

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Alev ÇAKIR

**ATIK SULARDAN NİTROBENZEN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASINDA
UZUN HAVALANDIRMALI VE KESİKLİ AKTİF ÇAMUR
SİSTEMLERİNİN KULLANILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA,2010

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIK SULARDAN NİTROBENZEN GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASINDA UZUN HAVALANDIRMALI VE KESİKLİ
AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNİN KULLANILMASI**

Alev ÇAKIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 20/09/2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu
İle Kabul Edilmiştir.

İmza:.....

İmza:.....

İmza:.....

Doç. Dr. Olcayto KESKİNKAN

Doç. Dr. Fatma ÇEVİK

Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

DANIŞMAN

ÜYE

ÜYE

Bu tez Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL

Enstitü Müdürü

**Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırmalar Projeler Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No:MMF2009YL18**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 Sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu'ndaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATIK SULARDAN NİTROBENZEN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASINDA UZUN HAVALANDIRMALI VE KESİKLİ AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNİN KULLANILMASI

Alev ÇAKIR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Olcayto KESKİNKAN

Yıl: 2010, Sayfa: 91

Jüri : Doç. Dr. Olcayto KESKİNKAN

Doç. Dr. Fatma ÇEVİK

Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Ekosistemler için büyük tehlike yaratan kirlilikler genellikle organik ve inorganik kökenli kimyasal maddeler içermektedir. Bunlar arasında, Nitroaromatik bileşikler, kirlilik yaratan organik madde bileşenlerinden oluşmuş olup yüksek toksisiteye sahiptirler ve mikroorganizmalar, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için toksik ya da mutajenik etki gösterebilmektedirler. Bu Nitroaromatik bileşiklerden biri de Nitrobenzen (NB)' dir. NB' in önemli bir kısmı (%95-98) anilin sentezinde, bir kısmı ise kauçuk, sabun, pestisit, ayakkabı cilası, boya, boya çözücüler ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, sürekli akışlı uzun havalandırmalı ve kesikli aktif çamur sistemleri kullanılarak NB' nin arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma sabit laboratuvar koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, kurulan sisteme çeşitli NB konsantrasyonları içeren sentetik atıksuların girişi sağlanmıştır. Sentetik atık suyun NB konsantrasyonları 1-800 mg/L arasında değiştirilmiş ve hidrolik bekleme süresi sabit 24 saat olarak uygulanmıştır. Çalışmanın başlangıcında giriş suyu KOİ' si 380 ± 20 mg/ L KOİ ye eşittir. Giriş atık suyunun KOİ konsantrasyonları NB eklenmesiyle artmıştır. NB giderim oranları %85-92 arasında bulunmuştur. Bu çalışmanın amacı, uzun havalandırmalı aktif çamur sistemlerinde NB giderim kapasitesinin araştırılmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Aktif çamur, Nitrobenzen, Uzun havalandırma, Kesikli reaktör, Nitroaromatik bileşikler, Sürekli akışlı reaktör

ABSTRACT

MSc THESIS

THE USE OF BATCH AND EXTENDED AERATION ACTIVATED SLUDGE SYSTEM FOR THE INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF NITROBENZENE FROM WASTEWATERS
--

Alev ÇAKIR

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
DEPARTMENT OF ENVIROMENTAL ENGINEERING
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

Supervisor : Assoc. Prof. Olcayto KESKİNKAN

Year: 2010, Pages: 91

Jury : Assoc. Prof. Olcayto KESKİNKAN

Assoc. Prof. Fatma ÇEVİK

Assoc. Prof. Mesut BAŞIBÜYÜK

The pollutants that creating great danger to ecosystems have generally organic and inorganic components. Among these materials, Nitroaromatic components forming pollution from organic matter compounds have high toxicity and microorganisms, plants, animals and people are able to show toxic or mutagenic effects. Nitrobenzene (NB) is one of these Nitroaromatic compounds. An important part (95-98%) of NB are used in the synthesis of aniline, a portion of the rubber, soap, pesticides, shoe polish, paint, paint solvents and the pharmaceutical industry. In this study, treatability of NB was investigated using a continuous flow extended aeration and batch activated sludge system. The study was performed under laboratory constant conditions. In the study, synthetic wastewaters that contain various nitrobenzene concentrations were subjected to the system. NB concentrations of synthetic wastewater were between 1-800 mg/L and hydraulic retention time was used as 24 hours. Influent COD concentrations were 380 ± 20 mg/ L at the start of the study. COD concentrations of influent wastewater increased with the addition of NB. Removal rates were between 85-92%. The aim of this study is demonstrate the NB removal capability of the extended aeration activated sludge system.

Key Words: Activated sludge, Nitrobenzene, Batch reactor, Nitroaromatic compounds, Continuous flow reactor.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca beni her türlü tecrübesiyle aydınlatan ve destekleyen, yardımlarını bir an bile esirgemeyen bölüm başkanımız ve hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet YÜCEER' e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince, tez konumun belirlenmesi ve tez çalışmam sırasında beni destekleyen, görüş ve önerileriyle bana yardımcı olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Olcayto KESKİNKAN' na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel çalışması aşamasında, her türlü yardımlarıyla yanımda olan Arş. Gör. Ayşe ERKUŞ' a ve Arş. Gör. Behzat BALCI' ya, ayrıca kimya laboratuvarındaki deneysel çalışmalarım sırasında fikirleri, bilgi ve tecrübeleriyle yardımını benden esirgemeyen hocam Sayın Öğr. Gör. Dr. Turan YILMAZ' a teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yanımda olan ve deneysel çalışmalarım süresince yardımlarını bir an bile esirgemeyen sevgili yüksek lisans arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bana maddi destek veren Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: MMF2009YL18) teşekkür ederim.

Hayatım ve eğitimim boyunca maddi ve manevi her yönüyle yanımda olan ve beni destekleyen babam Fikri ÇAKIR'a, annem Ayşegül ÇAKIR'a, ablam Fadime ÇAKIR ve kardeşim Halil ÇAKIR'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Nitroaromatik bileşikler.....	2
1.1.1. Nitroaromatik Bileşiklerin Biyolojik Parçalanabilirliği	5
1.2. Nitrobenzen (NB)	6
1.2.2. Nitrobenzen Üretimi ve Kullanım Alanları	7
1.2.3. Nitrobenzenin Çevreye Olan Etkileri	11
1.2.3.1 Mikroorganizmalar Üzerine Etkisi.....	13
1.2.3.2 Sucul Organizmalar Üzerine Etkisi.....	14
1.2.3.3 Karasal Organizmalar Üzerine Etkisi	15
1.2.3.4. Nitrobenzenin İnsanlar Üzerine Etkileri	16
1.2.4. Nitrobenzen (NB)' in Biyolojik Parçalanabilirliği	17
1.3. Aerobik Biyolojik Arıtma	18
1.3.1. Aktif Çamur Yöntemi	19
1.3.1.1. Klasik Aktif Çamur Sistemi	20
1.3.1.2. Kontakt (Temas) - Stabilizasyon Aktif Çamur Süreci	20
1.3.1.3. Modifiye Havalandırmalı Aktif Çamur Süreci	20
1.3.1.4. Yüksek Hızlı Aktif Çamur Süreci	21
1.3.1.5. Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Süreci.....	21

1.3.1. 6. Kesikli Aktif Çamur Süreci.....	22
1.4.2. İki Film Teorisi	25
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	29
3. MATERYAL VE METOD	33
3.1. Materyal.....	33
3.1.1. Uzun Havalandırılmalı Aktif Çamur Sistemi	33
3.1.4. Nitrobenzen (NB)	37
3.2. Metod.....	38
3.2.1. Aktif Çamur Özellikleri.....	38
3.2.2. Nitrobenzen Çözeltisi	39
3.2.3. Nitrobenzen Ölçümleri	39
3.2.4. Uzun Havalandırılmalı Aktif Çamur Reaktörü Çalışma Prensibi.....	40
3.2.5. Kesikli Aktif Çamur Reaktörü Çalışma Prensibi.....	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	43
4.1. Aktif Çamur Özellikleri.....	43
4.2. Nitrobenzenli (NB) Atıksu ile İlgili Ön Çalışmalar	44
4.2.1. Nitrobenzenin KOİ Konsantrasyonu	44
4.3. Uzun Havalandırılmalı Aktif Çamur Sistemi Bulguları	45
4.3.1. Sabit Substrat Konsantrasyonuna Bağlı Artan NB Konsantrasyonu Çalışma Verileri.....	46
4.3.1.1. pH Değişim Verileri.....	46
4.3.1.2. ORP Değişim Verileri	47
4.3.1.3. Çamur Hacim İndeksi (ÇHİ) Değişim Verileri.....	48
4.3.1.4. Askıda Katı Madde (AKM) Değişim Verileri	49
4.3.1.5. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Değişim Verileri	51
4.3.2. Azalan Substrat Konsantrasyonuna Bağlı Artan NB Konsantrasyonu Çalışma Verileri.....	55

4.2.2.1. Azalan Substrat Konsantrasyonunda pH Değişim Verileri.....	55
4.3.2.2. Azalan Substrat Konsantrasyonunda ORP Değişim Verileri.....	56
4.3.2.3. Azalan Substrat Konsantrasyonunda Çamur Hacim İndeksi (ÇHİ) Değişim Verileri	57
4.3.2.4. Azalan Substrat Konsantrasyonunda Askıda Katı Madde (AKM) Değişim Verileri	58
4.3.2.5. Azalan Substrat Konsantrasyonunda Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Değişim Verileri	59
4.4. Kesikli Aktif Çamur Sistemi Araştırma Bulguları	63
4.4.1. Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Artan NB Konsantrasyonuna Bağlı Olarak pH Değişiminin İzlenmesi	64
4.4.2. Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Artan NB Konsantrasyonuna Bağlı Olarak ORP Değişiminin İzlenmesi	65
4.4.3. Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Artan NB Konsantrasyonuna Bağlı Olarak ÇHİ Değişiminin İzlenmesi	66
4.4.4. Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Artan NB Konsantrasyonuna Bağlı Olarak AKM Değişiminin İzlenmesi.....	67
4.4.5. Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Artan NB Konsantrasyonuna Bağlı Olarak KOİ Değişiminin İzlenmesi.....	68
4.5. Nitrobenzen Uçuculuk Çalışması	70
4.5.1. Nitrobenzen Uçuculuk Kinetik Çalışması.....	71
4.6. Giriş ve Çıkış Atıksuyunda NB Ölçümleri.....	77
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1. 1.Nitroaromatik bileşiklerin toksisite limitleri.....	4
Çizelge 1. 2.Nitrobenzenin fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Çizelge 1. 3.Batı Avrupa’ da Nitrobenzen Kullanımı.....	10
Çizelge 1. 4. Endüstrilerin çıkış sularındaki NB konsantrasyonları	11
Çizelge 1. 5.Havada Nitrobenzen Ölçüm Değerleri.....	12
Çizelge 1. 6.Nitrobenzenin Mikroalgler üzerine toksisitesi.....	14
Çizelge 1. 7. Nitrobenzen alımından sonra insan zehirlenmesi vakaları	17
Çizelge 1. 8. Tek kademeli aktif çamur süreçlerinin tasarım kriterleri.....	21
Çizelge 3. 1.Sentetik atıksı bileşimi	36
Çizelge 3. 2.Sentetik atık suyun bileşimi Modifiye	37
Çizelge 3. 3.Nitrobenzen kimyasal veriler	37
Çizelge 3. 4. Aktif çamur özelliklerini belirlemede yapılan analizler	38
Çizelge 3. 5. HPLC cihazında Nitrobenzen ölçümü için kullanılan metod	40
Çizelge 4. 1. Aktif çamur özelliklerini belirten bazı parametreler.....	43
Çizelge 4. 2. 100 mg/L NB Uçuculuk Deneyi Kinetik Çalışması	72
Çizelge 4. 3. 200 mg/L NB Uçuculuk Deneyi Kinetik Çalışması	73
Çizelge 4. 4. 400 mg/L NB Uçuculuk Deneyi Kinetik Çalışması	74
Çizelge 4. 5. 600 mg/L NB Uçuculuk Deneyi Kinetik Çalışması	74
Çizelge 4. 6. 800 mg/L NB Uçuculuk Deneyi Kinetik Çalışması	75
Çizelge 4. 7. Kinetik çalışması KLa değerleri	76
Çizelge 4. 8. Kinetik çalışması denklem ve KLa değerleri.....	76
Çizelge 4. 9. Aktif çamur sisteminde 24 sa. sonunda NB kons. uçuculukla meydana gelen değişim	77
Çizelge 4. 10. HPLC ile giriş ve çıkış atık suda NB ölçümleri.....	78
Çizelge 4. 11. Atık suda NB uçuculuk çalışması verileri	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1. 1. Nitrobenzenin kimyasal yapısı.....	6
Şekil 1. 2. Sürekli Proseslerde Nitrobenzen Üretimi	8
Şekil 1. 3. 2006 yılı Dünya Nitrobenzen Tüketim oranı	9
Şekil 1. 4. Aktif çamur sisteminin şematik gösterimi	19
Şekil 1. 5. (a) Kesikli boşaltma yapılan uzun havalandırma (IDEA) ve (b) ardışık kesikli reaktör (AKR) prosesleri için işletme döngüleri.....	22
Şekil 1. 6. Gaz-Sıvı Transferi Akım Şeması (adsorbsiyon).....	26
Şekil 1. 7. Nonlineer ve Lineer çözüm grafik örneği	28
Şekil 3. 1. Uzun havalandırmalı aktif çamur reaktörü	33
Şekil 3. 2. Sürekli karıştırmalı tank reaktör besleme ve havalandırma.....	34
Şekil 3. 3. Aktif çamur reaktörü havalandırma ve karıştırma	35
Şekil 3. 4. Kesikli aktif çamur reaktörü şematik gösterim.....	35
Şekil 4. 1. Nitrobenzenin dikromat ile oksidasyonunda ortaya çıkan KOİ değişimi .	44
Şekil 4. 2. NB nin zamana bağlı KOİ konsantrasyonunda meydana gelen değişim ..	45
Şekil 4. 3. pH değerleri değişimi.....	46
Şekil 4. 4. NB konsantrasyonuna bağlı ORP değişimi	47
Şekil 4. 5. NB konsantrasyonuna bağlı ÇHİ değişimi	48
Şekil 4. 6. Nitrobenzen konsantrasyonuna bağlı AKM değişimi.....	49
Şekil 4. 7. NB konsantrasyon artışına bağlı aktif çamur mikrobiyolojisi	51
Şekil 4. 8. NB konsantrasyonuna bağlı giriş KOİ değişimi	52
Şekil 4. 9. NB konsantrasyon artışına bağlı Giriş ve Çıkış atıksuyu KOİ değişimi ..	53
Şekil 4. 10. NB konsantrasyonuna bağlı çıkış KOİ konsantrasyonu	54
Şekil 4. 11. NB konsantrasyon artışına bağlı KOİ giderim verimi değişimi	55
Şekil 4. 12. Azalan substrat konsantrasyonun da pH değişimi	56
Şekil 4. 13. Azalan substrat konsantrasyonun da ORP değişimi	57
Şekil 4. 14. Azalan substrat konsantrasyonunda ÇHİ değişimi	57
Şekil 4. 15. Azalan substrat konsantrasyonunda AKM değişimi.....	59
Şekil 4. 16. Azalan substrat konsantrasyonunda giriş atıksuyu KOİ değişimi	60
Şekil 4. 17. Azalan substrat konsantrasyonunda çıkış atıksuyu KOİ değişimi.....	61

Şekil 4. 18. Azalan substrat konsantrasyonunda NB li giriş ve çıkış atıksuyu KOİ değişimi.....	61
Şekil 4. 19. Azalan substrat konsantrasyonun da KOİ giderim verimi.....	62
Şekil 4. 20. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı pH değişimi	64
Şekil 4. 21. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı ORP değişimi	65
Şekil 4. 22. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı ÇHI değişimi	66
Şekil 4.23. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı AKM değişimi	67
Şekil 4. 24. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı NB li giriş atıksuyu KOİ değişimi	68
Şekil 4. 25. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı NB li çıkış atıksuyu KOİ değişimi	69
Şekil 4. 26. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı giriş-çıkış atıksuyu KOİ giderim verimi	70
Şekil 4. 27. Nitrobenzen uçuculuk verileri.....	71
Şekil 4. 28. 100 mg/L kinetik çalışması.....	73
Şekil 4. 29. 200 mg/L kinetik çalışması.....	73
Şekil 4. 30. 400 mg/L kinetik çalışması.....	74
Şekil 4. 31. 600 mg/L kinetik çalışması.....	75
Şekil 4. 32. 800 mg/L kinetik çalışması.....	75
Şekil 4. 33. NB li giriş atıksuyu HPLC ölçüm pik değeri.....	79
Şekil 4. 34. NB li giriş atıksuyu HPLC ölçümü pik değeri.....	79

SİMGELER VE KISALTMALAR

KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
AKM	: Askıda Katı Madde
MLSS	: Karışık sıvıda katı madde
ÇHİ (SVI)	: Çamur hacim indeksi
ORP	: Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli
UOB	: Uçucu Organik Bileşik
ÇO	: Çözünmüş Oksijen
KAS	: Katı Alıkonma Süresi
HBS	: Hidrolik Bekleme Süresi
SKTR	: Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör
AHYR	: Anaerobik Hareketli Yatak Reaktör
APR	: Anaerobik Perdeli Reaktör
EPA	: Çevre Koruma Kurumu
OECD	: Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü
NB	: Nitrobenzen
NF	: Nitrofenol
TNT	: Trinitrotoluen
C ₅ H ₇ NO ₂	: Organizma Hücresi Bileşimi
COHNS	: Organik Maddenin Kimyasal Formülü
C ₆ H ₅ NO ₂	: Nitrobenzen
C ₆ H ₆	: Benzen
HNO ₃	: Nitrik Asit
Ag ₂ SO ₄	: Gümüş Sülfat
NO ₂	: Nitrit
pH	: Hidrojen İyonunun (-) Logaritması
°C	: Santigrat Derece
Fe	: Demir
Ca	: Kalsiyum
Na	: Sodyum
K	: Potasyum
Mg	: Magnezyum

Mn	: Mangan
O ₂	: Oksijen
P	: Fosfor
N	: Azot
O	: Oksijen
H	: Hidrojen
C	: Karbon
S	: Kükürt
H	: Hidrojen
Hg	: Cıva
K ₂ Cr ₂ O ₇	: Potasyum Dikromat
H ₂ SO ₄	: Sülfürük Asit
H ₂ O	: Su
CO ₂	: Karbondioksit
NH ₃	: Amonyak
sa	: Saat

1. GİRİŞ

Çevre kirlenmesi endüstriyel gelişme ile birlikte gün geçtikçe artmaktadır. Gelişen teknoloji ile beraber hayat standartlarının artması, atık sularda bulunan ve alıcı ortamı tehdit eden kimyasal maddelerin miktarını da önemli ölçüde arttırmıştır. Alıcı ortama ve canlılara zararlı olabilecek maddelerin çeşitliliğinin artması, arıtma teknolojilerinin ve deşarj standartlarının geliştirilmesini ön plana çıkarmıştır. Bu gelişmeler, atıksular da bulunan ve çok az miktarı dahi çevreyi ve canlıları etkileyen zararlı maddelerin araştırılmasını sağlamış ve gerekli arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi için bu maddelerin aktif çamur içerisindeki davranışları incelenmiştir.

Tabiatta kendi kendine temizlenme olaylarında biyolojik indirgenme önemli bir yer tutmaktadır. Biyolojik tasfiye metotlarından aktif çamur metodu, biyokimyasal olaylar sonunda kirliliğe sebep olan maddelerin dönüşümünü sağlamakta ve bu sayede iyi bir arıtım gerçekleştirilebilmektedir. Biyolojik arıtmada arıtım işlemine katılan mikroorganizmalar doğal atıkları indirgeme özelliklerine sahiptirler; ortamdaki karbonhidrat, protein ve yağ gibi maddeleri kullanarak besin ve enerji ihtiyaçlarını karşılayabilmektedirler. Son yıllarda hızlı endüstrileşmenin sonunda sularda doğal ürünlerden farklı olarak, toksik kirlilik yaratan birçok maddenin de bulunduğu bilinmektedir. Canlı sağlığı için büyük bir tehlike içeren kirlilikler genellikle anorganik ve organik kökenli kimyasal maddeler tarafından oluşturulmaktadır. Kirlilik oluşturan organik maddelerden biri de Nitroaromatik bileşikleridir. Nitroaromatik bileşikler, çoğunlukla pestisit ve patlayıcı maddelerin kullanımıyla doğaya geçerler. Doğadaki bu bileşiklerin önemli bir kaynağını da ilaç, parfüm ve boya üretiminde oluşan ara ürün ve organik Nitroaromatik solventlerin çevreye atılması oluşturur. Bu maddeler, insan ve birçok canlının sağlığı için büyük bir risk oluşturmaktadırlar.

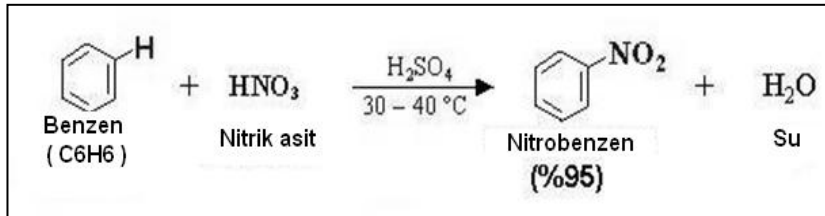
Bu maddelerden biri de anilin sentezinde başlangıç maddesi olarak, boya ve patlayıcı üretimi ile kimyasal ve plastik üretiminde yaygın şekilde kullanılan ve nitroaromatik bir bileşik olan Nitrobenzendir. Nitrobenzen oldukça toksik bir maddedir ve bu nedenle EPA tarafından öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır (EPA, 1994). Endüstriyel atıksu içerisinde bulunan Nitrobenzenin

biyolojik arıtma sistemlerinde aktif çamurdaki mikroorganizmaların büyümesini engelleyebildiği bildirilmiştir (Oh ve Bartha, 1997). Mikroorganizmalar bu maddelerin bir kısmını kullanabildikleri halde bir kısmını hiç kullanamamaktadırlar. Bütün bunlara rağmen endüstriyel atıksuların arıtılmasında aktif çamur yöntemi başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Endüstriyel atıksuların biyolojik olarak arıtılma imkânları, özellikle yerleşim bölgelerinin kanalizasyonuna karışması halinde çok önemlidir. Aktif çamur metoduyla arıtımında ise, bu suların mikroorganizmalar üzerinde yapacağı etkiler ve mikroorganizmaların adaptasyonu dikkate alınmalıdır.

Yapılan bu çalışmada, atıksularda çok az miktarı dahi önemli ölçüde kirliliği neden olan toksik ve insanlar, hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmalar için zararlı organik maddelerden Nitrobenzenin aerobik arıtma sistemlerinden aktif çamur sistemi kullanılarak arıtılabilirliği incelenmiştir.

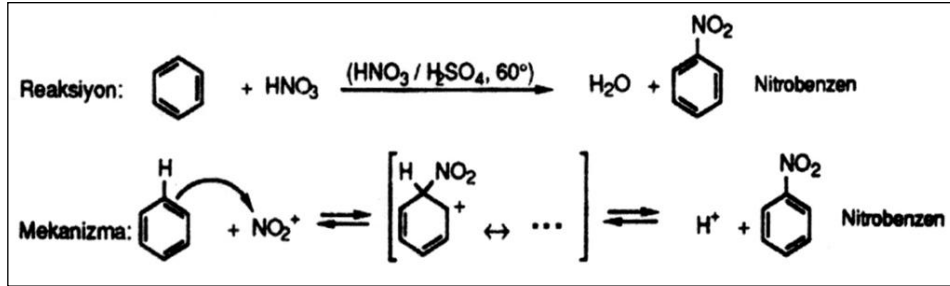
1.1. Nitroaromatik bileşikler

Nitroaromatik bileşikler; benzen ve türevlerinin sülfürik asit katalizörlüğünde nitrik asit ile tepkimesinden oluşan aromatik bileşiklerdir.



Nitroaromatik bileşikler, yani nitroarenler “ -NO₂ ” nitro grubunun doğrudan aromatik halkaya bağlı olduğu bileşiklerdir. Bunlar, endüstride önemli olan ve genellikle değişik oranlı “nitrik asit + sülfürik asit” karışımıyla gerçekleştirilen “doğrudan nitrolama” reaksiyonlarıyla elde edilirler. Nitroarenlerin dolaylı elde ediliş yolları da vardır, ancak bunlar çok sınırlıdır.

Aromatik nitrolama reaksiyonunun mekanizmasında nitronyum katyonu elektrofil olarak etkir. Nitronyum katyonu “ NO₂ + ” nitrolama reaksiyonunun temel ögesidir (FKP, 2004). Buna göre benzenin nitrolanma reaksiyonu Şekil 1.2’ de gösterilmektedir:



Nitroaromatik bileşikler, başlıca patlayıcı endüstrisinde, pestisid, boya ve birçok kimyasal madde sentezinde ara ürün olarak, poliüretan ve kauçuk üretiminin ise başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Aromatik nitro bileşikler genellikle endüstriyel prosesler de kullanılmakta ve her çeşit suda özellikle yüzey sularında ve endüstriyel atıksularda kirletici madde olarak bulunabilmektedirler. Yapılan birçok çalışmada bu maddelerin yer altı ve yüzey sularında bulunduğu görülmüştür (Howard, 1989). Nitroaromatik bileşiklerin yüzeysel suları kirletmesinin başlıca nedeni endüstriyel atık kalıntılarıdır. Nadiren doğal olarak bulunan organik nitroaromatik bileşikler son zamanlarda sucul ve karasal sistemler ile atmosferde insan aktiviteleri sonucu bulunmaktadırlar (Bosma ve ark., 2001).

Aromatik nitrobileşikleri, nitro grubunun elektron ($\bar{e}$) çekici özelliğinden dolayı kimyasal oksidasyon, hidroliz ve biyolojik olarak parçalanmaya karşı direnç gösteren ve biyolojik parçalanma olsa dahi oluşan ürünleri daha toksik olan bileşiklerdir. Nitroaromatik bileşiklerin endüstrilerde üretilmesi, test edilmesi ve kullanılması bu bileşiklerin, çözünürlüklerinin de fazla olması ile çevreye yayılarak suya karışmasına neden olmaktadır (Gizir, 2006). Nitroaromatik bileşikler yüksek toksisiteye sahiptirler ve mikroorganizmalar, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için toksik ya da mutajenik etki gösterebilmektedirler. Ayrıca bu maddeler insanlar üzerinde ciddi sağlık problemlerine neden olabilmektedirler. Bu problemler arasında; kan bozukluğu (methemoglobinemi), gözlerde ve deride tahriş, merkezi sinir sistemi bozukluğu sayılabilir (EHC, 2003).

Çizelge 1. 1.Nitroaromatik bileşiklerin toksisite limitleri (Gizir, 2006)

Bazı nitrobileşiklerin toksisite limitleri (EPA www.epa.gov)	
Madde	Toksik Limit (LD ₅₀)
Azobenzen	50 mg/kg
Nitrobenzen	200 mg/kg
Anilin	250 mg/kg
Amonyak	350 mg/kg
4-nitrofenol	20 mg/kg
Fenol	23,5 mg/kg
2,4-Dinitrotoluen	268 mg/kg

Üretimi en çok yapılan nitroaromatik bileşiklerden olan TNT (Trinitrotoluen 2,4,6)’ nin insanlarda anemiye neden olduğu görülmüştür (Bosma ve ark., 2001). TNT (patlayıcı) üretimi sırasında doğal ortama verilen atık su içerisinde 40 farklı nitroaromatik bileşik bulunmaktadır. Bu bileşikler ve diğer rekalsitranların toksisitesi doğal biyolojik arıtmada problemlere neden olabilmektedir (Razo-Flores ve ark, 1997).

Bazı nitroaromatik bileşiklerin rekalsitran olması, nitro grubundaki aromatik halkanın elektron (ē) yoğunluğunun azalmasına neden olur, buna “elektron geri çekilme etkisi” denilmektedir. Bunun sonucunda elektrofilik girişim engellenmiş olmaktadır. Bu özellik genellikle aromatik halka üzerindeki yüksek numaralı nitro gruplarında tanımlanmaktadır ve mikrobiyal saldırılara karşı aromatik halkaların yüksek kararlılık göstermesini sağlamaktadır (Spain, 1995). Rekalsitranlara rağmen mikroorganizmaların enzimatik mekanizmaları nitrobileşikleri parçalamada gelişmiştir.

1.1.1. Nitroaromatik Bileşiklerin Biyolojik Parçalanabilirliği

Nitroarenler ve diğer metabolitlerin toksisiteleri ile ilgili farklı sistemlerde birçok çalışma yapılmıştır. Nitro grup ve amino grubun her ikisinin de biyolojik sistemlerde oldukça kararlı olduğu görülmüştür. Her iki grup birbirine dönüştürülebilir ancak nitroso ve hidroksilamin türevlerinin yerini tutan ara ürünleri içerir ki bu ürünler temel moleküllerden daha toksiktir (Fu, 1990). Halen en bilinen çevre sorunu, patlayıcılar tarafından yaygın şekilde kirlenmiş toprakta bulunan nitroaromatik bileşiklerin neden olduğu kirliliktir. Bazı problemlerin önceden aşılması nitroaromatik bileşiklerin etkili bir şekilde parçalanabilmesini sağlayabilmektedir. Bu problemler arasında;

- Nitroaromatik bileşiklerin mikroorganizmalar için toksisitesi,
- Kirlenici maddenin çözünmemesi ya da emilmesinden kaynaklanan düşük biyoyararlanım,
- Karışık nitroaromatik kirlenici maddelerin komplikasyonlara neden olması,
- Mikrobiyal topluluklarda nitroaromatik bileşiklerin parçalanması için katabolik sistemin olmaması sayılabilmektedir.

Mantarlar ve anaerobik bakterilerin nonspesifik metabolizmalarının aksine, bazı aerobik bakteriler nitroaromatik bileşikleri büyüme maddesi olarak kullanabilmektedirler. Nitroaromatik maddelerin parçalanması ile genellikle karbon, nitrojen ve enerji elde etmektedirler. Bu nedenle, nitroaromatik bileşiklerin dönüştürülebilirliği çalışmalarında bakterilerle çalışmak anaerobikler ve mantarlara kıyasla daha kolay olmaktadır (Spain, 1995).

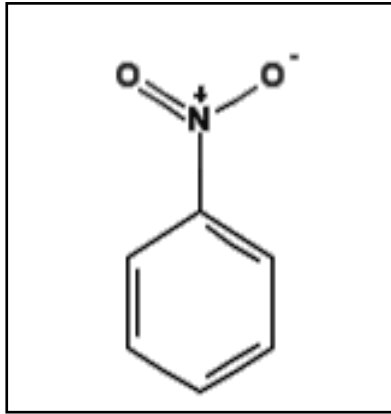
Birkaç yıl önce, bakterilerin nitro fenol ve nitro benzoatları parçalayabildiği açıklanmıştır ancak bu mekanizmaların nitro gruplarının metabolizması için kullanılmasının iyi olmadığı anlaşılmıştır. Son zamanlarda bakterilerin, polar ve nonpolar nitroaromatik bileşikleri büyük ölçüde parçalayabildikleri görülmüştür. Bu tür bakteriler nitro grupların dönüşümü ya da giderimi için farklı stratejiler kullanmaktadırlar (Spain, 1995). Bunlar;

- Monooksijenaz; nitro grubun nitrite (NO_2) katalizlenmesi,

- Dioksijenaz; nitro grubun nitrite indirgenmesinden sonra iki hidroksil grubun katalize eklenmesi,
- Nitro grubun; substrat olan hidroksilamine kısmen redüksiyonu, yeniden düzenlenme veya hidroliz reaksiyonlar ve amonyağın eliminasyonu için gerçekleşir.

1.2. Nitrobenzen (NB)

Benzen halkasındaki hidrojen atomlarından birinin yerine nitro grubunun geçmesiyle oluşan bileşik Nitrobenzen olarak adlandırılmaktadır. Bu bileşik saflık derecesine bağlı olarak açık veya koyu sarı renkte, acı badem kokusuna sahip ve yağlı bir sıvıdır. Nitrobenzenin şematik resmi Şekil 1.1 'de gösterilmektedir.



Şekil 1. 1. Nitrobenzenin kimyasal yapısı

1.2.1. Nitrobenzenin (NB) fiziksel ve kimyasal özellikleri

Nitrobenzen için havadaki dönüşüm faktörleri şunlardır (20°C de ve 101,3 kPa) ;

- 1 ppm = 5.12 mg/m³
- 1 mg/m³ = 0.195 ppm.

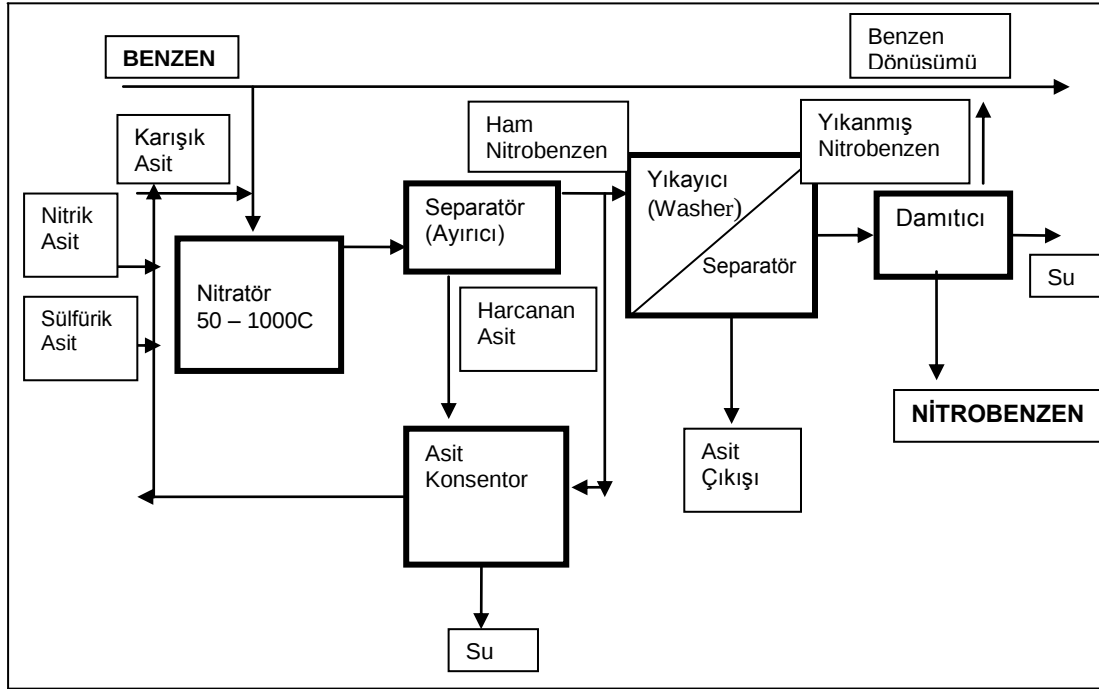
Çizelge 1. 2.Nitrobenzenin fiziksel ve kimyasal özellikleri (EPA, 2009)

Özellikler	Nitrobenzen
Kimyasal adı	Nitrobenzen
Kimyasal formül	C ₆ H ₅ NO ₂
Fiziksel görünüş	Sıvı
Moleküler ağırlık	123.11
Kaynama noktası	210.8 °C
Erime (Çözülme) noktası	5.7 °C
Yoğunluk	1.2 g/mL (20°C)
Suda çözünürlük	1,900 mg/L (20°C)
Buhar basıncı	0.15 mm Hg 25°C de (20 Pa, 20°C)
Henry kanunu sabiti	$1.31 \times 10^{-5} \text{ atm-m}^3/\text{mol}$
Log K _{ow}	1.87
Log K _{oc}	1.56

1.2.2. Nitrobenzen Üretimi ve Kullanım Alanları

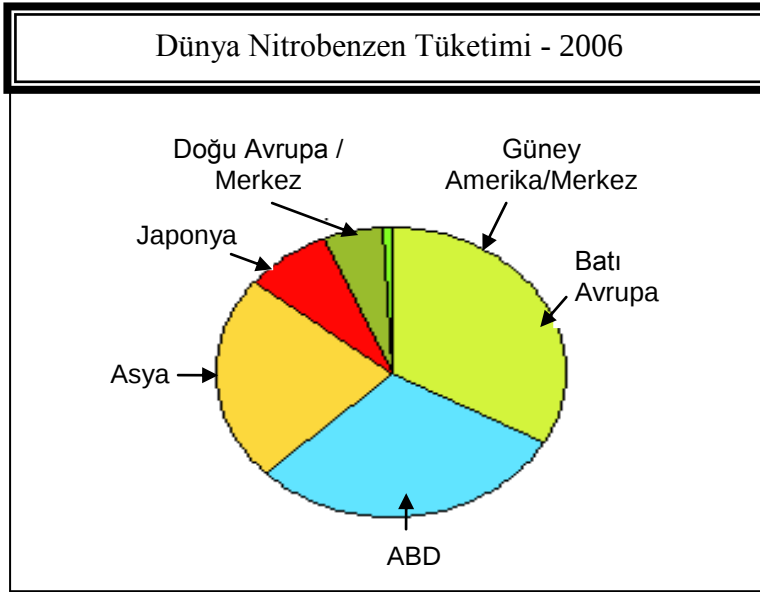
Nitrobenzenin ilk sentezi 1834 yılında E. Mitscherlich tarafından benzenin nitrik asit gazı ile işlenmesi yoluyla, ticari olarak ise ilk üretimi 1856 yılında İngiltere ‘ de yapılmıştır (Iglesias, 2002).

Nitrobenzen, nitrik asit ve benzenin doğrudan nitrasyonu, sülfürik asit katalizörlüğünde kurutma maddesi kullanılarak üretilmektedir (EPA, 2009). Bu üretim 3 aşamadan oluşmaktadır; doğrudan nitrasyon, kurutmalı nitrasyon ve adiyabatik nitrasyondur. İlk işlem, nitrik asit ve sülfürik asit kullanılarak benzenin doğrudan nitrasyonunu içermektedir. Sürekli proseslerde üretilen Nitrobenzenin üretim aşamaları Şekil 1.2’ de gösterilmektedir.



Şekil 1. 2. Sürekli Proseslerde Nitrobenzen Üretimi

Nitrobenzen sentetik bir bileşiktir ve doğal halde bulunmamaktadır (Kuşçu, 2007). Bu bileşiğin önemli bir kısmı (%95-98) anilin sentezinde, bir kısmı ise kauçuk, sabun, pestisit, ayakkabı cilası, boya, boya çözücüler ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca Nitrobenzen, petrol rafinasyonunda çözücü olarak, selüloz asetatlar ve eterlerin üretimi ile dinitrobenzen ve dikloranilinlerin üretiminde ve asetaminofen dahil diğer organik bileşiklerin sentezi için de kullanılmaktadır (EPA, 2009). Yapılan araştırmalar da 1994 yılı verilerine göre Dünya Nitrobenzen üretiminin yaklaşık olarak 2.133.800 ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu üretimin yaklaşık üçte biri ABD tarafından yapılmaktadır (EHC 230, 2003). ABD’de yapılan üretim miktarının anilin üretim kapasitesine bağlı olarak yıllar geçtikçe arttığı görülmüştür. Buna göre; 73 000 ton/yıl (1960), 249 000 ton/yıl (1970), 227 000 ton/yıl (1980), 435 000 ton/yıl (1986), 553 000 ton/yıl (1990) ve 740 000 ton/yıl (1994) olduğu belirtilmiştir (EPA, 2009).



Şekil 1. 3. 2006 yılı Dünya Nitrobenzen Tüketim oranı

Bunun yanı sıra AB’ de toplam 8 adet Nitrobenzen üretim ve işleme tesisi bulunmaktadır. Bu tesislerde gerçekleşen Nitrobenzen üretim miktarı 1.18×10^6 t/yıl’dır. Japonya, Hindistan ve İngiltere de nitrobenzen üretimi yapan ülkeler arasında yer almaktadırlar. Üretim kapasiteleri sırayla; 135 000 ton/yıl, 22 000 ton/yıl ve 155 600 ton/yıl’ dır (EHC, 2003). Üretilen Nitrobenzenin büyük bir kısmı anilin üretimi için, çok az bir miktarı da çeşitli kimyasallar ve ilaç üretimi için kullanılmaktadır (EU, 2005).

Nitrobenzen gelen olarak anilin ve diğer nitrobenzen ürünleri üretiminde, çeşitli plastik monomer ve polimerlerde (50%), kauçuk kimyasalları (27%) üretiminde, küçük bir oranda (% 5) hidrokinon sentezinde, boya ve ara ürünlerde (6%), ilaçlar (% 3), pestisitler ve diğer özel ürünlerde (% 9) farklı oranlarda kullanılmaktadır (ATSDR, 1990).

Çizelge 1. 3.Batı Avrupa’ da Nitrobenzen Kullanımı (BUA, 1994)

Kimyasal Üretimi	Batı Avrupa’ da Nitrobenzen Tüketimi (ton /yıl)
Anilin	380 000
m- Nitrobenzensülfonik asid	5000
m- Kloronitrobenzen	4300
Hidrazobenzen	1000
Dinitrobenzen	4000
Diğerleri (solventler, boyalar)	4000
Toplam	398 300

Geçmişte Nitrobenzen Almanya’ da daha çok Mirbanoil gibi parfümlü sabun üretiminde kullanılmıştır. Ancak 1980 yılından bu yana Almanya’da kozmetik ürünlerde Nitrobenzen kullanılması “Kozmetik Yönetmeliği” tarafından yasaklanmıştır (EU,2005).

Nitrobenzenin kullanılabilir olup olmadığı ya da Almanya dışındaki diğer AB ülkelerinde sabun üretiminde kullanılabilirliği hakkında hiçbir bilgi bulunmamaktadır.

İngiltere’ de endüstrilerden kaynaklanan Nitrobenzen, “Kirliliği Önleme ve Kontrol Yönetmeliği (PPC), 2000” ile kontrol altına alınmıştır.

Nitrobenzen HELCOM (Helsinki Commission -Baltic Marine Environment Protection Commission) tarafından “ potansiyel endişe verici maddeler” listesine alınmıştır ancak öncelikli acil eylem gerçekleştirilecek maddeler arasında bulunmamaktadır. Bu, öncelikli maddelerin daha iyi seçilebilmesi için 3. Ve 4. Kuzey Deniz Konferansı tarafından anlaşılarak Maddelerin Referans listelerine eklenmiştir. NB, endişe vermesi mümkün maddeler listesi olan OSPAR (Oslo and Paris Convention for the protection of the marine environment of the Northeast Atlantic)’ da bulunmamaktadır. NB, Çözücü Emisyonları Direktifi (Solvents Emissions Directive 1999/13/EC)’ ne göre Uçucu Organik Bileşiktir (EU, 2005).

1.2.3. Nitrobenzenin Çevreye Olan Etkileri

Nitrobenzen çevrede öncelikli olarak endüstriyel kullanımlar sonucu bulunmaktadır. Serbest bırakılmasındaki en büyük etken kendi üretimi ve anilin sentezinde birincil kimyasal olarak kullanılmasıdır (EPA, 1995). Çevre de oldukça toksik ve kalıcı bir madde olan Nitrobenzen, su ile karıştırıldığında çok kolay çözünbilmekte ve sudaki çözünürlüğü 1,9 g/L' dir (EPA, 2009). Bu nedenle üretimi yapılan ve kullanılan endüstrilerin çıkış sularında çok sık rastlanabilmektedir. Nitrobenzen içeren atıksular, evsel, endüstriyel ve zirai atıksular arasında en önemlilerindendir. Çünkü organik ve inorganik bileşiklerin her ikisini de içermektedirler. Nitrobenzen içeriği 2 mg/L' nin üzerin çıkan atıklar tehlikeli atık sınıfında yer almaktadırlar. Bu nedenle EPA' nın öncelikli kirleticiler listesinde, 129 kirleticiden biri olarak bulunmaktadır (Majumder ve Gupta, 2003).

Çizelge 1. 4. Endüstrilerin çıkış sularındaki NB konsantrasyonları (Howard,1989)

Endüstri	Ortalama Konsantrasyon (µg/L)
Petrol Rafinasyonu	7.7
Deri Tabaklama	3.7
Paslanmaz Metal	47.7
Organikler ve Plastikler	3876.7
Kağıt ve Kağıt Hamuru	124.3
Oto Yıkama	40.4
Pestisit Üretimi	16.3
Patlayıcılar	51.7
Organik Kimyasallar	43.7
İnorganik Kimyasallar	1995.3

Nitrobenzen aynı zamanda potansiyel atmosferik bir kirleticidir (Kuşçu, 2007). Havalandırmaya maruz kaldığında buharlaşabilir ve hava da diğer gazlarla indirgenebilmektedir (EPA, 1995). ABD, New Jersey de havada ki NB düzeyleri ile elde edilen bir dizi rapor bulunmaktadır. Bu raporlarda kentsel, kırsal ve atık bertaraf alanlarında geniş bir izleme yapılmıştır.

Bozzelli ve ark, (1980) tarafından yapılan ilk çalışmada, 1979 yılında toplanan yaklaşık 260 numunede Nitrobenzen miktarı $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,01 ppb) düzeyinden daha yüksek düzeyde saptanmamıştır. 1978 yılında sanayi alanlarında NB düzeyi $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,40 ppb) ve iki ayrı yerleşim alanında yapılan çalışmada ise $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,02 ppb) ve $0,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,09 ppb) dir. 1982 yılında yapılan çalışmada NB düzeyi yerleşim alanlarında yaklaşık olarak $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,03 ppb) ya da daha az iken, sanayi alanlarında $0,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,09 ppb) ya da daha fazla bulunmuştur (Bozzelli ve Kebbekus, 1982).

Çizelge 1. 5.Havada Nitrobenzen Ölçüm Değerleri

YER (Tesis)	Ortalama Düzey ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referans
Camden, USA, Temmuz-Ağustos 1981 (ortalama 24 sa)	0.96 (en yüksek 10,0)	EHC, 2003'e göre Hunt ve ark., 1986
Camden, USA, Ocak - Şubat 1982 (ortalama 24 sa)	0.050 (en yüksek 0,75)	EHC, 2003'e göre Hunt ve ark., 1986
Elizabeth, USA, Temmuz-Ağustos 1981 (ortalama 24 sa)	1.56 (en yüksek 24,1)	EHC, 2003'e göre Hunt ve ark., 1986
Elizabeth, USA, Ocak - Şubat 1982 (ortalama 24 sa)	0.050 (en yüksek 0,35)	EHC, 2003'e göre Hunt ve ark., 1986
Newark, USA, Temmuz-Ağustos 1981 (ortalama 24 sa)	2.1 (en yüksek 37,5)	EHC, 2003'e göre Hunt ve ark., 1986
New Jersey de 6 site de, USA (1-2 yıl için de her gün 6 örnek)	<0.050	EHC, 2003'e göre Bozzelli ve Kebbekus, 1982
Sanayi alanı, New Jersey, USA (241 örnek)	2.0	EHC, 2003'e göre Bozzelli ve Kebbekus, 1982
Yerleşim alanı, New Jersey, USA (49 örnek)	0.10	EHC, 2003'e göre Bozzelli ve Kebbekus, 1982
Yerleşim alanı, New Jersey, USA (40 örnek)	0.45	EHC, 2003'e göre Bozzelli ve Kebbekus, 1982

1.2.3.1 Mikroorganizmalar Üzerine Etkisi

- **Bakteriler;** Nitrobenzenin, *Vibrio fischeri* (geçmişte *Photobacterium phosphoreum*) ve *Pseudomonas putida* bakterilerine akut toksik etki gösterdiği bilinmektedir. *Vibrio fischeri* 5-30 dak. fazla maruz kaldığında toksisitesinde küçük de olsa bir değişim olduğu görülmüştür (EHC,2003).

Blum ve Speece (1991), yaptıkları çalışmada Nitrobenzenin bakteri popülasyonu üzerine etkisini çalışmışlardır. Nitrobenzen için, EC₅₀ 0,92 mg/L de amonyak tüketim inhibisyonu *Nitrosomonas* için ölçüt olarak kullanılmıştır. EC₅₀ 370 mg/L de oksijen alım inhibisyonu aerobik heterotroflar için ölçüt olarak kullanılmıştır.

Anaerobik toksisite testlerinde, EC₅₀ 13 mg/L de gaz üretim inhibisyonu metanojenler için ölçüt olarak belirlenmiştir. Yoshioka ve ark, (1986), OECD aktif çamur solunum testinde Nitrobenzen toksisitesi çalışmışlardır. EC₅₀ de 3sa test sonunda 110 mg/L olarak bulunmuştur.

Volskay ve Grady, (1988), yaptıkları çalışmada düşük hücre yoğunluğu ve substrat konsantrasyonları ile değiştirilmiş OECD aktif çamur solunum testi kullanılmıştır ve Nitrobenzen için EC₅₀ de 30 dak. test sonunda 320 mg/L olarak bulmuşlardır.

- **Protozoa;** Bringmann ve Kühn, (1980), yaptıkları çalışmada *Entosiphon sulcatum* türü protozoa kullanarak 72 sa. test süresinde 1,9 mg/L Nitrobenzeni toksisite eşik değeri (NOEC) olarak belirtmişlerdir.

Yoshioka ve ark, (1985), yaptıkları çalışmada bir tatlı su protozoası olan *Tetrahymena pyriformis* i Nitrobenzene maruz bırakmışlardır. Büyümeye dayalı yapılan 24 sa. EC₅₀ testinde 98 mg/L olarak belirlenmiştir. Schultz ve ark, (1989), aynı tür kullanarak yaptıkları çalışmada büyümeye dayalı 48 sa. EC₅₀ testinde 106 mg/L olarak belirlemişlerdir (EHC, 2003).

- **Mantarlar (Fungi);** Nitrobenzen toksisitesi çeşitli mantarlar üzerine çalışılmıştır. Nitrobenzenin *Myrothecium verrucaria* da 0,9 mg/L' de ve *Trichophyton mentagrophytes* de 0,5 mg/L 'de fungistatik (mantar üremesini durdurucu) etki gösterdiğini belirtilmiştir. Ancak, *Aspergillus niger*, *Aspergillus*

oryzae ve *Trichoderma viride* için 1 mg/L Nitrobenzen konsantrasyonuna kadar hiçbir fungistatik etkiye rastlanmamıştır (EHC, 2003).

1.2.3.2 Sucul Organizmalar Üzerine Etkisi

- **Algler;** Nitrobenzen toksisitesi tatlı su ve deniz mikroalgi üzerine çalışılmış ve Çizelge 1.6’da verilmiştir.

Çizelge 1. 6.Nitrobenzenin Mikroalgler üzerine toksisitesi

Alg	Etki	Maruz kalma Süresi (sa)	Test Türü	Konsantrasyon (mg/L)	Referans
Mavi-Yeşil <i>Microcystis aeruginosa</i>	Büyüme İnhibisyonu	192	LOEC	1.9	EHC,2003’e göre Bringmann & Kühn, (1978)
Yeşil <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Büyüme İnhibisyonu	72	EC ₅₀	28 (23–36)	EHC,2003’e göre Ramos ve ark, (1999)
	Büyüme İnhibisyonu	96	EC ₅₀	17.8	EHC,2003’e göre Deneer ve ark, (1989)
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	Büyüme İnhibisyonu	96	EC ₅₀	40	EHC,2003’e göre Bringmann & Kühn, (1959)
	Büyüme İnhibisyonu	192	LOEC	33	EHC,2003’e göre Bringmann ve Kühn, (1980)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	Büyüme İnhibisyonu	96	EC ₅₀	43	EHC,2003’e göre US EPA, (1980)

Tatlı su algleri için büyüme inhibisyonuna dayanarak EC₅₀ de 96 saatlik test sonunda 17,8 ile 43 mg/L değer aralığı verilmiştir. Sadece deniz algi (*Skeletonema*

costatum) Nitrobenzene daha duyarlı çalışılmıştır, EC₅₀ de 96 saatlik test sonunda 9,7 mg/L belirlenmiştir (EHC, 2003).

- **Omurgasızlar;** Suda yaşayan omurgasız canlılar için akut ve kronik Nitrobenzen toksisite testleri yapılmıştır. Tatlı su omurgasızları için, LC₅₀ 24 sa ve 48 sa test sürelerinde Nitrobenzen değerleri su piresi (*Daphnia magna*) için 24 mg/L, salyangoz (*Lymnaea stagnalis*) için ise 140 mg/L belirlenmiştir. Yassı solucanlar (*Dugeis japonica*) LC₅₀ de 168 sa test süresinde 2 mg/L Nitrobenzen değerinde daha duyarlıdır. Sadece deniz türleri testinde mysid shrimp (*Mysidopsis bahia*) LC₅₀ de 96 sa. test sonunda 6,7 mg/L Nitrobenzen değerinde tatlı su türlerine göre daha duyarlıdır (EHC, 2003).
- **Balıklar;** Nitrobenzen için 96 saatlik LC₅₀ değerleri medaka balığı (*Oryzias latipes*) için 24 mg/L guppy balığı (*Poecilia reticulata*) için 142 mg/L arasında değişmektedir.

Yoshioka ve ark, (1986), yaptıkları bir çalışmada medaka balığının LC₅₀ de 48 sa. test sonunda 1,8 mg/L ile özellikle duyarlı olduğunu belirtmişlerdir (EHC, 2003). Yapılan çalışmalarda farklı hassasiyetlerdeki balık türlerine Nitrobenzen' in kısa süreli testleri yapılmıştır. Bu test sonuçlarına göre, tatlı sularda akut toksisite testlerinde tür değerleri 20 mg/L (*Oryzias latipes*) ve 125 mg/L (*Oryzias latipes*) aralığında olduğu görülmüştür. Tatlı sularda yaşayan en hassas balık türü *Oryzias latipes* (Medaka balığı)' dır (EU, 2005).

Nitrobenzenin uzun süreli etkileri ile ilgili çok az miktarda çalışma vardır. Canton ve ark, (1985), yaptıkları çalışmada Nitrobenzen için LC₅₀ de akut 18 gün de medaka balığı (*Oryzias latipes*) için 24 mg/L olarak belirtilmiştir. NOEC de mortalite (ölüm oranı) ve davranışa bağlı olarak Nitrobenzen 7,6 mg/L olarak belirtilmiştir (EHC, 2003).

1.2.3.3 Karasal Organizmalar Üzerine Etkisi

- **Bitkiler;** Fletcher ve ark, (1990), Nitrobenzenin Soya (*Glycine max*) bitkisi üzerine toksisitesini çalışmışlardır. Çalışmada bitki kökleri, 0,02-100 µg/L ¹⁴C marka Nitrobenzen içeren hidrofonik çözelti içersine 72 saat süre ile maruz bırakılmışlar ve çözelti içersindeki kimyasal konsantrasyon izlenerek, fotosentez ve solunum

ölçümleri yapılmıştır. Çalışma sonunda kök gelişimi inhibe olmasına rağmen, Nitrobenzenin en yüksek konsantrasyonlarının dahi fotosentez ve solunum üzerine hiçbir etkisi olmamıştır.

- **Toprak solucanları;** Neuhauser ve ark, (1985;1986), çalışmalarında 48 saat temas süresinde, cam şişe içersinde filtre kâğıdı üzerinde organik bileşiklerin solucanlar üzerine toksik etkisini incelemişlerdir. Nitrobenzeni, toprak solucanları için aşırı toksik olarak sınıflandırılmıştır.

Tüm bu veriler Nitrobenzenin sucul yaşama ve mikroorganizmalar üzerine toksik olduğunu, bitkilerde birikme yapabileceğini ancak balıklarda birikmesinin beklenemeyeceğini göstermektedir.

1.2.3.4. Nitrobenzenin İnsanlar Üzerine Etkileri

Nitrobenzen çok toksik bir maddedir ve izin verilebilir maksimum konsantrasyonu 1 ppm ya da 5 mg/m³ (Iglesias, 2002'e göre, International Chemical Safety Cards) olarak belirtilmiştir. Nitrobenzen, deri ile temasında ve buharının solunması yoluyla kolaylıkla emilebilmektedir. Ortaya çıkabilecek birincil etkileri,

- Kandaki Hemoglobini, Methemoglobine dönüştürür; bu nedenle Hemoglobin oksijen taşıma döngüsünde ortadan kaldırılır. Kandaki Methemoglobin düzeyi %15 e ulaştığı zaman ise Siyanoz (Cyanosis) yani Mavihastalık görülmektedir,

- Deri ve gözlerde tahrişe neden olur,
- Merkezi sinir sistemini etkileyerek; baş ağrısı, yorgunluk, vertigo, kusma, genel halsizlik ve bazı durumlarda bilinç kaybı ve koma gibi durumlara neden olabilmektedir. Genellikle belirti ve semptomlardan önce 1-4 saatlik bir kuluçka devresi görülmektedir. Kronik maruziyet dalak ve karaciğer hasarı ile sarılık ve anemi yol açabilmektedir (Iglesias, 2002).

Abbinante ve ark, (1997), Venezuela' da 1993 yılı Nisan – Temmuz ayları arasında NB içeren acı badem yağı zehirlenmesi ile 9 vaka meydana geldiğini bildirmişlerdir. Etkilenen bireylerin bir kısmında görülen klinik belirtiler, kusma, baş dönmesi, Siyanoz (distal, oral veya genel), solunum depresyonu, kasılma ve genel halsizliktir. Biyokimyasal bulgular anemi, hemoliz ve yüksek oranda methemoglobin

içermektedir. Nükleer manyetik rezonans ve kızıl ötesi spektroskopi badem yağı örnekleri ve Nitrobenzen varlığını doğrulama analizlerinde kullanılmıştır (EPA, 2009).

Çizelge 1. 7. Nitrobenzen alımından sonra insan zehirlenmesi vakaları

Konu (Süre)	Madde, Doz	Belirtileri	Tedavi	Referans
Erkek (5 yıl)	Serigrafi malzeme, Bilinmeyen miktar	Methemoglobinemi, kardiyak arrest ve ölüm	Mide suyu, askorbik asit	EPA, 2009' a göre Gupta ve ark, (2000)
Kadın (2 yıl)	Bilinmeyen madde, Bilinmeyen miktar	Şok hali, Siyanoz, taşikardi, % 41 methemoglobinemi	Metilen mavisi	EPA, 2009' a göre Wentworth ve ark, (1999)
Kadın (24 yıl)	Nitrobenzen, Bilinmeyen miktar	Siyanoz, nefes darlığı, taşikardi	Metilen mavisi, askorbik asit, mide suyu	EPA, 2009' a göre Chongtham ve ark, (1999,1997)
9 vaka (yetişkinler ve çocuklar)	Acı badem yağı, bilinmeyen miktar	Kusma, baş dönmesi morarma, solunum depresyonu, methemoglobinemi	Belirsiz	EPA, 2009' a göre Abbinante ve ark, (1997)
Erkek (21 yıl)	Serigrafi vernik, 30-40 mL	Koma hali, koyu kahverengi kan	Mide suyu, Metilen mavisi, askorbik asit	EPA, 2009' a göre Kumar ve ark, (1990)

1.2.4. Nitrobenzen (NB)' in Biyolojik Parçalanabilirliği

Nitrobenzen mineralizasyonu için tanımlanan üç farklı mekanizma bulunmaktadır. İlk mekanizma, oksidatif yol ile *Comamonas* sp. tarafından kateşolün 2- hidroksimukonik semialdehide parçalanmasını içermektedir (He ve Spain, 1999;

Nishino ve Spain, 1995). İkinci mekanizma, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* ile indirgeyici yol olarak tanımlanmıştır (He ve Spain, 1999; Nishino ve Spain, 1993).

NB, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* tarafından piruvat ve asetaldehite parçalanması dışında, JS45 den 2-aminomukonik semialdehide, 2-aminophenol yoluyla parçalanmıştır. Üçüncü mekanizmanın ise anaerobik koşullarda olabildiği bildirilmiştir. NB, anaerobik ya da asidojenik reaktörlerde aniline indirgenmektedir (Aziz ve ark, 1994; Zhao ve Ward, 1999).

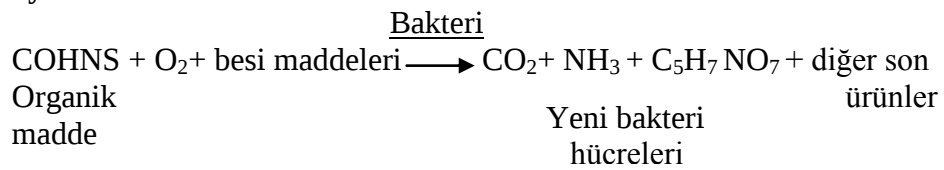
Aziz ve ark, (1994), yaptıkları çalışmada nitrobenzen biyolojik parçalanabilirliğini sıralı asidojenic - aerobik süreci kullanarak incelemişlerdir. NB parçalanması sonucunda, asidojenik süreçte 1mol Nitrobenzenin 1mol aniline indirgendiği görülmüştür. Anilin, aerobik süreçte de hızla parçalanabilmektedir.

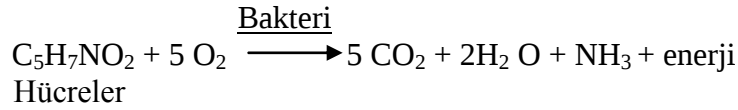
Peres ve ark, (1998), çalışmalarında tek bir reaktörde NB' in aniline biyolojik olarak parçalanabilirliğini araştırmışlardır. İlk aşamada, indirgeyiciler tarafından NB' in aniline indirgenmesi ile mikrobiyal popülasyonun davranışı ve ikinci aşama olan oksidatif adımda ise anilinin kateşol ve 2- hidroksimukonik semialdehide mineralize olduğu gösterilmiştir.

1.3. Aerobik Biyolojik Arıtma

Aerobik arıtma bir biyolojik arıtma yöntemidir. Bütün aerobik arıtma proseslerinde organik atıklar sentez veya oksidasyon yolu ile yok olmaktadır. Diğer bir anlamda, organik maddelerin bir kısmı yeni hücrelere dönüşürken geri kalan kısım gerekli enerjiyi üretmek amacıyla oksidasyona maruz kalırlar. Organik maddeler yok olmaya başladığı anda biyolojik hücrelerin bir kısmı gerekli enerjiyi sağlamak amacıyla içsel solunum gerçekleştirmektedirler. Mekanizmadaki bu değişim aşağıdaki reaksiyonla ifade edilmektedir (Tchobanoglous ve Burton 1991);

Oksidasyon ve sentez:



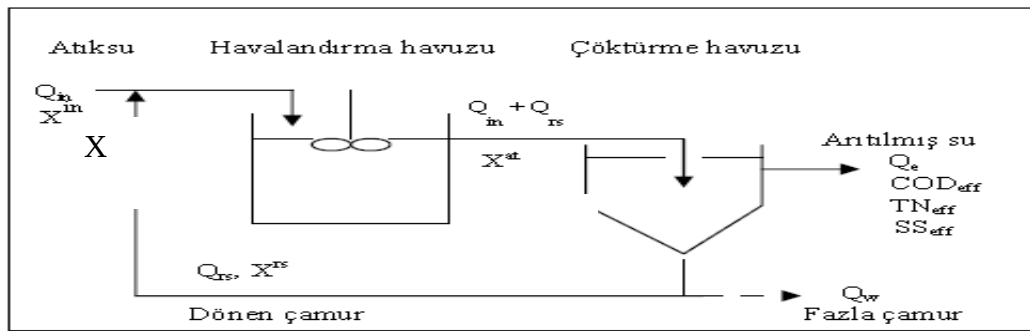
İçsel soluma:

Aerobik biyolojik arıtma yöntemleri genelde iki büyük sınıfa ayrılmaktadırlar. Bunlar; a) Arıtmayı yapan bakterilerin sabit bir membran oluşturan sistemler: Damlatmalı filtreler ve biyodiskler,

b) Arıtmayı yapan bakterilerin askıda bulunan sistemleri: Aktif çamur yöntemi.

1.3.1. Aktif Çamur Yöntemi

Organik ve inorganik maddeler içeren atıksu ile hem canlı hem de ölü mikroorganizmaların karışımı “aktif çamur” olarak adlandırılmaktadır. Aktif çamur süreci, mikroorganizmaların organik maddeyi oksijen kullanarak ayrıştırmaları esasından yararlanılarak geliştirilen bir aerobik biyolojik arıtma sistemidir. Bu yöntemde amaç atıksu içerisinde bulunan kirletici maddelerin mikroorganizmalar yardımıyla aktif çamur (mikroorganizma kütlesi) olarak ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bu yöntemle çeşitli mikroorganizmaların, özellikle bakterilerin kullanımı ile karbonlu bileşiklerin giderilmesi, çöktürülemeyen katı parçacıkların birleşerek çökmesinin sağlanması ve organik maddenin kararlılığı biyolojik olarak gerçekleştirilmektedir. Aktif çamur yöntemi, atıksuyun bünyesindeki çözünmüş, partiküler ve kolloidal yapıdaki organik maddelerin arıtılması ile evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında ikincil arıtım olarak ülkemizde ve dünyada yaygın olarak kullanılan yöntem olma özelliğine sahiptir (Balku, 2004).



Şekil 1. 4. Aktif çamur sisteminin şematik gösterimi

Aktif çamur süreci kapsamında farklı modifikasyonlar kullanılmaktadır. Bunlar; tek kademeli, saf oksijenli, çok kademeli ve entegre nitrifikasyon-denitrifikasyon sistemleri olarak sıralanabilmektedir. Tek kademeli aktif çamur süreçleri; klasik, yüksek hızlı, modifiye havalandırma, kontakt – stabilizasyon, tek kademeli nitrifikasyon ve uzun havalandırmalı süreçleri olmak üzere genelde altı ana gruba ayrılırlar.

1.3.1.1. Klasik Aktif Çamur Sistemi

Aktif çamur prosesi, sürekli çalışan havalandırmalı sığ bir tank ile bu tankın çıkısına yerleştirilen bir havuzundan oluşmaktadır. Çökeltim çamuru geri döngüyle tankın girişine verilmekte, bir kısmı ise sistemden uzaklaştırılmaktadır. Sistem geri döngüsüz olarak da çalıştırılabilmektedir ancak geri döngülü sistemler daha verimli çalışmaktadırlar. Bu arıtım yöntemi genel olarak ikincil arıtma işlemi olarak kabul edilmekte ve ön çökeltme birimini izlemektedir (Metcalf ve Eddy, 1991).

1.3.1.2. Kontakt (Temas) - Stabilizasyon Aktif Çamur Süreci

Kontakt stabilizasyon süreci, aktif çamur sürecinin bir modifikasyonudur. Çok kısa alıkonma süreli bir reaktörden, bu reaktörden alınan çamurun stabilize edildiği ayrı bir reaktörden ve bir çökeltme havuzundan oluşmaktadır. Kontakt stabilizasyon KAS (katı alıkonma süresi) değerinin yüksek tutulacağı, düşük debiler için uygundur.

1.3.1.3. Modifiye Havalandırmalı Aktif Çamur Süreci

Bu sistem, genelde % 60-70 oranında BOİ₅ gideriminin istendiği kısmi arıtım amacı ile uygulanmaktadır. Oldukça kısa alıkonma süresi, düşük MLSS konsantrasyonu ve yüksek F:M oranı ile karakterize edilmektedir. Oksijen gereksinimi oldukça düşüktür ancak fazla çamur miktarı çok yüksektir. Kısa alıkonma süresi ve düşük MLSS konsantrasyonu nedeniyle, modifiye havalandırma hidrolik ve organik yüklemelerdeki salınımlara karşı oldukça hassastır.

1.3.1.4. Yüksek Hızlı Aktif Çamur Süreci

Yüksek hızlı aktif çamur süreci, kısa havalandırma süresine sahip bir süreçtir. Bu süreçte, yüksek MLSS konsantrasyonu ve çok yüksek hacimsel organik yükleme hızı uygulanmaktadır. Bu nedenle, yüksek F:M oranına, kısa hidrolik alıkonma süresine ve orta derecede katı alıkonma süresine olanak tanınır. MLSS konsantrasyonu genelde 3,000 ila 5,000 mg/L arasında değişmektedir.

1.3.1.5. Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Süreci

Uzun havalandırmalı aktif çamur süreci, yaygın kullanılan bir aktif çamur çeşididir. Bu süreçte, ham atıksu doğrudan havalandırma havuzuna alınmakta ve yüksek alıkonma süresince havalandırılmaktadır. Uzun alıkonma süresinin uygulanmasının (18 ila 36 saat) en önemli avantajı hidrolik ve organik yüklemelerdeki salınımları sönmüleyebilmesidir (Toprak, 2000). Sistemin diğer özellikleri, yüksek MLSS konsantrasyonu, yüksek çamur geri çevrim oranı ve düşük çamur atım hızıdır. Klasik aktif çamur sistemine göre en büyük avantajı ise % 97-98 oranında BOİ giderim veriminin olmasıdır (Öztürk ve ark, 2007). Tablo 1.8 ' de tek kademeli aktif çamur süreçlerinin tasarım kriterleri ayrıntılı şekilde verilmiştir.

Çizelge 1. 8. Tek kademeli aktif çamur süreçlerinin tasarım kriterleri (Toprak, 2000)

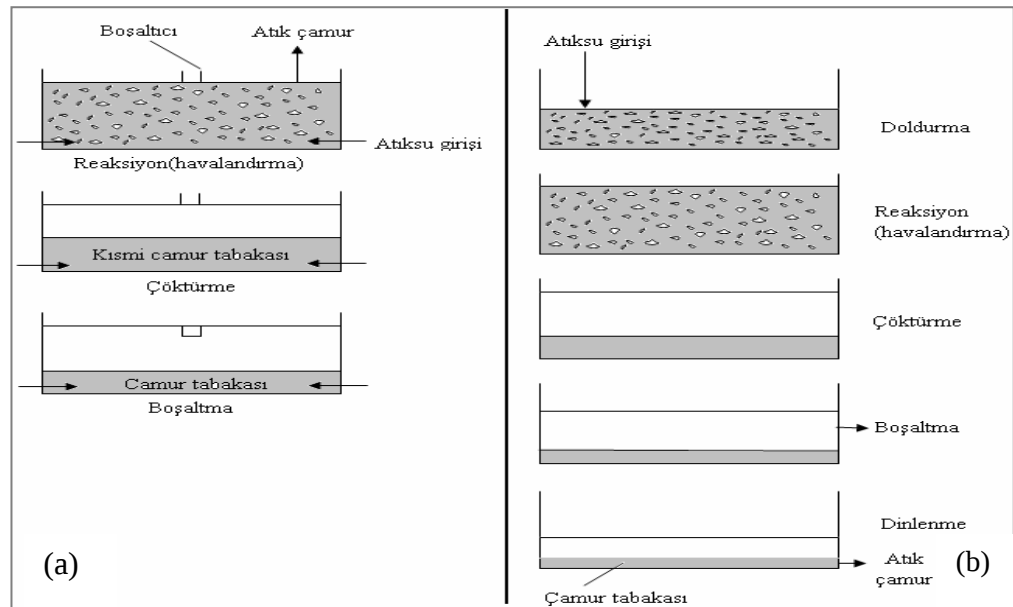
Süreç	F: M (BOİ-5/ MLSS. gün)	KAS (gün)	Hacimsel yük (kg BOİ- 5/m ³ .gün)	Verim (%)	Alıkonma süresi (gün)
Uzun havalandırmalı	0.05 - 0.15	20 - 30	0.15 - 0.25	90 - 98	18 – 36
Klasik	0.15 - 0.40	3 - 8	0.30 - 1.00	90 - 95	4 – 8
Yüksek hızlı	0.40 - 1.00	2 - 4	1.15 - 3.00	85 - 90	2 – 4
Modifiye havalandırmalı	1.50 - 3.00	< 1	0.50 - 1.10	60 - 75	0.5 – 2
Kontakt - stabilizasyon	0.15 - 2.00	3 - 10	1.45 - 3.00	85 - 95	1.0 - 6,0

Çizelge1.8. Devamı

Süreç	Oksijen gereksinimi (O ₂ / BOİ ₅)	MLSS (mg/L)	Geri çevrim (%)	Fazla çamur (kg/kg BOİ ₅)	Nitrifikasyon oluşumu
Uzun havalandırmalı	1.4 - 1,6	2,000 - 6,000	100 - 300	0.1 - 0,3	Evet
Klasik	0.8 - 1,1	1,500 - 4,000	30 - 100	0.4 - 0,6	Olası
Yüksek hızlı	0.7 - 0,9	3,000 - 5,000	30 - 100	0.5 - 0,7	Hayır
Modifiye havalandırmalı	0.4 - 0,6	500 - 1,500	10 - 30	0.8 - 1,2	Hayır
Kontakt - stabilizasyon	0.8 - 1,1	2,000 - 10,00	25 - 100	0.4 - 0,6	Olası

1.3.1. 6. Kesikli Aktif Çamur Süreci

Kesikli aktif çamur süreci, fiziksel olarak tek bir havuz içinde gerçekleşmektedir. Bu süreç de atıksu girişi ve arıtılmış su çıkışı kesikli olarak yapılmaktadır. Kesikli aktif çamur süreci ile diğer klasik aktif çamur süreçleri arasındaki fark, klasik aktif çamur süreçlerinde biyolojik arıtma kademeleri farklı tanklarda yapılırken, kesikli aktif çamur sürecinde tüm kademeler aynı tank da yapılmaktadır. Kesikli aktif çamur süreci iletim koşulları Şekil 1.7' de gösterilmektedir.



Şekil 1. 5. (a) Kesikli boşaltma yapılan uzun havalandırma (IDEA) ve (b) ardışık kesikli reaktör (AKR) prosesleri için işletme döngüleri. (Debik ve ark, 2007)

1.4. Sıvı - Gaz Transferi ve Kinetik Çalışması

Gaz transferi, gaz moleküllerinin sıvı-gaz ara yüzeyinde yer değiştirmesi olarak tanımlanabilmektedir. Bu transfer süreci sonunda sıvı faz içerisindeki gazların konsantrasyonları, gazların o koşuldaki denge konsantrasyonlarına bağlı olarak artma veya azalma göstermektedir. Herhangi bir gazın sıvı fazındaki konsantrasyonu mevcut koşuldaki denge konsantrasyonundan düşük ise gaz hava fazından sıvı fazına geçiş yapmakta yani gaz absorpsiyonu; eğer sıvı fazdaki konsantrasyon denge konsantrasyonundan yüksek ise sıvı fazından gaz fazına geçiş olmakta yani gaz desorpsiyon sağlanmaktadır. Gaz transferi süreci gerek doğal ortamlarda, gerekse mühendislik uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Örnek olarak kirlilik ihtiva eden yüzeysel sularda organik kirleticilerin belli ölçüde aerobik mikroorganizmalar tarafından sindirilmesi neticesinde su içerisindeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu denge konsantrasyonu değerinin altına düşebilmekte ve havadan oksijen absorpsiyonu süreci başlayabilmektedir. Ayrıca metabolik faaliyetler sonucu açığa çıkan karbondioksit gazı, denge konsantrasyonundan daha yüksek değerlere ulaşabileceğinden desorpsiyon süreci ile havaya geçmektedir. Benzer biçimde alglerin metabolik faaliyetleri sonucu üretilen ve ortama salınan oksijen de zaman zaman suda doymunluk konsantrasyonu değerinin üzerine çıkabilmekte ve su ortamından desorbe olabilmektedir (Civelekoğlu, 2003).

Mühendislik uygulamalarında gaz transferine çok sayıda adsorpsiyon ve desorpsiyon örnekleri verilebilmektedir. Su içerisinde karbonat dengesini sağlamak için ortamdan agresif CO_2 'i uçurmak, tat ve koku problemlerine sebebiyet veren gazları gidermek, metal korozyonunu veya beton aşınmasını önlemek için CO_2 'e benzer biçimde ortamdaki H_2S 'i uzaklaştırmak, patlama ve yangın riskine karşı ortamdaki CH_4 'ü uzaklaştırmak, göle veya başka alıcı ortamlara deşarj edilen suların içerisinde bulunabilen ve alıcı ortamlarda ötrofikasyona sebep olan NH_4 'ü NH_3 haline dönüştürerek uçurmak işlemlerinin hepsi desorpsiyon sürecine örnekler olarak verilebilmektedir (Civelekoğlu, 2003).

1.4.1. Uçucu Organik Bileşikler (UOB)

UOB' ler alifatik veya aromatik yapıda, kaynama sıcaklığı 250°C' ye kadar olan ve atmosferik fotokimyasal reaksiyon ile hava kirliliğine neden olan hidrokarbonlardır. Fosil yakıtlarla çalışan motorların eksozları, solventler ve benzinin buharlaşması, kimyasal madde üretimi, petrol rafinasyonu, atık giderme sahaları ve atık su arıtma tesislerinden yapılan emisyonlar buharlaşma ile atmosfere yayılabilmekte ve azot oksitlerle güneş ışınması altında reaksiyona girerek ozon oluşumuna yol açabilirler. İki tip ozon vardır bunlardan biri stratosferik ozon bir diğeri ise troposferik ozondur.

Stratosferik ozon: İnsan sağlığı için gereklidir ve insan sağlığına zararlı UV ışınlarını filtre etmektedir.

Troposferik ozon: İnsanların yaşadığı atmosfer tabakasında yani troposferde yer almaktadır ve stratosferik ozonun tam aksine yaz sezonunda troposfer tabakasındaki ozon seviyesinde artış olmakta, bu da insan ve bitki yaşamını kötü yönde etkilemektedir (Çakaz ve Ulusoy, 2002).

Troposferde bulunan UOB emisyonu güneş ışığı ve ortam da bulunan NOx'ler ile reaksiyona girerek ozon oluşumuna neden olmaktadır. Özellikle yüksek güneş ışığı altında UOB' ler fotokatalitik olarak ayrışmakta ve nitrojenin daha düşük oksitleri ile reaksiyona girerek aldehit ve nitrojenin daha yüksek oksijenli ürünlerini vermektedirler. Daha ileri güneş ışınlarının sonradan ortaya çıkan etkileri nitrojenin düşük oksitlerinin bozulmasına ve ozon oluşumuna ve dolayısıyla ozon seviyesinin artmasına neden olmaktadır. Bu proses güneş ışığı altında ve daha fazla UOB olduğu taktirde sürekli olarak devam etmektedir. Reaksiyon oranı rüzgarın hızına ve muhtemel düşük etkili güneş ışığı altında reaksiyondaki gecikmeye bağlıdır. Oluşan kirli hava gözleri tahriş eder, nefes almayı zorlaştırır ve genel olarak hoşnut olmayan bir durum yaratmaktadır. Bu durum, yazın görülen hava kirliliği ile doğrudan gözlemlenebilmektedir (Çakaz ve Ulusoy, 2002).

UOB atmosfere farklı şekillerde ulaşabilmekte ve kirliliğe sebep olabilmektedir. Bu UOB kaynakları arasında; Motorlu taşıtların eksoz emisyonları, petrol ve türevlerinin taşınması, depolanması ve aktarılması, solventlerin ve benzinin

buharlaşması, petrol rafinasyonu, atık giderme sahaları, atık su arıtma tesislerinden yayılan emisyonlar ve buharlaşma, çam ormanları, hayvan ve bitkilerden gelen emisyon, kimyasal madde üretimi gibi insan faaliyetleri esnasında oluşan buharlaşma kayıpları, ev kimyasalları, kuru temizleme sıvıları ve sigara dumanı sayılabilmektedir.

UOB' lerin insan sağlığı ve ekoloji üzerindeki genel etkileri incelendiğinde, bir çoğunun etkisi konusunda bilgi olmamakla birlikte, hayvanlar üzerinde yapılan çalışmaların ortaya koyduğu sonuçlar vardır. Elbette bu etkiler maruz kalınan süre ve dozla yakından ilişkilidir. UOB 'lerin kansere, çocuklarda ve yeni doğanlarda gelişme bozukluğuna, düşüğe ve doğurganlıkta düşüşe neden olduğu ve pulmoner sisteme zarar verdiği, merkezi sinir sistemi, göz, solunum yolları (burun ve boğaz) tahrişi, baş ağrısı, koordinasyon kaybı, mide bulantısı, karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemi üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Yüksek derişimlerde ise mukoza tahrişine ve genel narkotik etkiye sahiptir. Benzen gibi kimi UOB' ler kanserojen özelliğe sahiptir. UOB 'lerin hayvanlar üzerinde de insanlarınkine benzer zararları vardır. En bilinen ve belirgin etkileri ise sulu ekosistem üzerindedir. Havadaki UOB 'lerin sularda ve yeryüzünde çökmesiyle oluşan birikim, yaban hayat üzerinde ve su ürünlerinde üreme azalmasına, erken ve gelişmemiş doğumlara ve gelişme bozukluklarına neden olmaktadır (EPA, 1986).

1.4.2. İki Film Teorisi

Gaz-sıvı ara yüzeyinde meydana gelen kütle transferini mekanizmasını açıklayabilmek için birçok kütle transfer teorisi ortaya atılmıştır. Bunların en basiti ve yaygın olarak kullanılanı iki film teorisidir. 1924'de Lewis ve Whitman tarafından geliştirilmiştir (Metcalf and Eddy, 1991). Bu teori gaz faz ile sıvı faz arasında gaz moleküllerinin geçmesine direnç gösteren biri gaz diğeri sıvı iki filmin var olduğunu kabul etmektedir. Bu iki film tabakası fazlar arasındaki kütle transferine belli bir miktar direnç göstermekte ve çözünürlüğü düşük gazlar için bu direnç gazın sıvı faza geçişine karşı uygulanırken çözünürlüğü yüksek gazlar içinse gazın sıvı fazdan gaz fazına geçişine karşı uygulanmaktadır. Bu teoriye göre sıvı ve gaz fazdaki kısmi basınç ve konsantrasyonlar üniform yani transfer ortamı tam karışımıdır.

Karalı hal şartları altında bir gazın, gaz filmi içinden geçerken ki kütle transfer hızı, sıvı filmin içinden geçerken ki kütle hızına eşit olmalıdır (Metcalf and Eddy, 1991). Böylece her bir fazdaki, kütle akışı aşağıdaki gibi yazılır:

$$r = k_G(P_g - P_i) = k_L(C_i - C_L)$$

r = birim zamanda birim alana kütle transfer hızı

k_G = gaz filmi kütle transfer katsayısı

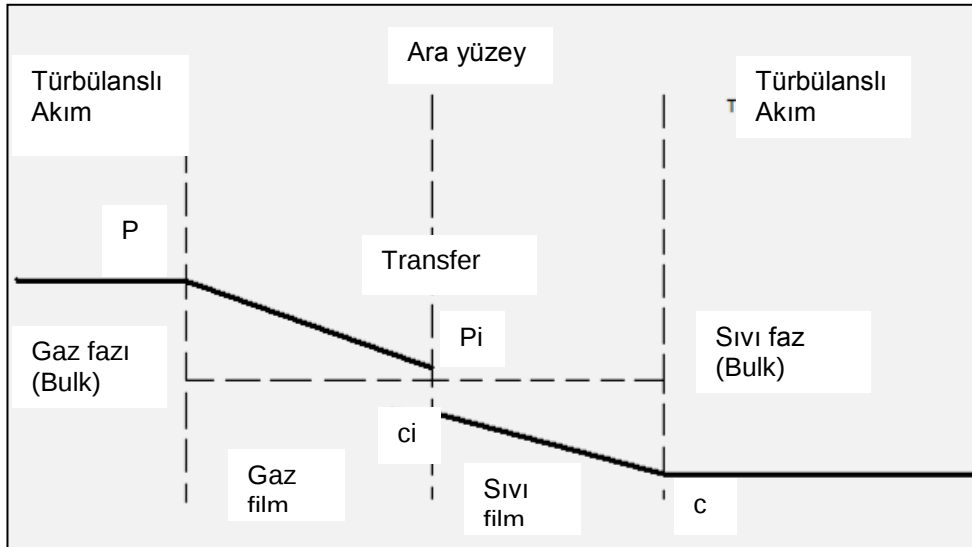
P_g = gaz fazdaki A bileşeninin kısmi basıncı

P_i = ara-yüzeydeki A bileşeninin kısmi basıncı (sıvı filmdeki A bileşeninin C_i konsantrasyonu ile dengede)

k_L = sıvı film kütle transfer katsayısı

C_i = ara-yüzeydeki A bileşeninin konsantrasyonu (gaz filmindeki A bileşeninin P_i kısmi basıncı ile dengede)

C_L = sıvı fazdaki A bileşeninin konsantrasyonu



Şekil 1. 6. Gaz-Sıvı Transferi Akım Şeması (adsorbsiyon)

$(P_g - P_i)$ ve $(C_i - C_L)$ terimleri sırasıyla gaz ve sıvı filmdeki çekme kuvvetlerini temsil eder. Bu terimler σ_G ve σ_L film kalınlıklarına bölünürse

$$\frac{P_g - P_i}{\sigma_G} \quad \text{ve} \quad \frac{C_i - C_L}{\sigma_L}$$

Birim film kalınlıkları için çekme kuvvetlerini verir. Bu durumda film kalınlıkları azaltılarak kütle geçişi artırılabilir. İki faz arasındaki kütle transfer hızları aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$r = K_L (C_S - C) \text{ absorpsiyon ve } r = K_L (C - C_S)$$

K_L = toplam kütle transfer katsayısı

C_S = A bileşeninin doymunluk konsantrasyonu

C = sıvı fazdaki A bileşeninin konsantrasyonu.

Birim zamanda birim hacme kütle transfer hızı (r_v) toplam kütle transfer eşitliğinin alanın hacme oranına çarpılmasıyla elde edilir.

$$r_v = K_L \frac{A}{V} (C_S - C_t) \text{ veya } r_v = K_L \frac{A}{V} (C - C_S)$$

A = transfer edilen maddenin geçtiği alan L^2

V = Hacim L^3

$\frac{A}{V} = a$ = Birim hacme kütle transferi için ara yüzey alanı L^{-1}

K_{La} = hacimsel kütle transfer katsayısı (havalandırma teçhizatına ve su kalitesine bağlıdır. K_{La} değeri deneysel olarak belirlenir)

Desorbsiyon;

$$\frac{dC}{dt} = -K_{La}(C_t - C_S) \longrightarrow \int_{C_0}^{C_t} \frac{dC}{C - C_S} = K_{La} \int_0^t dt$$

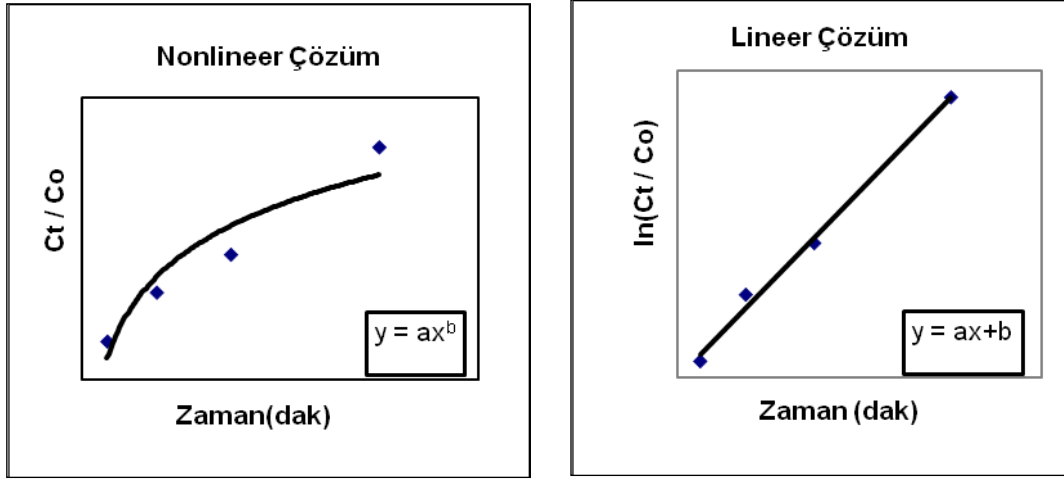
$$\ln \frac{C_t - C_S}{C_0 - C_S} = -K_{La} t, \quad \frac{C_t - C_S}{C_0 - C_S} = e^{-K_{La} t}$$

Burada $\ln \frac{C_t - C_S}{C_0 - C_S}$ ifadesi t ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi

K_{La} değerini verir. Doymunluk konsantrasyonu dikkate alınmayabilir ve bu durumda

$\ln \frac{C_t}{C_0}$ ifadesi t ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğim K_{La} değerini verir (Metcalf and

Eddy, 1991).



Şekil 1. 7. Nonlineer ve Lineer çözüm grafik örneği

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Gomolka ve Gomolka, (1979), yaptıkları çalışmada evsel atıksularda ki NB nin aktif çamur sistemi ile giderimini 2 ayrı reaktör ile araştırmışlar. Reaktörler seri halde düzenlenmiştir ve arıtma işleminin iki aşamalı yapılması sağlanmıştır. Deneyin ilk aşamasında biyokütle NB' nin ayrışmasına adapte olmuştur. Atıksuya NB adaptasyonu 5 g/m³ ile başlamıştır ve 8 g/m³, 15 g/m³, 20 g/m³, 25 g/m³, 40 g/m³ ve 60 g/m³'e kadar arttırılmıştır. 20 g/m³ den fazla benzenin %100'e yakını giderilmiştir. NB konsantrasyonunun artması ile giderim verimi azalmış ve % 89' a kadar düşmüştür.

Kuşçu, (2007), çalışmasında çevrede zor parçalanabilir nitroorganik bileşiklerden olan p-nitrofenol (p-NF) ve nitrobenzenin (NB) arıtılabilirliğini, ardışık Anaerobik Hareketli Yatak Reaktör (AHYR) / aerobik Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör (SKTR) ve ardışık Anaerobik Perdeli Reaktör (APR)/aerobik Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör (SKTR) sistemleri kullanarak araştırmıştır. Sistemler artan p-NF ve NB yükleme hızlarında ve altı farklı hidrolik bekleme sürelerinde (HBS) karşılaştırmalı olarak incelemiştir. AHYR reaktör atırılan NB konsantrasyonlarında, birincil substrat olarak glikoz kullanılarak 128 gün boyunca 10.38 günlük sabit hidrolik bekleme süresinde (HBS) sürekli olarak işletilmiştir. Anaerobik (AHYR)/aerobik (SKTR) reaktör sisteminde toplam KOİ giderim verimleri artan NB konsantrasyonlarına bağlı olarak %93 ile %97 arasında değişmiş olup NB uzaklaştırma verimi tüm NB konsantrasyonları için %100 olarak bulunmuştur. Toksik p-NF ve NB, ardışık anaerobik/aerobik reaktör sisteminde daha az toksik ara ürünlere dönüşmüşlerdir. Çalışmada, p-NF' ün anaerobik şartlar altında p-aminofenole dönüştüğü, NB' in ise anaerobik şartlar altında aniline, anilinin ise aerobik şartlar altında kateşole dönüştüğü görülmüştür.

Zheng ve ark, (2007)' nın çalışmalarına göre, Nitrobenzen içeren atıksular fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler gibi birçok yöntemle arıtılabilmektedir.

Tang ve ark, (2003), çalışmalarında fiziksel ve kimyasal yöntemler arasında adsorpsiyon, solvent ekstraksiyonu, ozonlama ve H₂O₂ oksidasyonunun sayılabildiğini söylemektedirler.

Li ve ark, (2006), Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle biyolojik yöntemler karşılaştırıldığında, Nitrobenzenin mineralleştirilmesinin daha düşük maliyetli olabildiğini bildirmişlerdir.

Dickel ve ark, (1993), çalışmalarında ardışık anaerobik-aerobik proseslerde NB' nin biyolojik olarak parçalanabilirliğini incelemişlerdir. NB' nin anaerobik koşullar altında aniline dönüştüğü bulunmuştur. Ancak NB' nin tam olarak mineralizasyonunun, anaerobik arıtma sonrası aerobik arıtma sisteminde aktif çamurun aşısı olarak kullanılması ile gerçekleştiği görülmüştür.

Peres ve ark, (1998), yaptıkları çalışmada Nitroaromatik bileşiklerin mineralizasyonunun iki basamakta uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Bunun için üçlü reaktör sistem kurulmuş ve nitro indirgenmesi ile aniline parçalanması *Comamonas acidovorans* yoluyla gerçekleşmektedir. İlk basamakta Nitrobenzen, indirgeyici konsorsiyum tarafından aniline indirgenmektedir. İkinci basamak, oksidatif basamaktır, Anilin meta bölünme ile Kateşole mineralize olmaktadır.

Majumder ve Gupta, (2003), çalışmalarında Nitrobenzen içeren atıksu arıtım performansını hibrid reaktör sistemlerinde incelemişlerdir. Hibrid reaktör sistemi, damlatmalı filtre ve havalandırma tankından oluşmaktadır. Çalışmada hibrid reaktör performansı, farklı 5 farklı hidrolik bekletme süresi (4,4, 5,6, 8,5, 9.25 ve 11,9 sa) , C/N oranı, substrat, yardımcı substrat (kosubstrat) ve şok yüklemeler ile belirlenmiştir. Çalışma periyodu boyunca %60-96 KOİ uzaklaştırma verimi ve %80-90 Nitrobenzen uzaklaştırma verimi elde etmişlerdir. Yine aynı reaktörde hidrolik bekleme süresi (HBS) ile ilgili çalışmalarda ise; 29.55 saatlik HBS' de KOİ' nin % 96 sınır, NB' nin ise %98'nin uzaklaştırıldığı belirlenmiştir.

Bell ve ark, (2003), laboratuvar koşulları altında, Nitrobenzen içeren yer altı sularının ardışık anaerobik-aerobik biyolojik arıtma sistemlerinde iyileştirilmesini çalışmışlardır. Çalışmada, sıfır değerlikli granüler demir zonunda NB' nin anilin indirgenebildiği ve anilinin biyolojik parçalanması sırasında pasif bir oksijenin serbest kaldığı bildirilmiştir. NB' nin aniline indirgenmesinin granüler demir varlığında hız kazandığı ve anilinin aerobik koşullar altında biyolojik olarak kolaylıkla parçalanabildiği bulunmuştur.

Oh ve Bartha, (1997), Nitrobenzen buharının damlatmalı hava biyofiltresi yardımı ile giderimini çalışmışlardır. Nitrobenzen oldukça uçucu bir organik bileşiktir ve uygun yıkama teknolojisi olmadan atmosferik bir kirletici olma potansiyeline sahiptir. Biofiltrasyon, NB üretimi sırasında emisyon kontrolünde kullanılması ile bulunmuştur. Bu amaçla, NB buharı altında zenginleştirilmiş mikrobiyal konsorsiyum ve bu konsorsiyum tarafından NB kullanımını araştırmışlardır. Ardından, damlatmalı hava biyofiltresi ile bu konsorsiyum tespit edilmiş ve NB buhar emisyonlarının potansiyel arıtımı için bir değer biçilmiştir.

Aziz ve ark, (1994), ardışık anaerobik reaktörde asidojenik fazda 1 mol NB' nin 1 mol aniline dönüştüğünü, anilinin ise aerobik fazda mineralize olduğunu göstermişlerdir.

Peres ve ark, (1998), anaerobik/aerobik reaktörde NB' nin biyolojik ayrışmasını incelemişlerdir. Bu çalışmada, NB' nin ilk etapta anaerobik şartlar altında hidroksil aminobenzen aracılığıyla anilin'e, ikinci adım olan aerobik şartlarda ise anilinin kateşole mineralize olduğunu belirtmişlerdir.

Aziz ve ark, (1994), anaerobik/aerobik ardışık reaktör sisteminde, NB uzaklaştırma verimini incelemişlerdir. Bu çalışmada yalnız aerobik proses kullanıldığında Nitrobenzen uzaklaştırma verimi %75 ila %85 arasında, anaerobik/aerobik proses birlikte kullanıldığında ise Nitrobenzen giderim veriminin, 24 saatlik HBS' de %95'den daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Zhao ve Ward, (1999), çalışmalarında evsel aktif çamurdan NB ve NF' ün gideriminin iyileştirilmesi ve zenginleştirilmiş karışık kültür tarafından NB ve NF' ün giderimini araştırmışlardır.

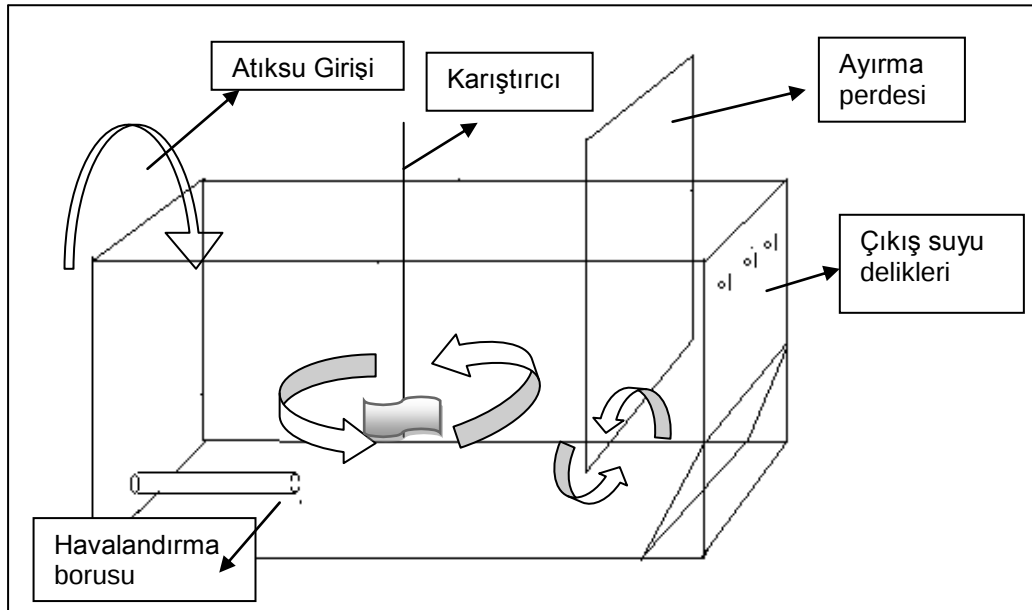
3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Çalışma, Çevre Mühendisliği bölümü Çevre Mikrobiyolojisi ve Çevre Kimyası laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Sürekli akışlı Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur ve Kesikli Aktif Çamur sistemleri Çevre Mikrobiyolojisi laboratuvarında kurulmuş, yapılan deneysel çalışmalar ise Çevre Kimyası laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Sistemi

Çalışmada kullanılan uzun havalandırmalı aktif çamur reaktörü pleksiglastan yapılmış olup havalandırma ve çökeltme bölümleri bir aradadır. İki bölüm, yüksekliği ayarlanabilen bir perde yardımı ile birbirinden ayrılmıştır. Havalandırma bölümü 5L, çökeltme bölümü ise 2L olmak üzere toplam reaktör toplam hacmi 7L' dir. Reaktörün çökeltme bölümünün tabanı eğimli olup, çamurun burada birikmesi ve arada bulunan perdenin alt kısmındaki boşluktan havalandırma bölümüne geçmesi sağlanmıştır. Çökelen çamurun üstünde kalan arıtılmış su kısmının üst tarafta açılan kanallardan dışarıda bulunan depoya akması sağlanmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1. Uzun havalandırmalı aktif çamur reaktörü

Reaktörlerde kullanılan aktif çamur, içerisinde (flok yapısında) zor parçalanabilen organik madde veya tıbbi kimyasal bulunmayan Adana Pepsi Meşrubat Dolum Fabrikası'nın uzun havalandırmalı biyolojik aktif çamur arıtma tesisinden alınmıştır. Çalışmaya başlamadan önce aktif çamurun aktivitesinin (canlılığını) kaybolmaması için laboratuvar ortamında sentetik atıksu yardımı ile beslenmesi ve hava pompası ile sürekli havalandırılması sağlanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3. 2. Sürekli karıştırılmalı tank reaktör besleme ve havalandırma

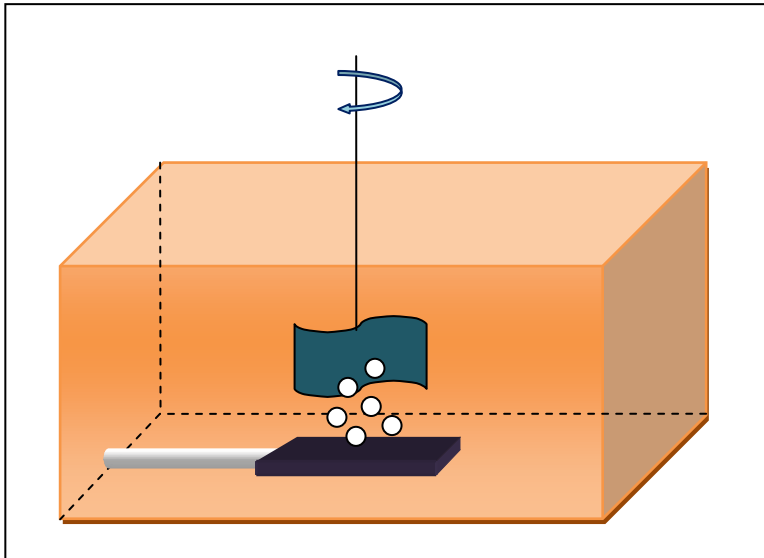
Hazırlanan sentetik atıksuyun içindeki bileşenlerin homojen kalması için karıştırma manyetik karıştırıcı ile sağlanmış, reaktöre ise bir peristaltik pompa yardımı ile belirlenen debide günlük olarak verilmiştir. Reaktör içerisinde ölü bölgelerin oluşmaması ve karışımın tam olarak sağlanabilmesi için mekanik karıştırıcı kullanılmış, havalandırma ise hava pompası kullanılarak ince kabarcıklı difüzörler yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörün ayrıntılı gösterimi Şekil 3.2' de, havalandırma ve karıştırma Şekil 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3. 3. Aktif çamur reaktörü havalandırma ve karıştırma

3.1.2. Kesikli Aktif Çamur Sistemi

Çalışmada kullanılan Kesikli Aktif Çamur Reaktörü pleksiglastan yapılmış olup toplam 6L hacmindedir. Reaktörde bulunan aktif çamurun havalandırılması için hava pompası ve reaktör içersine yerleştirilen difüzörler kullanılmaktadır. Karıştırma işlemi ise mekanik karıştırıcı yardımı ile yapılmaktadır. Kesikli aktif çamur reaktörü şematik olarak Şekil 3.4’ de gösterilmektedir.



Şekil 3. 4. Kesikli aktif çamur reaktörü şematik gösterim

3.1.3. Sentetik Atık Su Özellikleri

Deneyde orta karakterli evsel atık suya eşdeğer miktarda organik madde içeren sentetik atık su kullanılmıştır. Sentetik atık suyun bileşimi Bisogni ve Lawrence, (1971) tarafından kullanılan reçetenin modifiye edilmesi ile oluşturulmuştur. Bisogni ve Lawrence, (1971) tarafından hazırlanan reçete ve bu reçetede kullanılan kimyasal malzemelere ek olarak kullanılan diğer kimyasallarında yer aldığı reçete Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’ de verilmektedir.

Çizelge 3. 1.Sentetik atıksı bileşimi (Bisogni ve Lawrence, 1971)

Bileşen	Amaç	Kons.(mg/L)
Glikoz Monohidrat	Karbon, enerji	2400
Maya Ekstrakt	N kaynağı	600
Amonyum Klorit (NH₄Cl)	N kaynağı	900
Magnezyum Sülfat Heptahidrat (MgSO₄.7H₂O)	Mg, S	250
Mangan Sülfat Heptahidrat (MnSO₄.7H₂O)	Mn	10
Kalsiyum Klorid Dehidrat (CaCl₂.2H₂O)	Ca	10
Mono potasyum fosfat (KH₂PO₄)	K, P, tampon	2900
Anhydrous potasyum monohidrojenfosfat (K₂HPO₄)	K, P, tampon	7900
Demir Sülfat Heptahidrat (FeSO₄.7H₂O)	Karbon kaynağı	10

Bisogni ve Lawrence (1971) tarafından bildirilen sentetik atıksudaki kimyasal malzemelere ek olarak kullanılan diğer kimyasal malzemelerinde yer aldığı yeni oluşturulan reçete Çizelge 3.2’ de verilmiştir.

Çizelge 3. 2.Sentetik atık suyun bileşimi (Bisogni ve Lawrence, 1971) Modifiye

Bileşen	Amaç	Kons.(mg/L)
Glikoz Monohidrat	Karbon, enerji	2400
Pepton	N kaynağı	600
Amonyum Klorit (NH₄Cl)	N kaynağı	900
Magnezyum Sülfat Heptahidrat (MgSO₄.7H₂O)	Mg, S	250
Demir(III) klorit Hekzahidrat (FeCl₃.6H₂O)	Fe	400
Mangan Sülfat Heptahidrat (MnSO₄.7H₂O)	Mn	10
Kalsiyum Klorid Dehidrat (CaCl₂.2H₂O)	Ca	10
Mono potasyum fosfat (KH₂PO₄)	K, P, tampon	160
Anhydrous potasyum monohidrojenfosfat (K₂HPO₄)	K, P, tampon	160
Üre (H₂N-CO-NH₂)	Karbon kaynağı	300
Disodyum hidrojen fosfat dihidrat (Na₂HPO₄.2H₂O)	Na	320

Deneylerde sentetik atık su kullanılmasının nedeni, sabit ve istenen nitelikte hazırlanabilmesi ve toksik madde içermemesidir. Kullanılan kimyasal malzemelerle hazırlanan sentetik atıksu KOİ ‘si 400 mg/L olarak bildirilmektedir (Bisogni ve Lawrence, 1971). Bu çalışmada da yapılan deneyler sonunda kullanılan sentetik atık suyun KOİ değeri 380 ± 20 mg/L olarak bulunmuştur.

3.1.4. Nitrobenzen (NB)

Aktif çamur sisteminde yapılan deneysel çalışma sırasında çevrede zor parçalanabilir ve toksik bir organik bileşik olan Nitrobenzen (C₆H₅NO₂) kullanılmıştır. Kullanılan Nitrobenzen (Merck) in özellikleri Çizelge 3.3’ de verilmiştir.

Çizelge 3. 3.Nitrobenzen kimyasal veriler

Kimyasal Formül	C ₆ H ₅ NO ₂	CAS Numarası	98-95-3
HS Kod	2904 20 00	Safılık	% 99
EC Numarası	202-716-0	Yoğunluk(20⁰C/4⁰C)	1.201 – 1.203

Çalışmada kullanılan NB nin atık sudaki pH değerine etkisini gösterebilmek ve anlayabilmek için saf suya (pH=7,0) aşağıda gösterilen konsantrasyonlarda NB eklenmiş ve pH değişimleri ortaya koyulmuştur:

1500 mg/L NB pH = 6,7

750 mg/L NB pH = 7.1

375 mg/L NB pH = 6,9

187,5 mg/L NB pH = 6,9 NB nin pH değerini değiştirmedeği görülmektedir.

3.2. Metod

3.2.1. Aktif Çamur Özellikleri

Çalışmada kullanılan aktif çamur Pepsi meşrubat dolum fabrikasından getirildikten hemen sonra Çevre Mühendisliği bölümü Çevre Kimyası laboratuvarlarında fiziksel ve kimyasal analiz çalışmalarına tabii tutulmuştur.

Aktif çamura fiziksel ve kimyasal olarak pH, AKM (Askıda Katı Madde), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), ORP (Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli), Sıcaklık, ÇHİ (Çamur Hacim İndeksi) ve ÇO (Çözünmüş Oksijen) analizleri yapılmış ve özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Çizelge 3. 4. Aktif çamur özelliklerini belirlemede yapılan analizler

Parametre	Kullanılan Yöntem	Kullanılan Cihaz	Referans
pH	Elektrometrik Metot	Hanna Marka	(APHA, 1998)
ÇO (mg)	Elektrometrik Methot	YSI Incorporated	(APHA, 1998)
Sıcaklık (C ⁰)	Elektrometrik Metot	Hanna Marka	(APHA, 1998)
AKM (mg/L)	Gravimetrik Metot	Etüv	(APHA, 1998)
KOİ (mg/L)	Kapalı Reflux Metodu	Blok Isıtıcı	(APHA, 1998)
ORP (mV)	Elektrometrik Metot	Hanna Marka	(APHA, 1998)
ÇHİ (ml/L)	-	İmhoff hunisi	(APHA, 1998)

Deneyisel çalışmalar sırasında KOİ ölçümleri, atıksu numunesinin 148°C de potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), sülfürik asit (H_2SO_4) ve gümüş sülfat (Ag_2SO_4) ile iki saat oksidasyonu neticesinde Cr^{+3} ün indirgenmesi işlemine dayanmaktadır.

Aktif çamurda yapılan AKM ölçümleri, atıksuyun Whatman GF/C filtre kağıdından vakum filtre ile filtre edildikten sonra etüvde 105°C de 2 saat süre ile kurutulup tartılması yoluyla yapılmıştır.

Çalışma ortamında bulunan çözünmüş oksijen konsantrasyonu oksijen analizörü kullanılarak ölçülmüş ve havalandırma ve karıştırma ile çözünmüş oksijen değerinin $ÇO \geq 2$ mg/L olması sağlanmıştır. Çözünmüş oksijen değeri ölçümünde YSI Incorporated marka çözünmüş oksijen metre kullanılmıştır.

Çalışmada ORP, pH ve sıcaklık ölçümlerinde Hanna Instruments marka cihaz kullanılmıştır. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu ölçümü YSI Incorporated marka çözünmüş oksijen metre kullanılarak yapılmıştır. Çamur hacim indeksi (ÇHİ) ölçümü ve yapılan tüm deneyisel çalışmaların ölçümleri standart metotlara göre yapılmıştır.

Çalışma süresince giriş ve çıkış atıksuyunda bulunan NB miktarı KOİ ölçümleri yanı sıra HPLC ile de takip edilmiştir.

3.2.2. Nitrobenzen Çözeltisi

Çalışmada kirletici madde olarak kullanılan NB' in çözünürlüğü 1,9 g/L dir. Bu bileşiğin çözünürlüğü dikkate alınarak 1000 mg/L konsantrasyonunda olacak şekilde NB stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden seyretme işlemi yapılarak istenilen konsantrasyonda NB standart çözeltisi hazırlanmış ve konsantrasyon artışına paralel olarak sisteme eklenmiştir.

3.2.3. Nitrobenzen Ölçümleri

Atıksu da Nitrobenzen ölçümleri KOİ ölçümlerinin yanı sıra Perkin Elmer 200 UV/VIS marka HPLC (high pressure liquid chromatography) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm yöntemi olarak EPA (EPA, 1994) tarafından geliştirilen metod kullanılmıştır. Nitrobenzen ölçümü için kullanılan metod Çizelge 3.5 'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 3. 5. HPLC cihazında Nitrobenzen ölçümü için kullanılan metod (EPA, 1994)

Kolon Özellikleri	C-18 ters faz HPLC kolon, 15 cm x 4.6 mm, 5 µm, (Ace 5C18)
Mobil Faz	50/50 (v/v) metanol/saf su
Akış Hızı	1.4 ml/dak.
Enjeksiyon Hacmi	10-µl
UV Detektör	234 nm

HPLC cihazı kullanılarak NB ölçümünde, atık su numunesi içerisinde hiçbir partiküler madde kalmaması için numune öncelikle 0,45 µm por çaplı filtre şırınga ucu ile süzölmektedir. Mobil faz olarak Metanol ve saf su kullanılmış ve yine kolonu tıkamaması için 0,2 µm çaplı filtre kâğıdından süzölmüştür. Metoda uygun olarak Metanol ve saf su %50 oranında karıştırılarak kullanılmıştır. Cihazda akış hızı olarak 1,4 ml/dak. seçilmiş ve enjeksiyon hacmi 10 µL olarak belirlenmiştir. Nitrobenzen standardına ait pik ise 234 nm dalga boyunda görölmüştür.

Çalışma sırasında NB içeren sentetik atıksuyun havalandırılması ve karıştırılması ile zamana bağılı olarak sudan uzaklaştırılmasını kontrol etmek amacı ile uçuculuk deneyleri yapılmıştır. Deneyde uzun havalandırmaları aktif çamur sisteminde kullanılan reaktör kullanılmıştır ve ortam şartlarının stabil kalması sağlanmıştır. Uçuculuk deneyi için aktif çamur yerine sadece NB içeren sentetik atıksu reaktöre eklenmiş, hava pompası ile havalandırma ve mekanik karıştırıcı ile karışması sağlanmıştır. Uçuculuğun zamana bağılı değişiminin belirlenmesi için numuneler havalandırmaya başlamadan önce başlangıç, 5.dakika, 15.dakika, 30.dakika ve 60.dakikalarda olmak üzere toplam 5 numune üzerinden HPLC cihazı kullanılarak yapılmıştır. NB uçuculuğu deney sonuçları ve sonuçlar üzerine yapılan kinetik çalışmaları araştırma bulguları ve tartışma kısmında detaylı olarak verilmiştir.

3.2.4. Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Reaktörü Çalışma Prensibi

Çalışmada kullanılan 7L hacminde olup havalandırma ve çökeltme bölümü olmak üzere 2 bölümden oluşmaktadır. Reaktöre alınan çamur deneysel çalışmalara başlamadan önce bir ay süre ile hazırlanan sentetik atıksu ile beslenmiş ve ortama

adapte olması sağlanmıştır. Uzun havalandırmalı aktif çamur reaktörü ile yapılan çalışmada NB giderimi 2 farklı bölümde incelenmiştir. Birinci bölümde sentetik atık su içinde substrat miktarı sabit tutulurken NB konsantrasyonu artırılmış, ikinci bölümde ise substrat miktarı azaltılırken NB konsantrasyonu artırılmıştır.

Uzun havalandırmalı aktif çamur reaktörü, uygulanan her 2 bölümde de aynı laboratuarda benzer şartlarda çalıştırılmıştır. Hidrolik bekletme süresi 24 saat olarak belirlenmiş ve sistem bir peristaltik pompa (Watson-Marlow Q400) ile sağlanan sürekli akışla günlük 5.5 L atıksu ile beslenmiştir. Aktif çamur sisteminde adaptasyon süresi boyunca günlük belli bir miktar çamur atılarak sistemin çamur yaşı 20 gün olarak sabit tutulmuştur. Ancak NB nin sisteme verilmesi ile çamur konsantrasyonunda sürekli bir düşüş gözlemlendiğinden dolayı çamur atımı 64 mg/L lik uygulamadan sonra durdurulmuştur. Sisteme verilen NB miktarı 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 600 ve 800 mg/L olarak artırılmıştır. Artırılan her bir NB konsantrasyonunda reaktör yaklaşık 10 gün çalıştırılarak kararlı hale gelmesi sağlanmış ve numuneler bu kararlı hal koşullarında alınarak analiz ve ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Reaktör sürekli işletim süresince günlük 400 mg/L KOİ ile beslenmiştir. Ancak NB nin ortama KOİ vermesi nedeni ile giriş KOİ si NB konsantrasyonunun artması ile 1500 mg/L ye kadar çıkmıştır.

3.2.5. Kesikli Aktif Çamur Reaktörü Çalışma Prensibi

Kesikli aktif çamur reaktörü toplam 6L hacminde olup tek bir bölümden oluşmaktadır. Reaktörde besleme ve havalandırma 24 sa. lik periyotlarda yapılmıştır. Hidrolik bekletme süresi 24 sa. olarak belirlenmiş ve günlük besleme miktarı sisteme verilen NB miktarına paralel olarak değişmiştir. Uzun havalandırmalı aktif çamur reaktörü çalışma koşulları ile aynı koşullarda çalıştırılmıştır. Sisteme verilen giriş KOİ si 400 mg/L dir ancak NB nin KOİ vermesi dolayısıyla KOİ, NB artışına paralel olarak artmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

İşletmeye alma süreci başlamadan önce aktif çamurda aklimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu süreçte aktif çamur özelliklerinin belirlendiği analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Uzun havalandırmalı aktif çamur reaktörü başlangıçta 380 ± 20 mg/L kirlilik yüküne sahip sentetik atıksu ile yaklaşık olarak 1 ay süresince beslenmiştir. Kararlı hal koşulları oluştuktan sonra reaktör 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 600 ve 800 mg/L olarak artan NB miktarına karşılık azalan organik madde konsantrasyonlarında ardından aynı şekilde artan NB konsantrasyonlarına karşın sabit substrat konsantrasyonlarında işletilmeye başlanmıştır. Aynı zamanda ve benzer koşullarda kesikli aktif çamur sistemi de işletilmeye başlanmış ve başlangıç olarak aynı şekilde sentetik atıksu ile adaptasyona tabii tutulmuş ardından artan NB konsantrasyonlarında çalışmaya başlanmıştır. Çalışma süresi boyunca KOİ, AKM, pH, ÇHİ, sıcaklık, ORP ve Nitrobenzen ölçümleri yapılmıştır.

4.1. Aktif Çamur Özellikleri

Çalışmada kullanılan aktif çamur Adana Pepsi Meşrubat Dolum Fabrikası'nın uzun havalandırmalı biyolojik aktif çamur arıtma tesisinden alınmıştır. Çamura özelliklerinin belirlenmesi için deneysel çalışmalara başlamadan önce karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Yapılan bu çalışmaya göre belirlenen değerler Çizelge 4.1.'de gösterilmektedir.

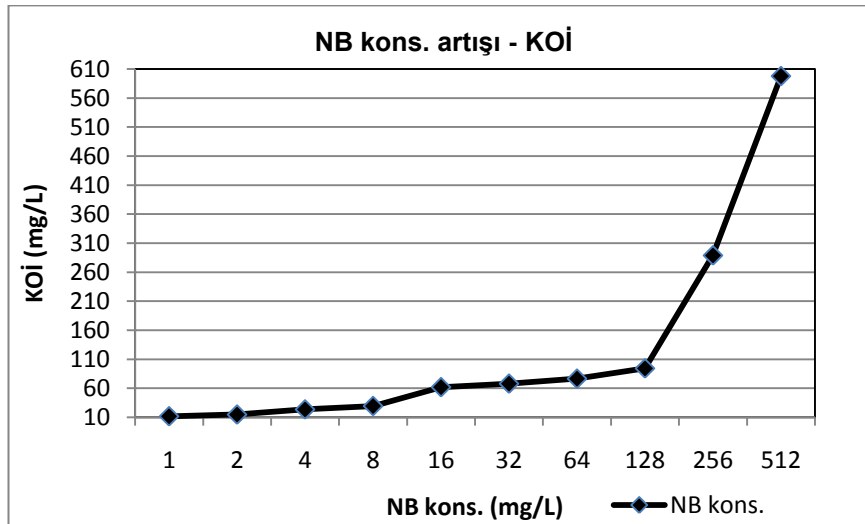
Çizelge 4. 1. Aktif çamur özelliklerini belirten bazı parametreler

Parametre	Birim	Değer
pH	-	7,8
ÇO	(mg)	5,6
Sıcaklık	(C ⁰)	19,4
AKM	(mg/L)	6900
KOİ	(mg/L)	15
ORP	(mV)	190
ÇHİ	(ml/L)	49

4.2. Nitrobenzenli (NB) Atıksu ile İlgili Ön Çalışmalar

4.2.1. Nitrobenzenin KOİ Konsantrasyonu

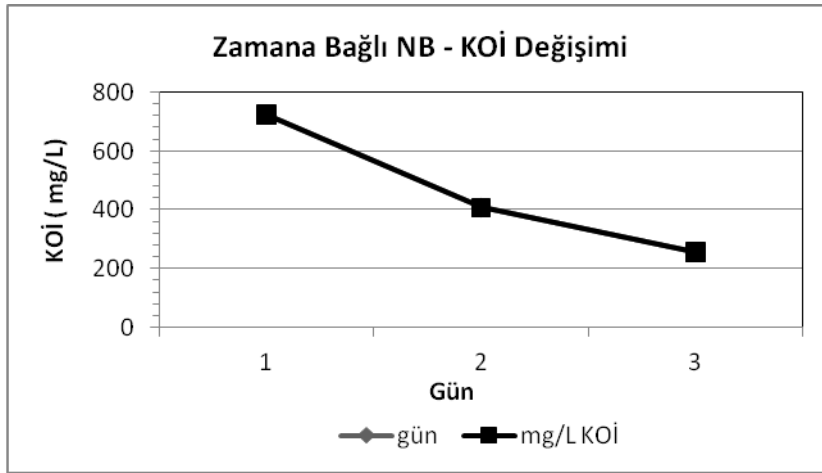
Nitrobenzen organik bir maddedir ve aktif çamur sistemine sentetik atıksu ile birlikte verilmektedir. Yapılan çalışmalarda sentetik atıksu KOİ konsantrasyonunun artan NB konsantrasyonuna paralel olarak arttığı görülmüştür. Sentetik atıksuyun ortama verdiği KOİ' nin yanı sıra NB ninde KOİ verdiği düşünülmüş ve bir dizi deneyler yapılmıştır. Sadece distile su kullanılarak hazırlanan NB çözeltisine kapalı refluks metodu ile 148 °C de yakılmak sureti ile KOİ deneyleri yapılmıştır. En düşük NB konsantrasyonu olan 1 mg/L de NB' nin KOİ değeri 12 mg/L ve en yüksek NB konsantrasyonu olan 512 mg/L de NB 'nin KOİ değeri 600 mg/L olarak bulunmuştur. Kuşçu ve ark., 2007, yaptıkları çalışmada NB' nin ortama KOİ vermesi nedeniyle, NB konsantrasyonu 20 mg/L den 400 mg/L' ye arttığı zaman, giriş KOİ konsantrasyonunun 3000 mg/L den 3400 mg/L' ye arttığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada konsantrasyon artışına bağlı olarak elde edilen bulgular Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 1. Nitrobenzenin dikromat ile oksidasyonunda ortaya çıkan KOİ değişimi

Çalışma süresince yapılan fiziksel ve kimyasal deneylerde, aktif çamurda NB nin ne tür farklılıklar gösterdiği ve bu farklılıkların deneysel ölçümlere nasıl yansıtıldığı da incelenmiştir.

Yapılan deneylerde atıksu tankındaki NB' li atıksu KOİ konsantrasyonunun gün geçtikçe belli oranda azaldığı görülmüştür. KOİ değerinde 3 gün içinde meydana azalma oranı yaklaşık olarak %65 civarındadır. Bu azalmanın nedeni olarak atıksu kabı içersinde meydana gelen biyolojik parçalanma, NB nin atmosferik bir kirletici olması nedeniyle uçuculuğu varsayılabilmektedir. KOİ konsantrasyonunda zamana bağlı meydana gelen değişim Şekil 4.2.' de gösterilmektedir.



Şekil 4. 2. NB nin zamana bağlı KOİ konsantrasyonunda meydana gelen değişim

4.3. Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Sistemi Bulguları

Uzun havalandırmalı aktif çamur sistemi oluşturmak için alınan çamur bir süre sentetik atıksu ile beslenmiştir. Daha sonra sentetik atıksu içindeki NB konsantrasyonları 1 mg/L' den başlayarak 800 mg/L' ye kadar arttırılmıştır. Yapılan çalışmalarda NB 'nin aktif çamurdan giderim veriminin araştırılmasının yanı sıra aktif çamurdaki değişikliklerde incelenmiştir. Bu amaçla uzun havalandırmalı aktif çamur sistemine 2 farklı işletme koşulu uygulanmış, bu çerçevede sentetik atıksu içindeki substrat konsantrasyonları ve NB oranları değiştirilmiştir. Böylece, sabit substrat konsantrasyonu ve azalan substrat konsantrasyonu olmak üzere 2 farklı işletme koşulu uygulanmıştır.

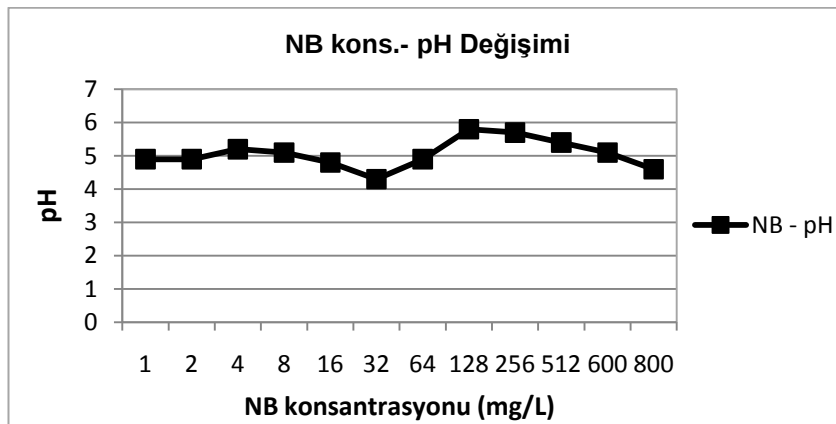
4.3.1. Sabit Substrat Konsantrasyonuna Bağlı Artan NB Konsantrasyonu Çalışma Verileri

Çalışmanın bu bölümünde aktif çamur sistemine giren sentetik atıksu içindeki substrat konsantrasyonu değiştirilmeden, NB konsantrasyonları arttırılmak suretiyle sistemin arıtma verimi üzerinde inceleme yapılmıştır. Reaktör beslemesi günlük olarak 5.5 L sentetik atıksu ile yapılmış ve 24 saatlik hidrolik bekletme süresinde sürdürülmüştür. Çalışmada aktif çamur için çamur yaşı başlangıçta 20 gün alınmıştır. Kullanılan sentetik atıksuya NB ilavesi 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 600 ve 800 mg/L olarak artan konsantrasyonlarda yapılmıştır.

Deneyler, çalışmada kullanılan en düşük Nitrobenzen konsantrasyonunu olan 1 mg/L den başlayarak en yüksek NB konsantrasyonu olan 800 mg/L ye kadar aynı koşullarda yapılmıştır. Çalışma sırasında çamurda pH, ÇHİ, ORP, AKM, KOİ ve NB konsantrasyon değişimlerine bakılmıştır. Deney sonuçları Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6 de gösterilmektedir.

4.3.1.1. pH Değişim Verileri

Çalışma sırasında pH ölçümleri günlük olarak yapılmıştır. pH değerlerinin substrat konsantrasyonunun sabit tutulduğu reaktör sisteminde 4,3 ile 6,7 arasında olduğu belirlenmiştir. pH değerinin en düşük ve en yüksek olduğu NB konsantrasyonları sırası ile 32 mg/L ve 256 mg/L dir. pH değerleri Şekil 4.3’ de gösterilmektedir.

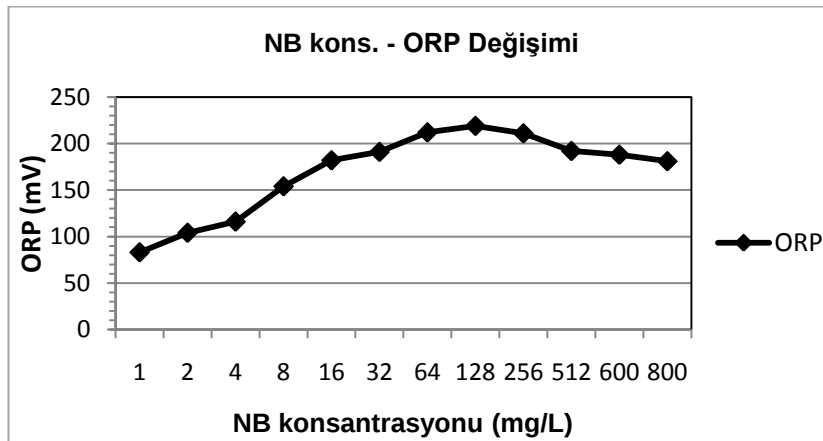


Şekil 4. 3. pH değerleri değişimi

Sağlıklı bir aktif çamur sisteminde optimum pH aralığının 7.0 – 7.5 arasında olduğu varsayılırsa NB' nin sabit organik madde konsantrasyonunun sağlandığı uzun havalandırmalı aktif çamur sisteminde düşük pH' a neden olduğu görülmektedir. Düşük pH' ın çok fazla etkili olmasa dahi aktif çamur sistemlerinde biyokütle oranını azalttığı ve aşırı çamur üretimini kısıtladığı düşünülmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2006). Ancak aktif çamurda asidik pH ları seven *Geotrichum* sp. gibi mantar organizmalarının da bulunduğu da unutulmamalıdır (Cooke, 1970) ki bunlar asidik çevreleri severler ve oralarda yaşarlar. Low ve Chase, (1998), tarafından yapılan çalışmada 100 mg/L paranitrofenol ilavesinde pH 7,0'den 6,2'ye düşürüldüğünde biyokütle azalımı % 62'den % 77'ye artmıştır.

4.3.1.2. ORP Değişim Verileri

Literatür incelemelerinde ORP ölçümlerinin aerobik sistemlerde pozitif, anaerobik sistemlerde ise negatif sonuç vermektedir. Uzun havalandırmalı aktif çamur içersinde ORP ölçümleri pH ölçümlerinde olduğu gibi günlük olarak yapılmıştır. Ölçümler sonunda en düşük ve en yüksek ORP değerleri sırası ile en düşük değer 1 mg/L NB konsantrasyonunda 83 mV ve en yüksek değer 32 mg/L NB konsantrasyonunda 261 mV olarak ölçülmüştür. Aktif çamur sistemine verilen tüm NB konsantrasyonları için ölçümü yapılan ORP sonuçları Şekil 4.4'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 4. NB konsantrasyonuna bağlı ORP değişimi

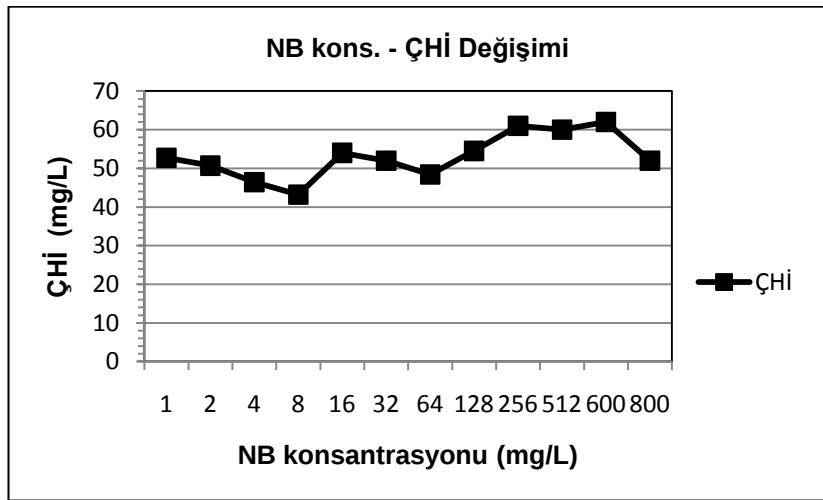
4.3.1.3. Çamur Hacim İndeksi (ÇHİ) Değişim Verileri

Aktif çamurda ÇHİ ölçümleri imhoff hunisi ile 30 dakika bekleme neticesinde Standart Metotlara uygun olarak yapılmıştır. ÇHİ sonuçları çamurun çökme karakteristiğini belirlemektedir. Buna göre;

$\text{ÇHİ} < 100 \text{ ml/g} \Rightarrow$ İyi çökelen çamur

$\text{ÇHİ} > 100 \text{ ml/g} \Rightarrow$ Şişkin çamur (ipliksi mikroorganizmalar)

$\text{ÇHİ} > 150 \text{ ml/g} \Rightarrow$ Aşırı şişkin çamur olarak ifade edilmektedir (Şahin, 2006). Bu çalışmada yapılan ölçümler sonunda çıkan sonuçlar ÇHİ hesaplama yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır .



Şekil 4. 5. NB konsantrasyonuna bağlı ÇHİ değişimi

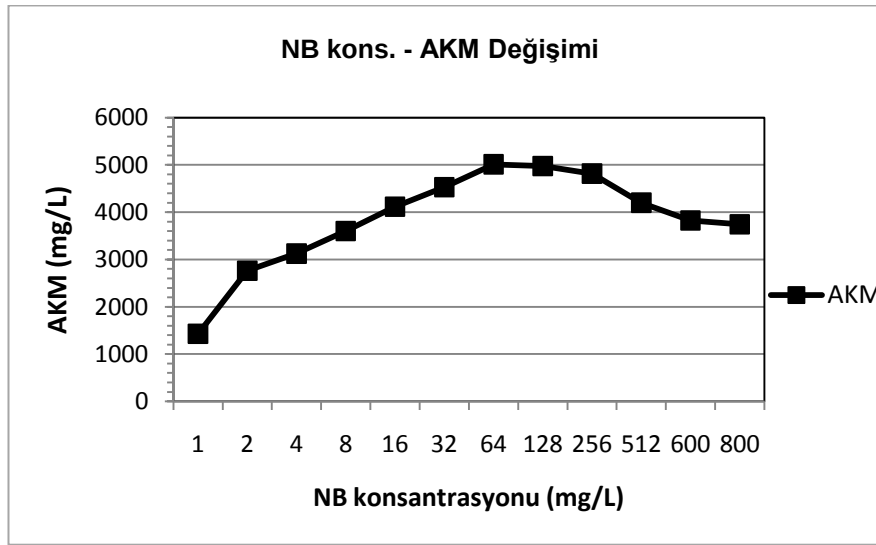
ÇHİ ölçümleri sonunda en düşük ve en yüksek konsantrasyonlar sırası ile 8 mg/L NB konsantrasyonu ve 32 mg/L NB konsantrasyonunda ölçülmüştür. 8 mg/L NB konsantrasyonunda ölçülen ÇHİ değeri 43.3 ml/g, 32 mg/L NB konsantrasyonunda ölçülen ÇHİ değeri ise 73 ml/g dır. Gomolka ve Gomolka (1979), yaptıkları çalışmada NB konsantrasyonun artmasına bağlı olarak çamur hacim indeksinin de bir miktar arttığını gözlemlemişler ve özellikle reaktör biokütlesindeki bu değişimin 20-25 g/m³ NB konsantrasyonunda olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmada hesaplanan ÇHİ değerleri < 100 ml/g olarak belirlenmiştir.

Buna göre kullanılan çamur iyi çökelebilen çamur özelliklerine sahiptir. Ölçüm sonuçları Şekil 4.5 de gösterilmektedir.

4.3.1.4. Askıda Katı Madde (AKM) Değişim Verileri

AKM miktarı NB konsantrasyonunun artışına paralel olarak bazı değişiklikler göstermektedir. Başlangıç NB konsantrasyonu olan 1 mg/L den 64 mg/L ye kadar AKM miktarı yaklaşık olarak % 75 civarında bir artış göstermiştir.

Bu artışa bağlı olarak düşük NB konsantrasyonunda NB nin çamura herhangi bir toksik etki yapmadığı söylenilebilir. Bu nedenle NB konsantrasyonun en düşük olduğu 1 mg/L de AKM nin 1427 mg/L, NB konsantrasyonunun en yüksek olduğu 64 mg/L de ise AKM değerinin 6100 mg/L olduğu belirlenmiştir.

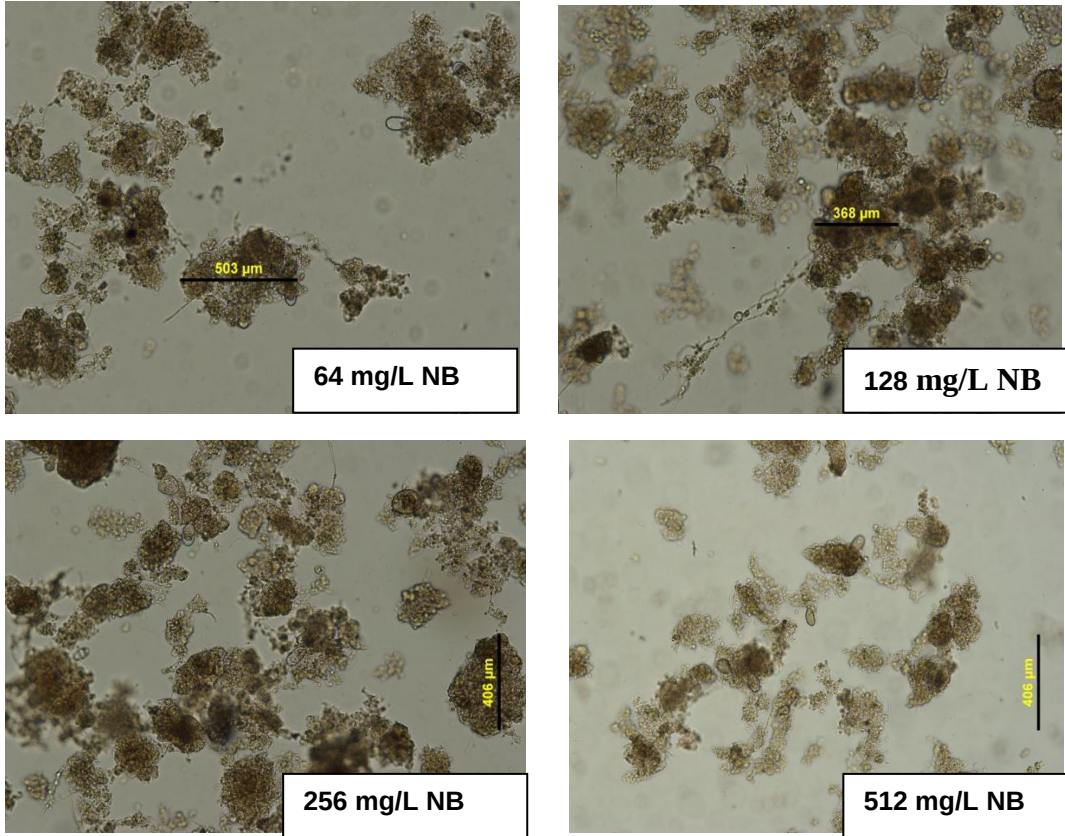


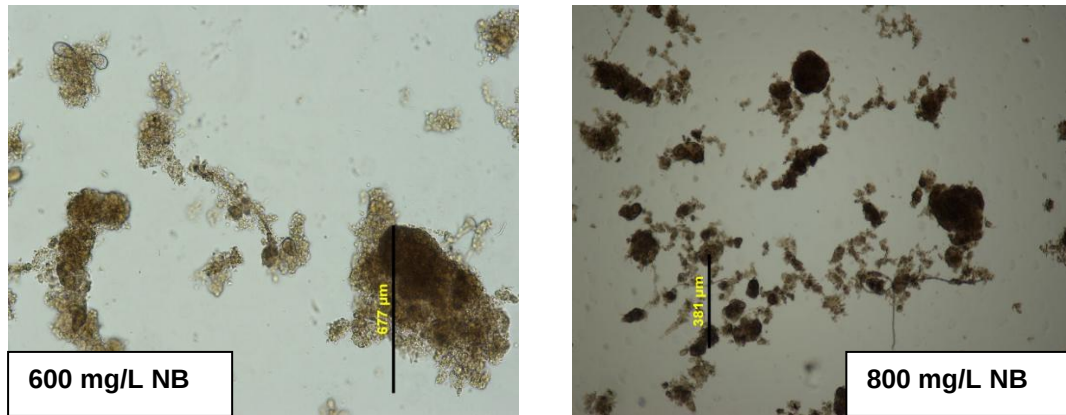
Şekil 4. 6. Nitrobenzen konsantrasyonuna bağlı AKM değişimi

AKM miktarı 64 mg/L NB konsantrasyonunda 6100 mg/L de en yüksek değere ulaştıktan sonra NB konsantrasyon artışına bağlı olarak bir düşüş göstermiştir. AKM miktarının en düşük olduğu NB konsantrasyonu 800 mg/L ve en düşük olduğu değer 3700 mg/L dir. Gomolka ve Gomolka (1979), çalışmalarında düşük NB konsantrasyonlarında oksijen tüketimi ve CO₂ üretiminin biokütlenin endojenik solunumu sonucu olduğunu deneylerin tamamlanmasından sonra AKM miktarının belirli bir düşüş gösterdiğini bildirmişlerdir. NB konsantrasyonuna bağlı AKM değişimi Şekil 4.6'da gösterilmektedir. NB konsantrasyonunun organik madde miktarı sabit kalsa dahi aktif çamur içerisinde bir miktar toksik olduğu ve çamur kalitesini konsantrasyon artışına bağlı olarak bozulduğu düşünülmektedir. Yüksek

konsantrasyonlarda meydana gelen bu bozulma yaklaşık olarak %40 azalma şeklinde ifade edilebilir.

Aktif çamur bünyesinde bulunan ve çamur içersinde arıtımı gerçekleştiren bakterilerin NB nin yüksek konsantrasyonlarından etkilenmesi sonucu çamur kalitesinin bozulduğu ve aktif çamur flok yapısının bozularak çamur yoğunluğunun azalması ile askıda katı madde oranının düştüğü bu şekilde açıklanabilir. Bu çalışmada kullanılan aktif çamur floklarının düşük ve yüksek NB konsantrasyonlarında laboratuvar ortamında mikroskopta çekilen fotoğrafları Şekil 4.7' de gösterilmektedir.



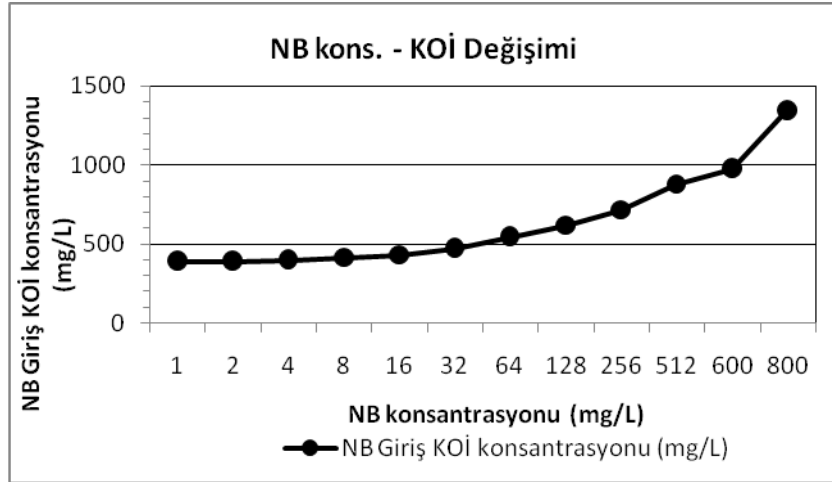


Şekil 4. 7. NB konsantrasyon artışına bağlı aktif çamur mikrobiyolojisi

Çalışmalar sırasında aktif çamur reaktör sisteminin havalandırma bölmesinden alınan çamur örnekleri konsantrasyon artışına bağlı olarak mikroskopta 100 (10x10) katına kadar büyütülerek incelenmiştir. NB nin aktif çamurda gösterdiği en belirgin etki NB konsantrasyonu arttıkça floc çapının küçülmesidir. Bunun nedeninin 64 mg/L NB konsantrasyonu ve sonraki artan konsantrasyonlarda NB nin floclar içindeki mikroorganizmalara toksik gelerek zarar görmesi olabileceği düşünülmektedir. Nitekim, Gomolka ve Gomolka, (1979) yaptıkları çalışmada yüksek konsantrasyonlarda NB nin mikroflora için toksik olduğunu ve NB konsantrasyonu 1000 g/m^3 ü aştığı zaman biyolojik giderim sürecine katılan tüm mikroorganizmaların ölmüne neden olduğunu bildirmişlerdir. Tüm NB konsantrasyon uygulamalarında serbest yüzen silli organizmaların ve sesil (sabit) silli organizmaların aktif çamurda sık sık rastlandığı ancak 512 mg/L den sonraki uygulamalarda bu organizmaların tamamen ortadan kaybolduğu görülmektedir.

4.3.1.5. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Değişim Verileri

Aktif çamur beslenmesi için kullanılan sentetik atıksu endüstriyel bir kirletici olarak kullanılan NB ile birlikte sisteme verilmiştir. NB, artan konsantrasyonlarda atık suya karıştırılmış ve bu da giriş sentetik atıksu KOİ konsantrasyonunun artmasına neden olmuştur. NB siz giriş sentetik atıksu KOİ konsantrasyonu $380 \pm 20 \text{ mg/L}$ dir. NB konsantrasyon artışına bağlı olarak giriş atıksuyu KOİ konsantrasyonu en düşük NB konsantrasyonu olan 1 mg/L de ortalama 391 mg/L civarında iken, en yüksek NB konsantrasyonu olan 800 mg/L de 1350 mg/L KOİ ye kadar artmıştır.



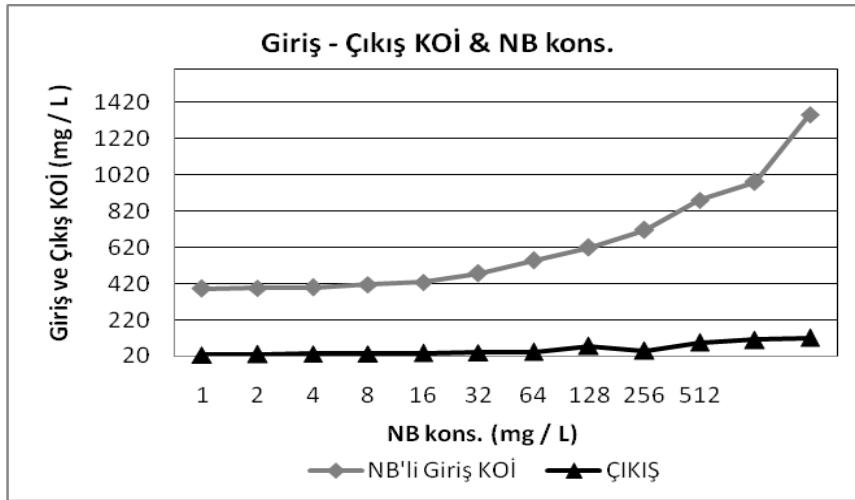
Şekil 4. 8. NB konsantrasyonuna bağlı giriş KOİ değişimi

NB içeren atıksu numunesinde meydana gelen giriş atıksuyu KOİ konsantrasyonundaki artış 32 mg/L NB konsantrasyonunda 475 mg/L iken 800 mg/L NB konsantrasyonunda 1350 mg/L ye kadar yaklaşık olarak % 65 oranında artış göstermiştir. KOİ konsantrasyonundaki bu artışın artan NB konsantrasyonuna bağlı değişimi Şekil 4.8’de gösterilmektedir. KOİ konsantrasyonunda ki bu artış aktif çamurda farklı etkilere yol açmış ve NB nin toksik yapısı nedeni ile arıtma verimini bir miktar düşürmüştür. Başlangıç giriş KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak çıkış suyu KOİ konsantrasyonu artışına bağlı olarak çıkış suyu KOİ konsantrasyonu da bir artış göstermiş ve organik madde yükünün aşırı artmasından dolayı çıkış suyu kalitesinin az da olsa bozulduğu düşünülmüştür.

Oh ve Bartha, (1997), çalışmalarında Nitrobenzenin biyolojik arıtma sistemlerinde aktif çamurdaki mikroorganizmaların büyümesini engelleyebildiği bildirmişlerdir. Oh ve Bartha, (1997), çalışmasına paralel olarak bu çalışmada da NB konsantrasyon artışının aktif çamur mikroorganizmalarına toksik geldiği ancak uçucu özelliğinden dolayı az miktar etkileyerek çamur kalitesini bozarak çıkış suyu KOİ konsantrasyonunda artışa neden olduğu düşünülmektedir. Çıkış suyu kalitesinde meydana gelen bu az miktardaki bozulma NB konsantrasyonunun 128 mg/L ye artması ile fark edilmiştir (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10). Gomolka ve Gomolka (1979), tarafından yapılan çalışmada evsel atıksuya 100 g/m³e kadar NB eklenmesinin

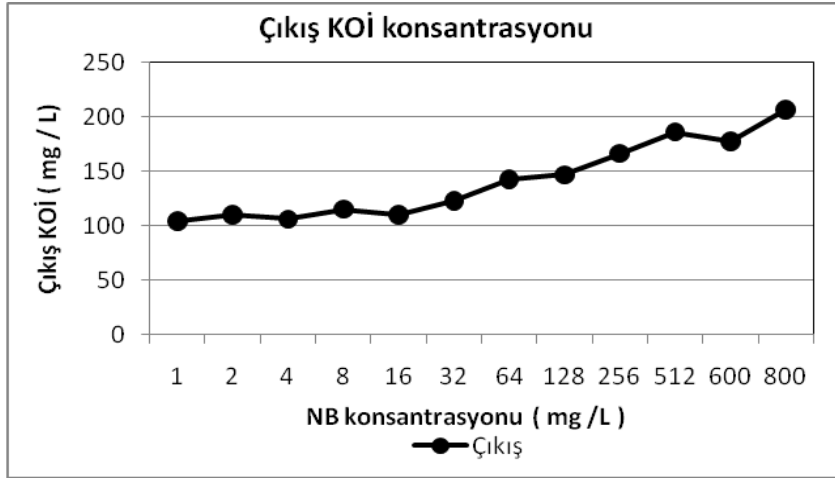
havalandırma süresince oksijen tüketimini ve CO₂ üretimini etkilemediğini, 100 g/m³ geçmeyen NB konsantrasyonlarının inhibe edici olmadığını bildirmişlerdir.

Çıkış suyu KOİ konsantrasyonundaki en düşük ve en yüksek konsantrasyonlar sırası ile 1 mg/L de 27 mg/L KOİ ve 800 mg/L de 121 mg/L KOİ dir. NB konsantrasyonuna bağlı giriş ve çıkış atıksuyu KOİ değişimleri Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



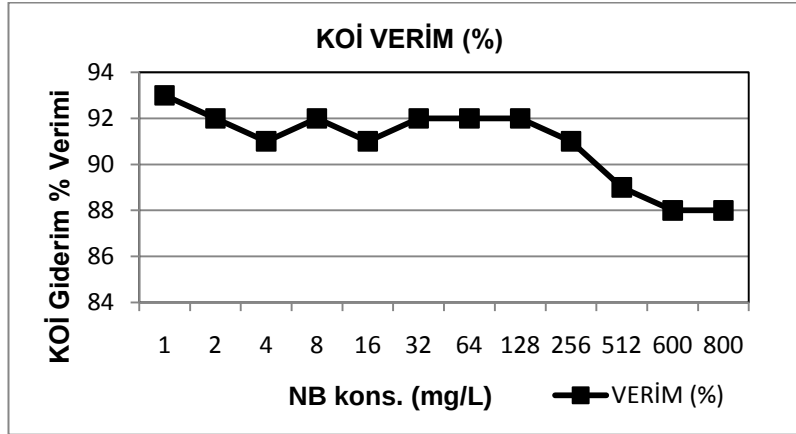
Şekil 4. 9. NB konsantrasyon artışına bağlı Giriş ve Çıkış atıksuyu KOİ değişimi

Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi giriş atık suyundaki NB ve KOİ artışı çıkış KOİ konsantrasyonunu çok fazla etkilememektedir. Ancak arıtma veriminin %88 e kadar azalmasına neden olarak, NB konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak çamurda bulunan mikroorganizmaların toksik etki görmesi ve arıtımı sağlıklı yürütememelerine bağlı olarak bozulduğu gösterilebilir. Bir diğer neden de flok yapısının NB konsantrasyonu artması ile daha küçük parçalara ayrılarak, dağılan flokların bir kısmı çıkış suyunda AKM şeklinde görülerek suyun bulanıklaşmasına neden olmuştur. Şekil 4.10'da NB konsantrasyonuna bağlı çıkış KOİ artışı gösterilmektedir.



Şekil 4. 10. NB konsantrasyonuna bağlı çıkış KOİ konsantrasyonu

Bu olumsuzluklara rağmen aktif çamur sisteminin arıtma yapmadığını söylemek mümkün görülmemektedir. Aktif çamur çıkış suyu kalitesinin bir miktar bozulmasına ve buna bağlı olarak KOİ konsantrasyonunun artmasına karşın giderim verimi %88-93 arasında olmaktadır. Gomolka ve Gomolka, (1979), çalışmalarında 20 g/m^3 den fazla benzenin %100 e yakının giderildiğini ve artan NB konsantrasyonu ile girdim verimin azalarak %89 a düştüğünü bildirmişlerdir. Ayrıca yine aynı çalışmalarında NB nin olumsuz etkilerinin özellikle 600 g/m^3 gibi yüksek başlangıç konsantrasyonlarında belirgin hale geldiğini ve başlangıç konsantrasyonu olan 600, 800 ve 1000 g/m^3 NB konsantrasyonlarında oksijen alımının havalandırma zamanına karşı yükseldiğini ancak NB konsantrasyonunun sabit kaldığını söylemişlerdir. Bunun nedeninin bazı bakterilerin yüksek NB konsantrasyonlarında dahi organik maddeyi parçalayabildiklerinin bir göstergesi olduğunu bildirmişlerdir. Giderim verimin en düşük olduğu NB konsantrasyonu 800 mg/L ve verimin en yüksek olduğu NB konsantrasyonu 1 mg/L de dir Şekil 4.11' de gösterilmektedir.



Şekil 4. 11. NB konsantrasyon artışına bağlı KOİ giderim verimi değişimi

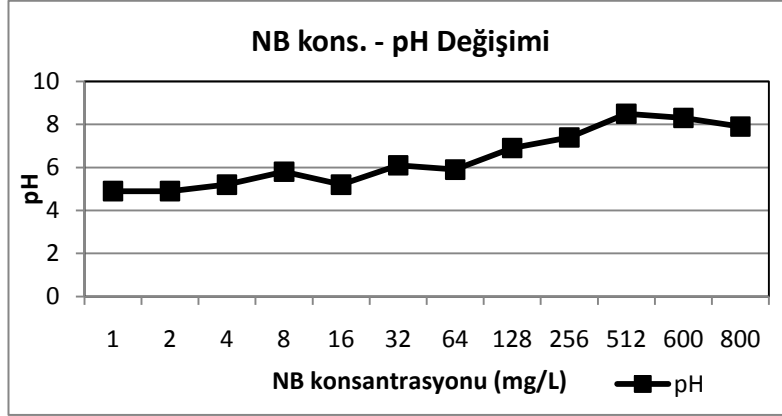
4.3.2. Azalan Substrat Konsantrasyonuna Bağlı Artan NB Konsantrasyonu Çalışma Verileri

Uzun havalandırmalı aktif çamur sisteminde NB giderimi üzerine yapılan bir diğer çalışma, azalan substrat konsantrasyonuna bağlı olarak NB konsantrasyonunun artması ile giderim veriminin araştırılmasıdır. Bu çalışmada aktif çamur sisteminde hidrolik bekletme süresi olarak 24 sa. seçilmiş, çamur yaşı 20 gün olarak belirlenmiş ve reaktör günlük 5.5 L sentetik atıksu ile beslenmiştir. Reaktör içersinde organik madde konsantrasyonu azaltılıp artan konsantrasyonlarında NB ilavesi yapılmıştır. NB ilavesi 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 600 ve 800 mg/L olarak yapılmıştır. Böylece sisteme verilen NB ne karşı aktif çamurdaki değişimleri ve giderim verimi incelenmiştir.

4.2.2.1. Azalan Substrat Konsantrasyonunda pH Değişim Verileri

Uzun havalandırmalı aktif çamur sistemi ile yapılan çalışmada pH ölçümleri günlük olarak yapılmıştır. pH değerlerinin substrat konsantrasyonunun azalıp NB konsantrasyonunun arttığı reaktör sisteminde artan NB konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı görülmüştür. Sabit substrat konsantrasyonun sağlandığı aktif çamur sistemi ile azalan substrat konsantrasyonunun sağlandığı aktif çamur sistemi pH değerleri karşılaştırıldığında sabit substrat konsantrasyonunda pH değerlerinin daha düşük olduğu, azalan substrat konsantrasyonunun sağlandığı sistemde ise pH

değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu artışın nedeni olarak azalan substrat çalışmasında sentetik atık suda bulunan bileşenlerin değişimi gösterilebilir.

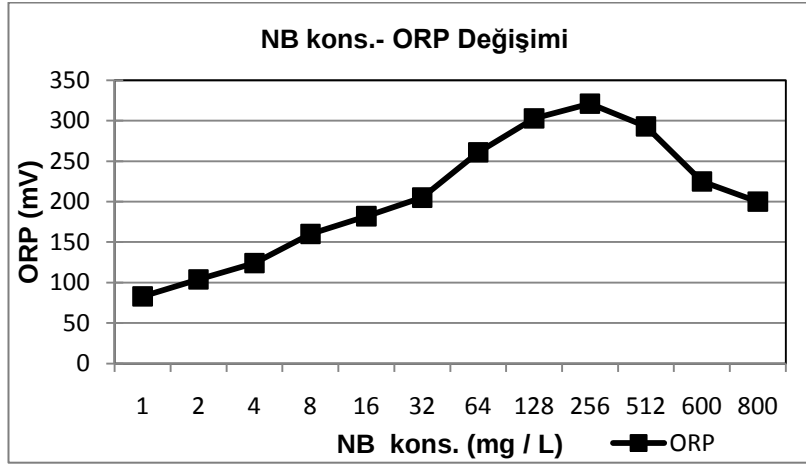


Şekil 4. 12. Azalan substrat konsantrasyonunun da pH değişimi

Sistemde en düşük ve en yüksek pH değerlerinin 4,9 ile 8,5 arasında olduğu görülmüştür. En düşük pH değeri başlangıç NB konsantrasyonu olan 1 mg/L de, en yüksek pH değeri ise 512 mg/L NB konsantrasyonunun da görülmüştür. pH değerlerinin artan NB konsantrasyonuna bağlı olarak değişiminin gösterildiği pH değişim grafiği Şekil 4.12’ de gösterilmektedir.

4.3.2.2. Azalan Substrat Konsantrasyonunda ORP Değişim Verileri

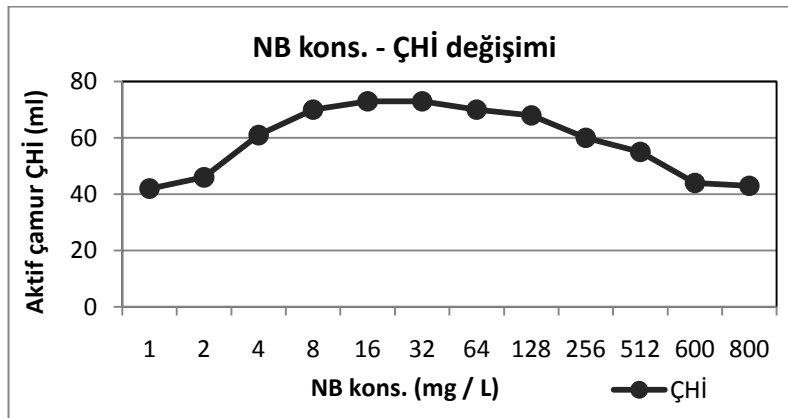
Aktif çamurda ORP ölçümleri günlük olarak reaktör içerisinde ölçülmüştür. Ölçümler sonunda en düşük ve en yüksek ORP değerleri NB konsantrasyonlarına bağlı olarak sırası ile 4 mg/L de 83 mV ve 256 mg/L de 351 mV olarak bulunmuştur. Sabit substrat konsantrasyonunda artan NB konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan çalışmada bulunan en düşük ve en yüksek ORP değerleri ile bu çalışmada elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında değerlerin birbirine yakın olduğu ancak en düşük ve en yüksek değerlerin farklı konsantrasyonlarda kendini gösterdiği görülmüştür. Sabit substrat konsantrasyonu ile yapılan çalışma göz önüne alındığında ORP değerlerinin azalan substrat çalışmasına kıyasla daha düşük değerlerde olduğu bulunmuştur. ORP değerlerinin artan NB konsantrasyonuna bağlı olarak değişim grafiği Şekil 4.13’ de gösterilmektedir.



Şekil 4. 13. Azalan substrat konsantrasyonunun da ORP değişimi

4.3.2.3. Azalan Substrat Konsantrasyonunda Çamur Hacim İndeksi (ÇHİ) Değişim Verileri

Azalan substrat konsantrasyonunda artan NB konsantrasyonuna bağlı olarak ÇHİ ölçümleri günlük olarak yapılmıştır. Ölçümler sonunda NB konsantrasyonuna bağlı olarak bulunan en düşük ve en yüksek ÇHİ değerleri sırası ile en düşük 42 mL/g ve en yüksek 73 mL/g olarak bulunmuştur. En düşük değer aktif çamur kalitesinin henüz NB konsantrasyonundan fazla etkilenmediği ve çökeltimin daha iyi olduğu 1 mg/L NB konsantrasyonunda, en yüksek değer ise 16 mg/L ve 32 mg/L NB konsantrasyonlarında elde edilmiştir. ÇHİ sonuçları NB konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak Şekil 4.14' de gösterilmektedir.



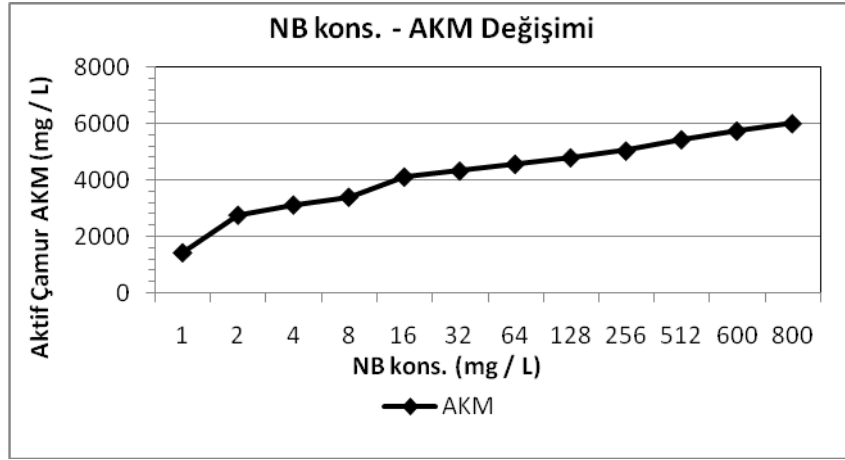
Şekil 4. 14. Azalan substrat konsantrasyonunda ÇHİ değişimi

Azalan substrat konsantrasyonu ile yapılan bu çalışmada ÇHİ değerleri NB konsantrasyonuna bağlı olarak 16 mg/L den sonra NB konsantrasyonunun artması ile beraber artmaya başlamaktadır. Buna neden olarak NB nin aktif çamur kalitesini bozduğu ve çamur çökelebirliliğinin azaldığı düşünülmektedir. Sabit substrat konsantrasyonu ile yapılan çalışmalarda en düşük ÇHİ değerinin 8 mg/L NB konsantrasyonunda 43,3 mL/g, en yüksek değerin ise bu çalışmada da olduğu gibi 32 mg/L NB konsantrasyonunda ve 73 mL/g olarak bulunduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda aktif çamurda işletme koşullarının sabit tutulup, NB konsantrasyonun arttırıldığı, substrat konsantrasyonunun azaltılmasının ÇHİ değerlerinin değişmesine farklı bir etki göstermediği görülmüştür.

4.3.2.4. Azalan Substrat Konsantrasyonunda Askıda Katı Madde (AKM)

Değişim Verileri

AKM değerlerinde meydana gelen değişim azalan substrat konsantrasyonuna bağlı olarak artan NB konsantrasyonlarında günlük olarak ölçülmüştür. AKM miktarında ölçülen en düşük ve en yüksek değerler sırası ile en düşük AKM miktarı 1 mg/L NB konsantrasyonunda 1427 mg/L, en yüksek AKM miktarı ise 800 mg/L NB konsantrasyonunda 6010 mg/L dir. Substrat miktarının azalmasına orantılı olarak artan NB konsantrasyonuna paralel bir artış göstermiştir. En düşük değer aktif çamurun NB konsantrasyonuna başlangıç değeridir ve sabit substrat miktarında yapılan çalışma ile aynı degerdedir. Artan NB konsantrasyonuna bağlı olarak değişen AKM miktarı Şekil 4.15' de gösterilmektedir.



Şekil 4. 15. Azalan substrat konsantrasyonunda AKM değişimi

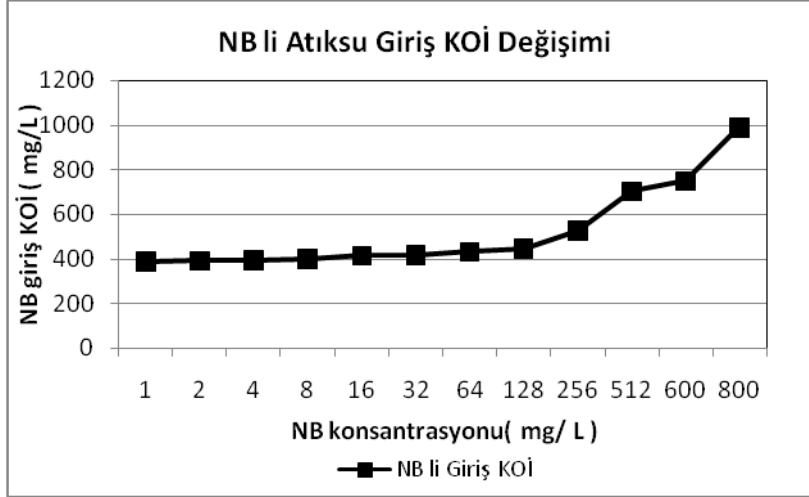
Yapılan sabit substrat ve azalan substrat çalışmalarının her ikisinde de günlük çamur atımı başlangıçta 20 gün alınmış ancak sonra durdurulmuştur. Buna bağlı olarak sabit substrat miktarı ile yapılan çalışmada substrat konsantrasyonunun sabit tutulması ve NB nin de bir organik madde olduğu varsayılırsa çamur içerisinde aşırı organik madde miktarının artması ve içsel solunumun gerçekleşmesi ile çamur miktarında NB konsantrasyonunun arttığı belli bir noktaya kadar AKM nin arttığı ancak NB konsantrasyonunun en yüksek değerlere ulaşmaya başladığı noktalarda AKM miktarının bir düşüş gösterdiği görülmektedir. Ancak azalan substrat ile yapılan çalışmada çamura verilen organik madde miktarı azalmasına, NB konsantrasyonu artmasına karşın çamur hacmi, konsantrasyon artışına paralel bir artış göstermiştir.

4.3.2.5. Azalan Substrat Konsantrasyonunda Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Değişim Verileri

Giriş atıksuyunda meydana gelen KOİ artışı sabit substrat miktarı ile yapılan çalışmaya kıyasla daha az olmaktadır. Bunun nedeni olarak organik madde miktarının azaltılması ve dolayısıyla olması gerekenden daha az organik madde girmesi söylenebilmektedir.

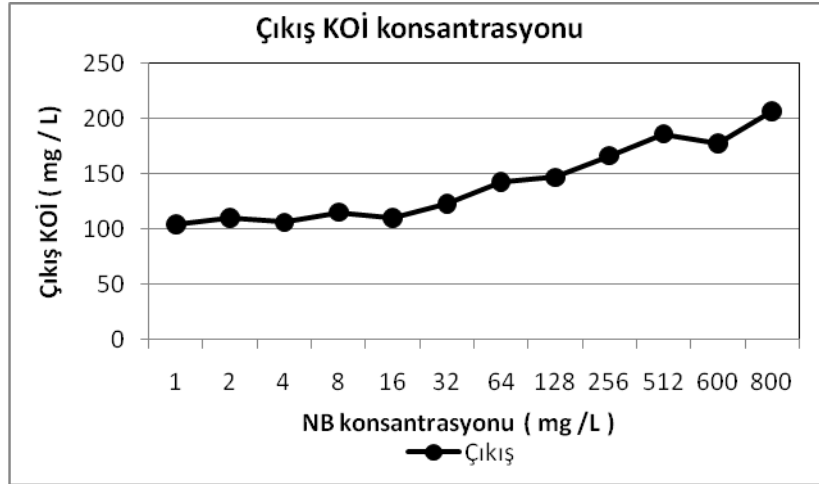
Azalan substrat ile yapılan bu çalışmada giriş atıksuyu KOİ konsantrasyonu en düşük ve en yüksek değerleri sırası ile en düşük değer NB başlangıç konsantrasyonu 1 mg/L de 386 mg/L KOİ, en yüksek değer ise en yüksek NB

konsantrasyonu olan 800 mg/L de 990 mg/L KOİ dir. NB artışına paralel olarak giriş atıksuyu KOİ konsantrasyonu değişimini gösteren grafik Şekil 4.16’da gösterilmektedir.



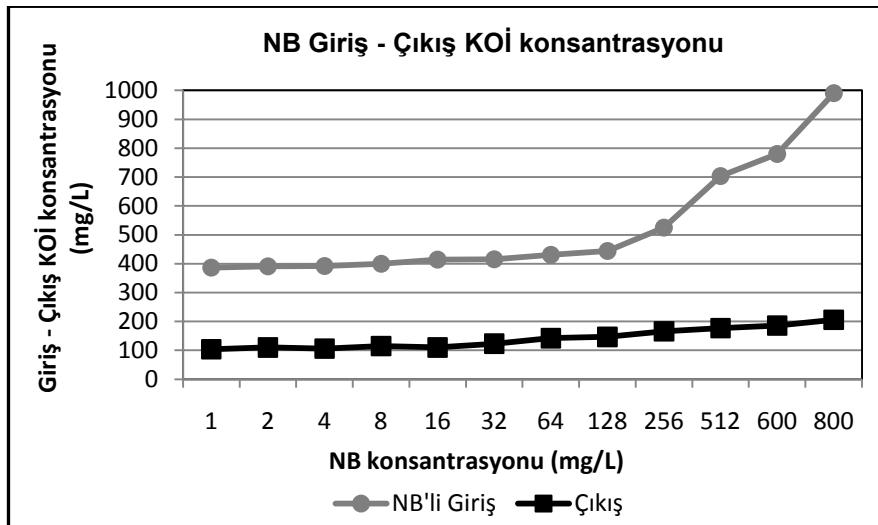
Şekil 4. 16. Azalan substrat konsantrasyonunda giriş atıksuyu KOİ değişimi

Yapılan araştırmalar NB nin aktif çamura toksik geldiğini ve çamur içerisindeki mikroorganizmalara zararlı olduğunu söylemektedir. Buna bağlı olarak yapılan bu çalışmada mikroorganizmaların ihtiyacı olan organik maddenin yerini NB nin alması aktif çamurun kalitesinin bozulmasına neden olmuştur. Aktif çamur bünyesinde bulunan ve arıtıma katkıda bulunan mikroorganizmaların zarar görmesi ve arıtımı gerçekleştirememeleri sonucu çıkış suyu kalitesinde bir miktar bozulma olduğu görülmüştür. Çıkış suyu KOİ konsantrasyonu giriş suyu NB konsantrasyonu artışına paralel olarak artış göstermiştir. Aktif çamur sistemi çıkış suyu KOİ konsantrasyonu değişimini gösteren grafik Şekil 4.17’ de gösterilmektedir.



Şekil 4. 17. Azalan substrat konsantrasyonunda çıkış atıksuyu KOİ değişimi

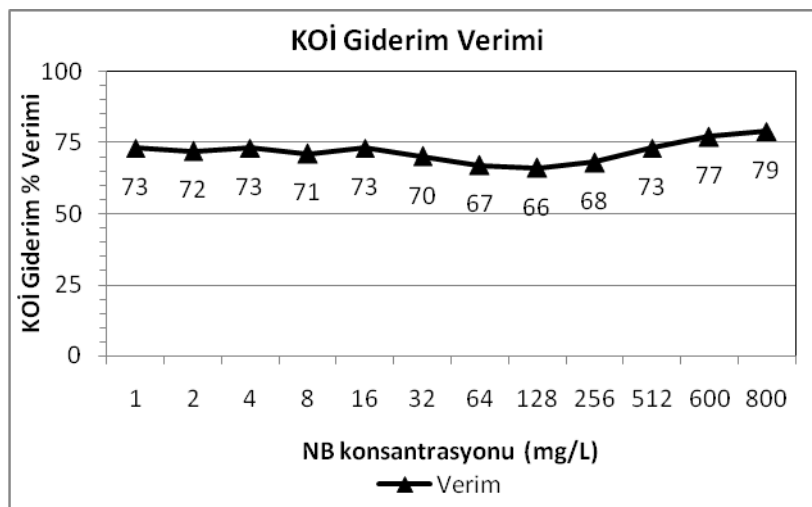
Çıkış suyunda KOİ konsantrasyonunun en düşük ve en yüksek olduğu değerler sabit substrat konsantrasyonunda yapılan deneylerle benzerdir. En düşük KOİ konsantrasyonu başlangıç NB konsantrasyonu olan 1 mg/L NB de 104 mg/L KOİ, en yüksek değer ise NB konsantrasyonunun en yüksek konsantrasyonu olan 800 mg/L NB de 206 mg/L KOİ dir. Sabit substrat ile yapılan çalışmada bulunan değerlerin azalan substrat ile yapılan çalışmaya nazaran daha düşük olması, sisteme verilen organik madde miktarının daha yüksek olması buna bağlı olarak mikroorganizmalara olan toksisiteyi biraz olsun engellediği düşünülmektedir.



Şekil 4. 18. Azalan substrat konsantrasyonunda NB li giriş ve çıkış atıksuyu KOİ değişimi

Çıkış suyu KOİ konsantrasyonu yapılan farklı (sabit ve azalan) substrat konsantrasyonlarında yapılan deneylerde görüldüğü gibi NB konsantrasyonu arttırıldıkça artmaktadır. NB her ne kadar uçucu özelliğe sahip bir organik kirletici olsa da aktif çamura verildiği anda çamur bünyesinde bulunan mikroorganizmaların bir kısmına toksik gelmiş olabilir ve çamur kalitesini bozarak arıtma verimini bu yüzden % 80 lerin altına düşürmüş olabilir. Ancak 1 mg/L de % 73, 800 mg/L uygulamasında da % 79 giderim veriminin ortaya çıkması bu düşüncüyü desteklememektedir. Bu konunun detaylı araştırılması gerekir. Çalışmanın bu kısmında aktif çamura verilen NB li giriş atıksuyu ve çıkış atıksuyunun nasıl paralel bir artış gösterdiği, giriş ve çıkış atıksularının NB konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.18’ de gösterilmektedir.

Başlangıç konsantrasyonu olan 1 mg/L NB konsantrasyonunda giriş ve çıkış atıksuyuna bağlı giderim verimi %73 iken en yüksek NB konsantrasyonu olan 800 mg/L de giderim verimi %79 dur. Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlara göre NB konsantrasyonunun yükselmesi ile beraber giriş atıksuyu KOİ konsantrasyonunun artması, çıkış atıksuyu kalitesinde ciddi bir bozulma olmasına ve KOİ konsantrasyonunda bir artış görülmesine neden olmuştur. Yüksek konsantrasyon da giderim veriminin başlangıç konsantrasyonuna göre az da olsa yüksek olduğu Şekil 4.19’ da görülmektedir.



Şekil 4. 19. Azalan substrat konsantrasyonun da KOİ giderim verimi

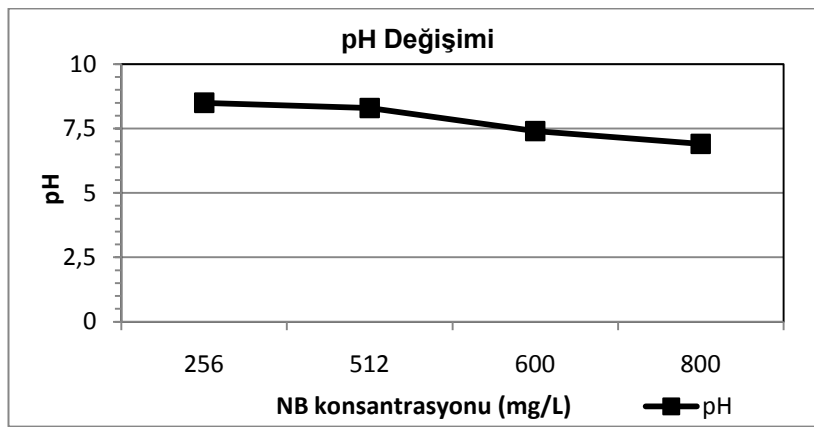
KOİ giderim veriminin en düşük olduğu NB konsantrasyonu 128 mg/L ve veriminin en düşük olduğu değer % 66 dır. Sabit substrat konsantrasyonu ile yapılan çalışmada elde edilen giderim verimi azalan substrat ile yapılan bu çalışma ile karşılaştırıldığında, substrat miktarının sabit kalması bakteri faaliyetlerini olumlu yönde etkilemiş ve çıkış suyu KOİ konsantrasyonunun azalan organik maddede yapılan çalışmaya oranla daha düşük seviyelerde olduğu görülmüştür. Sabit substrat konsantrasyonunda yapılan çalışmada giderim veriminin %88-93 arasında olması giriş atıksuyuna NB ilavesinin artan konsantrasyonlarda yapılsa dahi organik madde miktarının sabit kalması ile bakterilerde besi maddesi eksikliği yaratmadığını ve artımının çamur kalitesinin bir miktar bozulmasında dahi başarıyla gerçekleştirdiğini düşündürmektedir.

4.4. Kesikli Aktif Çamur Sistemi Araştırma Bulguları

Çalışmanın bu bölümünde reaktörün beslenmesi ve havalandırması 24 sa. süre ile doldur-boşalt prensibi kullanılarak yapılmıştır. Hidrolik bekletme süresi olarak 24 sa. seçilmiş ve günlük besleme miktarı sisteme verilen NB miktarına paralel olarak değişmiştir. Kesikli aktif çamur sistemi uzun havalandırmalı aktif çamur sistemi koşulları ile aynı koşullarda çalıştırılmıştır. Sisteme yapılan NB ilavesi yüksek konsantrasyonlarda şok yüklemeler halinde yapılmıştır. Sisteme verilen NB konsantrasyonları 256 mg/L, 512 mg/L, 600 mg/L ve 800 mg/L dir. Sadece yüksek konsantrasyonlarda çalışmasının nedeni olarak uzun havalandırmalı sistemde iki farklı substrat konsantrasyonunda düşük konsantrasyonlardan yüksek konsantrasyonlara kadar denenmiş olması ve kesikli aktif çamur sisteminin farklı prensipte çalışması sebebi ile aktif çamurun sadece yüksek konsantrasyonlarda şok yüklemelere karşı göstereceği tepkinin belirlenmesi olarak düşünülmüştür. Çalışma sırasında kesikli aktif çamur sisteminde NB giderimi üzerine yapılan çalışmalarda pH, ORP, Çİİ, AKM ve KOİ değişimi izlenmiş ve grafiksel olarak belirtilmiştir.

4.4.1. Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Artan NB Konsantrasyonuna Bağlı Olarak pH Değişiminin İzlenmesi

Çalışma sırasında aktif çamurda ölçülen en düşük ve en yüksek pH değerleri sırası ile en düşük değer 800 mg/L NB konsantrasyonunda 6,9, en yüksek değer ise 256 mg/L NB konsantrasyonunda 8,5 olarak ölçülmüştür. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı pH değişimi Şekil 4.20’ de gösterilmektedir.

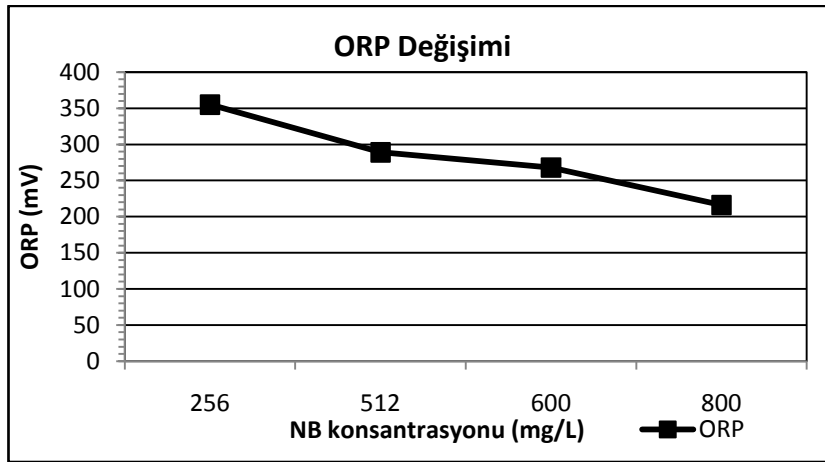


Şekil 4. 20. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı pH değişimi

Azalan substrat ile yapılan çalışmada elde edilen verilerin en düşük 256 mg/L de 7,4, en yüksek 512 mg/L de 8,5 olduğu görülmüştür. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre yüksek konsantrasyonlardaki NB eklenmesinde pH verilerini çok etkilemediği, substrat konsantrasyonları farklı olsa dahi yaklaşık olarak aynı sonuçları verdiği görülmektedir. Ancak yapılan bu çalışmalarda olduğu gibi yüksek konsantrasyonlardaki NB ilavelerinde sağlıklı bir aktif çamurda olması gereken normal pH değerlerinden daha yüksek veriler elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak arıtım sırasında reaktöre verilen sentetik atık suyun bileşenlerinin değiştirilmesi gösterilebilir.

4.4.2. Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Artan NB Konsantrasyonuna Bağlı Olarak ORP Değişiminin İzlenmesi

Kesikli aktif çamur sisteminde ORP ölçümleri pH ölçümlerine paralel olarak günlük ve doldur boşalt sırasında yapılmıştır. Ölçümler sonunda elde edilen en düşük ve en yüksek değerler NB konsantrasyonuna bağlı olarak sırası ile en düşük değer 800 mg/L NB konsantrasyonunda 216 mV, en yüksek değer 256 mg/L NB konsantrasyonunun da 647 mV dur. Yapılan çalışmalarda gösterdiği üzere ORP değeri aktif çamurda yaşayan bakterilerin verimliliğini göstermektedir.



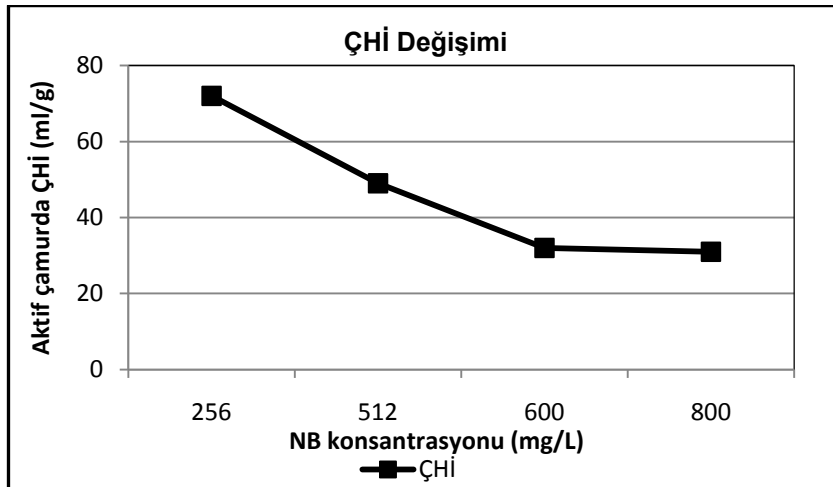
Şekil 4. 21. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı ORP değişimi

Aktif çamurda yaşayan bakterilerin yoğunluğu ve verimliliğinin ORP değeri ile paralellik gösterdiğini kabul edersek, aktif çamur bakterilerinin 256 mg/L NB konsantrasyonunda 800 mg/L NB konsantrasyonundan etkilendiği kadar etkilenmemiş olduğu görüyoruz. Sabit substrat ve azalan substrat konsantrasyonlarında yapılan ölçümler göz önüne alındığında sabit substrat konsantrasyonuna bağlı 256 mg/L ile 800 mg/L NB konsantrasyonlarında ORP değerlerinin en düşük 800 mg/L de 181 mV, en yüksek değer ise 256 mg/L de 211 mV olduğu, azalan substrat konsantrasyonunda ise en düşük 600 mg/L de 200 mV, en yüksek 256 mg/L de 351 mV olduğu görülmektedir. Yapılan tüm çalışmalarda elde edilen ORP verileri en yüksek değeri 256 mg/L konsantrasyonunda göstermiştir. NB konsantrasyonuna karşın ORP değişimi Şekil 4.21’de gösterilmektedir. ORP

verilerinin aktif çamur içersindeki bakterilerin verimliliğini gösterdiğini göz önüne aldığımızda yüksek konsantrasyonlardaki NB ilavesi içersinde 256 mg/L konsantrasyondan bakterilerin en düşük düzeyde etkilendiğini ve aktif çamur içersinde verimli bir şekilde işlevselliğini sürdürdüğünü söyleyebiliriz.

4.4.3. Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Artan NB Konsantrasyonuna Bağlı Olarak ÇHİ Değişiminin İzlenmesi

Çalışma sonunda elde edilen en düşük ve en yüksek ÇHİ değerleri sırası ile en düşük değer 800 mg/L de 31 mL/g, en yüksek değer ise 256 mg/L de 72 mL/g olarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ÇHİ değerleri skalasına göre incelendiğinde değerlerin < 100 olduğu ve buna göre iyi çökelen çamur sınıfına girdiği görülmektedir (Şahin, 2006). NB konsantrasyon artışına bağlı olarak ÇHİ değerlerinde meydana gelen değişim Şekil 4.22' de gösterilmektedir.

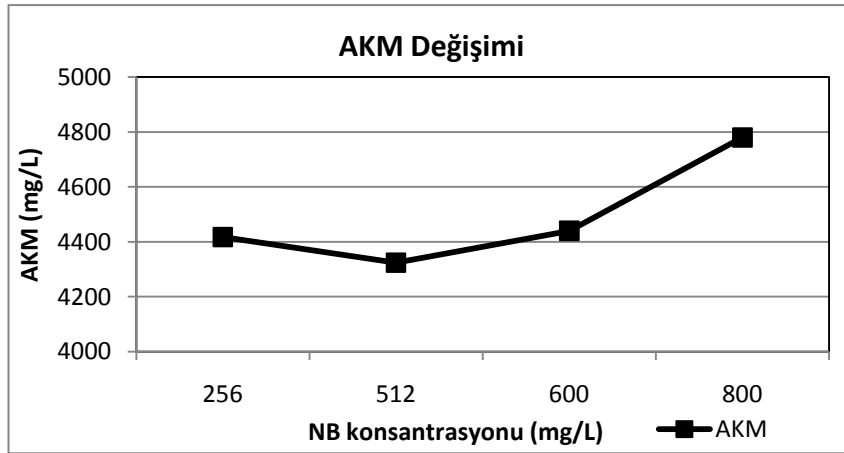


Şekil 4. 22. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı ÇHİ değişimi

Bu verilere bakıldığında NB nin yüksek konsantrasyonlarda aktif çamuru etkilediği, konsantrasyon artışlarında çamur miktarının değişim gösterdiği ancak çamurun iyi çökelen çamur sınıfının dışına çıkmadığı görülmektedir.

4.4.4. Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Artan NB Konsantrasyonuna Bağlı Olarak AKM Değişiminin İzlenmesi

Yapılan ölçümler sonunda elde edilen verilere göre en düşük ve en yüksek AKM değerleri NB konsantrasyon artışına paralel olarak sırası ile en düşük değer 512 mg/L NB de 4324 mg/L AKM, en yüksek değer ise 800 mg/L NB de 4780 mg/L AKM olarak belirlenmiştir. AKM miktarı kesikli aktif çamur sisteminde yüksek konsantrasyonlarında NB ilavesine karşın fazla bir değişim göstermemiştir. AKM madde miktarında artan NB konsantrasyonuna bağlı olarak meydana gelen değişimi gösteren grafik Şekil 4.23’de gösterilmektedir.



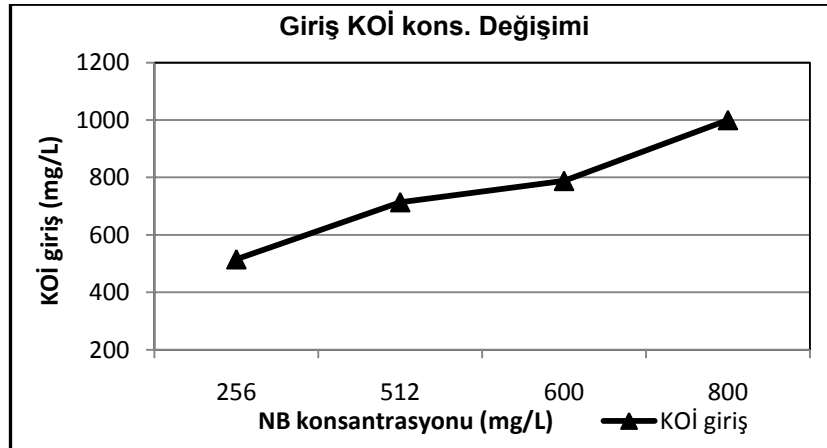
Şekil 4.23. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı AKM değişimi

Kesikli aktif çamur sisteminde elde edilen AKM değerleri, sabit substrat konsantrasyonu ve azalan substrat konsantrasyonu ile yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Sabit substrat konsantrasyonu ile yapılan 256 mg/L ve 800 mg/L NB konsantrasyonlarında elde edilen en düşük ve en yüksek veriler sırası ile en düşük 800 mg/L NB de 3742 mg/L AKM, en yüksek ise 512 mg/L NB de 4820 mg/L AKM dir. Azalan substrat konsantrasyonu ile yapılan çalışmalarda en düşük ve en yüksek AKM değerleri, en düşük 800 mg/L NB konsantrasyonunda 3742 mg/L AKM, en yüksek ise 512 mg/L NB konsantrasyonunda 4820 mg/L AKM dir. Bu çalışmalar göz önüne alındığında sabit substrat konsantrasyonu ile yapılan çalışma kesikli sistem ile yapılan çalışmada elde edilen veriler ile benzerlik göstermekte, her

iki sistemde de NB konsantrasyon artışına paralel olarak AKM miktarı artış göstermektedir. Evsel nitelikli atıksular gibi karışık içerikli atıksularda bulunan çeşitli enerji kaynaklarını kullanabilmek için mikroorganizmalar arasında büyük bir rekabet vardır. Bu nedenle çevresel şartların değişimi ile aktif çamurdaki türlerin dağılımı zamanla değişebilir. Aktif çamurdaki mikrobiyal bileşiminde meydana gelen değişimler aynı zamanda flokların fiziksel özelliklerinde de değişim meydana getirerek çamur çökmesi ve çamur yoğunlaşma özelliğini de etkilemektedir (Eker, 2005).

4.4.5. Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Artan NB Konsantrasyonuna Bağlı Olarak KOİ Değişiminin İzlenmesi

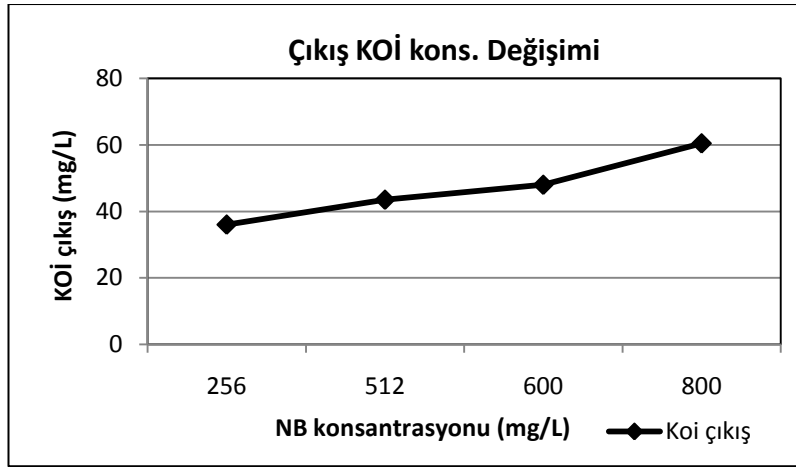
Çalışmalar sırasında elde edilen en yüksek ve en düşük giriş atıksuyu KOİ konsantrasyonları sırası ile en düşük değer 256 mg/L NB konsantrasyonunda 515 mg/L KOİ, en yüksek ise 800 mg/L NB konsantrasyonunda 1000 mg/L KOİ dir. NB konsantrasyon artışına paralel olarak KOİ konsantrasyon değişimi Şekil 4.24'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 24. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı NB li giriş atıksuyu KOİ değişimi

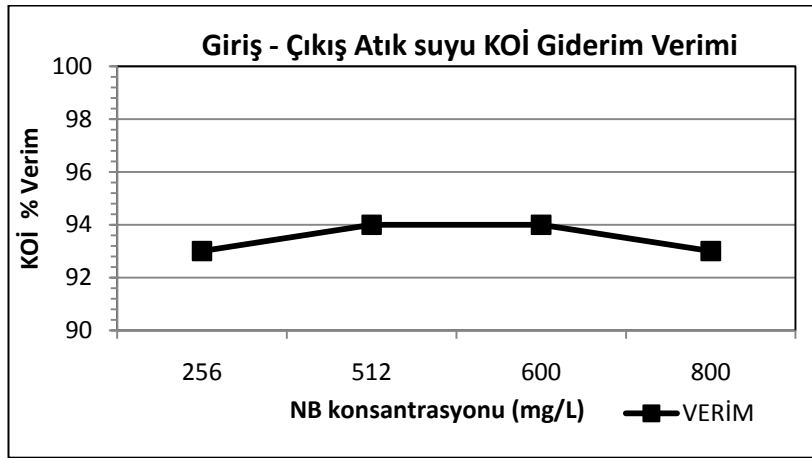
KOİ konsantrasyonunda meydana gelen yükselme NB konsantrasyonun verdiği KOİ konsantrasyonuna paralel bir yükselmedir. Sabit substrat konsantrasyonu ve azalan substrat konsantrasyonu ile yapılan çalışmalarda da benzer bir yükselme görülmüştür. Çıkış atıksuyunun düşük NB konsantrasyonundan yüksek

NB konsantrasyonlarına çıkıldıkça KOİ konsantrasyonunun yükseldiği ve çıkış atıksuyu kalitesinin bozulduğu ancak arıtım veriminin aynı kaldığı görülmüştür (Şekil 4.26). Kesikli sistemde artan NB konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan çalışmalarda elde edilen çıkış atıksuyun KOİ verileri en düşük ve en yüksek değerleri sırası ile en düşük değer 256 mg/L NB konsantrasyonunda 36 mg/L KOİ, en yüksek değer ise 800 mg/L NB konsantrasyonunda 60,5 mg/L KOİ olarak bulunmuştur. Elde edilen verilerin değişimi NB konsantrasyon artışına bağlı olarak Şekil 4.25’de gösterilmektedir.



Şekil 4. 25. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı NB li çıkış atıksuyu KOİ değişimi

Yapılan çalışmada elde edilen bulgular azalan substrat ve sabit substrat konsantrasyonu ile yapılan çalışma sonu elde edilen bulgularla karşılaştırıldığında, kesikli aktif çamur sisteminde elde edilen veriler ile karşılaştırıldığında sabit substrat konsantrasyonu KOİ verilerinin bu çalışmanın yaklaşık 2 katı fazla olduğu bu da çamur kalitesinin en iyi olduğu ve en iyi çıkış atıksuyu veriminin kesikli aktif çamur sistemi ile elde edildiğini göstermektedir. Kesikli aktif çamur sisteminde giriş ve çıkış atıksuyu KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ giderim verim grafiği Şekil 4.26’da gösterilmektedir.



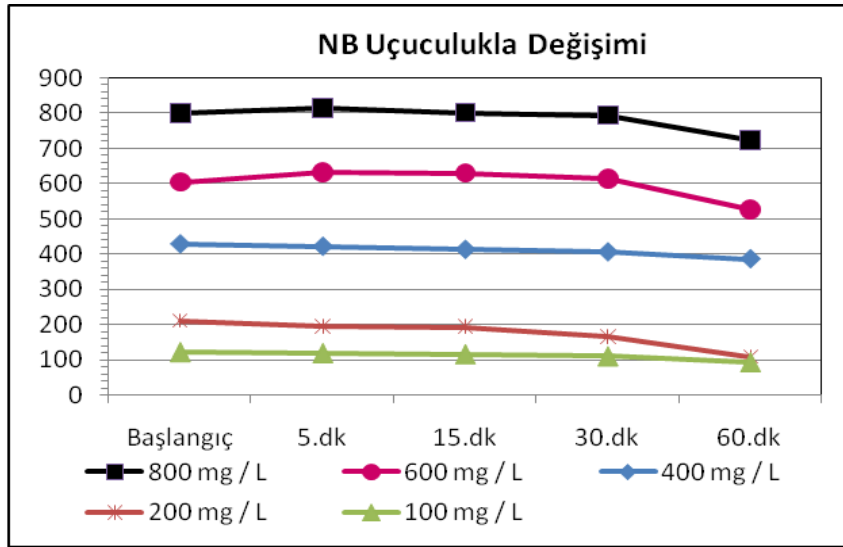
Şekil 4. 26. Kesikli aktif çamur sisteminde NB konsantrasyonuna bağlı giriş-çıkış atıksuyu KOİ giderim verimi

Çalışmanın bu kısmında KOİ verimi %93-94 arasındadır. Çıkış KOİ konsantrasyonu artan NB konsantrasyonuna bağlı olarak 256 mg/L ve 800 mg/L de en yüksek değeri vermiştir. Ancak çıkış atıksuyu konsantrasyonlarına bakıldığında en yüksek değerin 800 mg/L de en düşük değerin ise 256 mg/L de olduğu bilinmektedir. Çalışma sonunda giderim verimlerinin eşit çıkması aynı oranda yüksek arıtım kapasitesi değil artan NB konsantrasyonuna bağlı olarak giriş atıksuyunun da artması ve hesaplama sonunda aynı sonucu vermesidir.

4.5. Nitrobenzen Uçuculuk Çalışması

Nitrobenzen, 20 °C de 0,15 mmHg buhar basıncına sahip uçucu bir bileşik olduğu bilinmektedir (EPA, 2009). NB, uçucu olması sebebi ile potansiyel atmosferik bir kirletici olarak görülmektedir.

Yapılan deneysel çalışmalarla NB nin zamana bağlı olarak artan konsantrasyonlarda uçuculuğu test edilmiştir. Kurulan deney düzeneği uzun havalandırılmalı aktif çamur reaktörü olup reaktör aktif çamur konulmadan sadece sentetik atık su ile 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/L NB konsantrasyonlarında çalıştırılmıştır. Çalışmada atıksuyun sürekli havalandırılması ve karıştırılması sağlanmıştır. Buna göre NB nin atıksu içinde zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.27' de gösterilmektedir.



Şekil 4. 27. Nitrobenzen uçuculuk verileri

Şekil 4.27’de görüldüğü üzere ilk 60 dakikada atık sudaki NB konsantrasyonunun azalma gösterdiği grafikte ifade edilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen verilere göre NB miktarının belirlenen her bir konsantrasyon için 5., 15., 30. ve 60. dakikalarda düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Belirlenen bu düşüş her bir konsantrasyon için NB nin yaklaşık % 10 unun uçtuğunu düşündürmektedir. Yapılan çalışmada sentetik atıksu içerisinde bulunan NB konsantrasyonunun 60. dakika sonunda yaklaşık olarak % 10 unun uçarak azaldığı kuvvetle ihtimaldir. Çalışmada yer alan uzun havalandırmalı aktif çamur sisteminin hidrolik bekletme süresi 24 saattir. Bu süre ve daha fazla süreler içerisinde NB nin ne kadar uçabileceğini tahmin edebilmek için bazı kinetik modeller kullanılmıştır.

4.5.1. Nitrobenzen Uçuculuk Kinetik Çalışması

Uçucu maddelerin su ortamından uzaklaştırılması aşağıda verilen denklemle ifade edilir.

$$\frac{dC}{dt} = -KLa(Ct - Cs)$$

$$\frac{dC}{dt} = \text{konsantrasyonun zamanla değişimi}$$

K_{La} = C_t (mg/L) ve C_s (mg/L) ifadesi lineeralize edilirse,

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dc}{C - C_s} = -K_L a \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_t}{C_s} = -K_{La} t$$

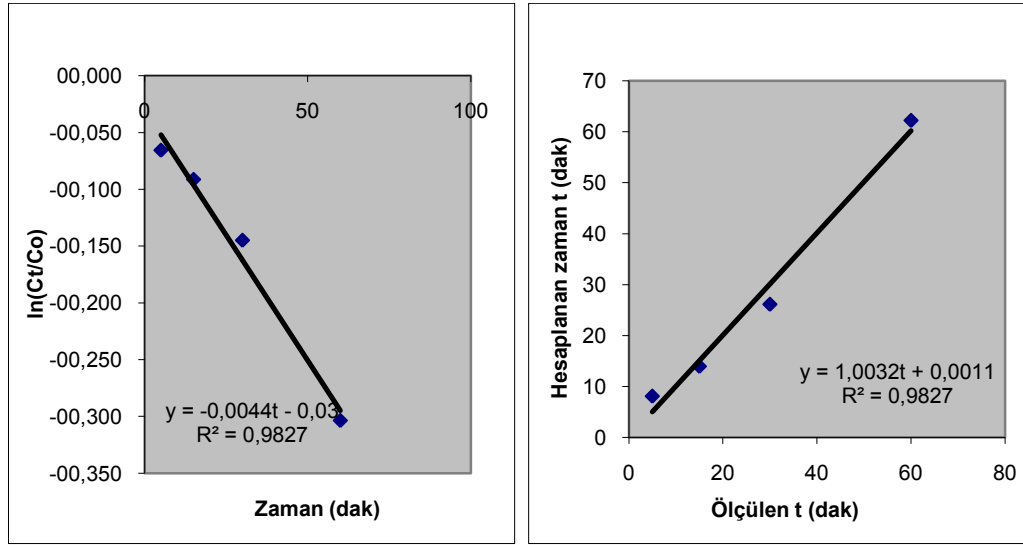
$$\ln \frac{C_t}{C_s} \text{ ye karşı } t \text{ grafiğe geçirilirse grafiğin - eğimi } K_{La} \text{ ya eşittir.}$$

Bu çalışmada NB nin uçuculuğuna eşit K_{La} değerlerini belirlemek için 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L ve 800 mg/L NB içeren çözeltilerde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Her konsantrasyon için elde edilen verilerden elde edilen grafikler ve denklemleri Şekil 4.28, 4.29, 4.30, 4.31 ve 4.32' de ve Çizelge 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6' da verilmektedir. Burada elde edilen denklemler aktif çamur gibi uzun bekletme sürelerinde (4-24 sa.) işletilen sistemlerde kullanılarak Nitrobenzenin uçan miktarını tahmin etmekte mümkündür. Bu çalışma için yapılan örnekler Çizelge 4.2' de verilmiştir.

100 mg/L NB Konsantrasyonu

Çizelge 4. 2. 100 mg/L NB Uçuculuk Deneyi Kinetik Çalışması

100 (mg/L)				
Zaman(dk)	NB (mg/L)	ln(Ct/Co)	Hesaplanan zaman t(dak)	Ölçülen t(dak)
0	126			
5	118	-0,0656	8,0903	6,3315
15	115	-0,0913	13,9431	11,9384
30	109	-0,1449	26,1214	23,1241
60	93	-0,3037	62,2005	52,7704

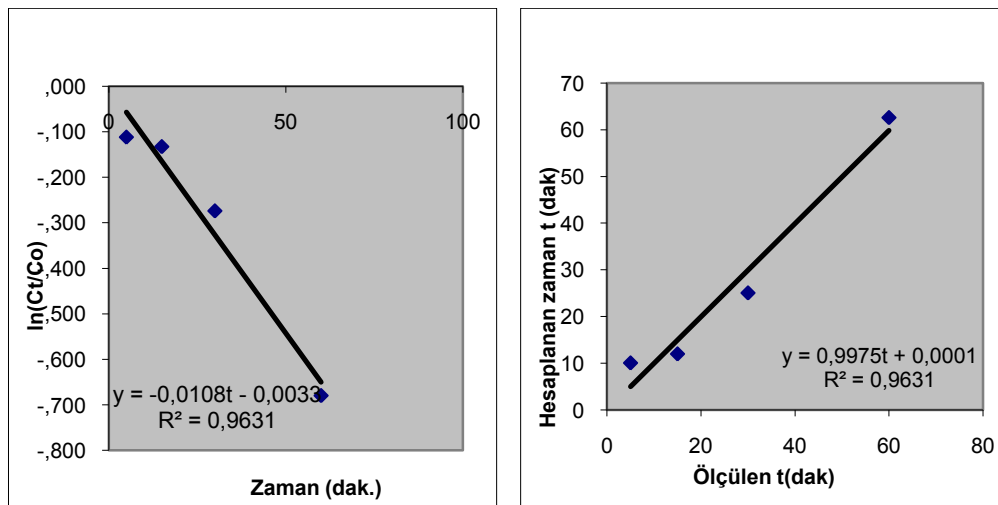


Şekil 4. 28. 100 mg/L kinetik çalışması

200 mg/L NB Konsantrasyonu

Çizelge 4. 3. 200 mg/L NB Uçuculuk Deneyi Kinetik Çalışması

200 (mg/L)				
Zaman (dk)	NB (mg/L)	$\ln(C_t/C_0)$	Hesaplanan zaman t (dak)	Ölçülen t (dak)
0	217			
5	194	-0,1120	10,0684	9,1928
15	190	-0,1329	11,9975	11,7950
30	165	-0,2740	25,0604	27,9217
60	110	-0,6794	62,6034	62,5974

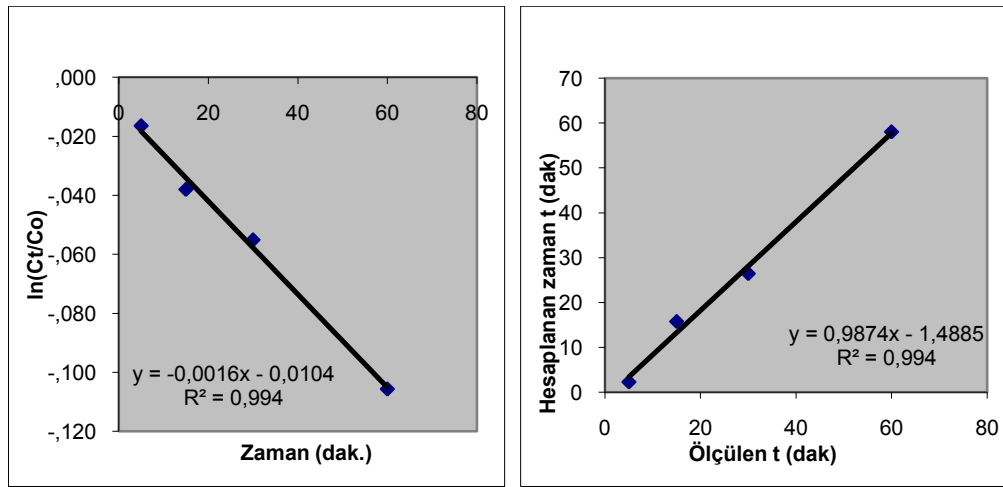


Şekil 4. 29. 200 mg/L kinetik çalışması

400 mg/L NB Konsantrasyonu

Çizelge 4. 4. 400 mg/L NB Uçuculuk Deneyi Kinetik Çalışması

400 (mg/L)				
Zaman (dk)	NB (mg/L)	$\ln(C_t/C_0)$	Hesaplanan zaman t (dak)	Ölçülen t (dak)
0	429			
5	422	-0,0165	2,3237	3,6185
15	413	-0,0380	15,7973	18,7956
30	406	-0,0551	26,4813	30,5366
60	386	-0,1056	58,0536	63,7818

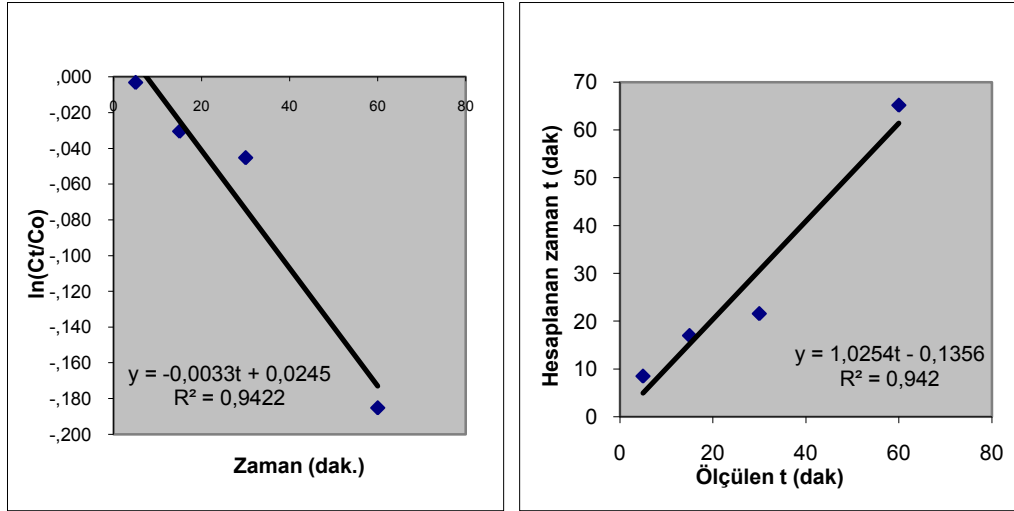


Şekil 4. 30. 400 mg/L kinetik çalışması

600 mg/L NB Konsantrasyonu

Çizelge 4. 5. 600 mg/L NB Uçuculuk Deneyi Kinetik Çalışması

600 (mg/L)				
Zaman (dk)	NB (mg/L)	$\ln(C_t/C_0)$	Hesaplanan zaman t (dak)	Ölçülen t (dak)
0	633			
5	631	-0,0032	8,4998	4,6266
15	614	-0,0305	16,9873	14,1319
30	605	-0,0452	21,5788	19,1134
60	526	-0,1852	65,1807	61,4102

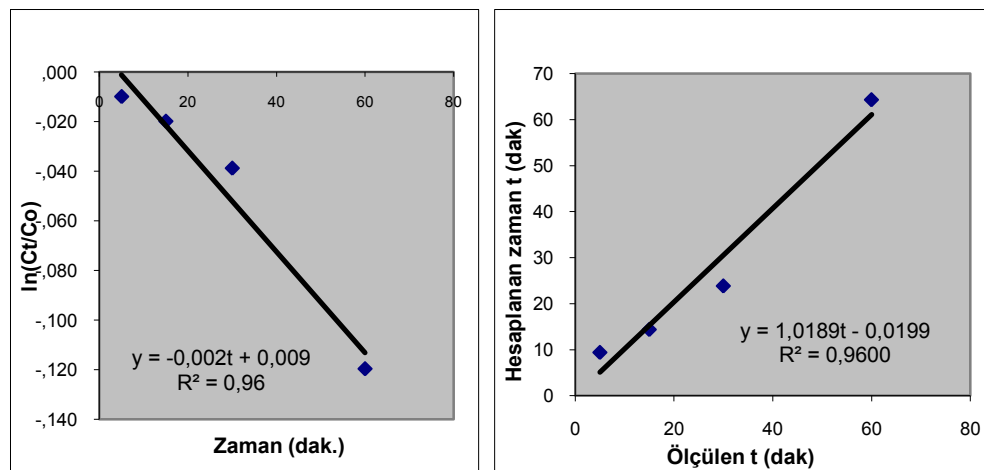


Şekil 4. 31. 600 mg/L kinetik çalışması

800 mg/L NB Konsantrasyonu

Çizelge 4. 6. 800 mg/L NB Uçuculuk Deneyi Kinetik Çalışması

800 (mg/L)				
Zaman (dk)	NB (mg/L)	$\ln(Ct/Co)$	Hesaplanan zaman t (dak)	Ölçülen t (dak)
0	816			
5	808	-0,0099	9,4261	8,7521
15	800	-0,0198	14,4013	13,9659
30	785	-0,0387	23,8653	23,6404
60	724	-0,1196	64,3115	61,6864



Şekil 4. 32. 800 mg/L kinetik çalışması

Yapılan çalışmada NB nin zamana bağlı uçuculuğu farklı konsantrasyonlar da değerlendirilmiştir. Kullanılan bu konsantrasyonlar 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/L NB konsantrasyonlarıdır. Bu kadar farklı konsantrasyonlarda çalışılmasının amacı geçmişte yapılan çalışmalarda konsantrasyon aralıklarının birbirinden farklı olması ve sonraki yapılacak çalışmalarda K_{La} değerini belirlemede büyük oranda kolaylık sağlayacağını düşünülmesidir.

Kinetik çalışması sırasında çalışılan NB konsantrasyonlarında elde edilen R^2 değerleri; 100 mg/L NB konsantrasyonu için $R^2=0,98$; 200 mg/L NB konsantrasyonu için $R^2=0,96$; 400 mg/L NB konsantrasyonu için $R^2=0,99$; 600 mg/L NB konsantrasyonu için $R^2=0,94$ ve 800 mg/L NB konsantrasyonu için ise $R^2=0,96$ dır. Elde edilen K_{La} değerleri ve $\ln C_t/C_0$ değerleri Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8 de gösterilmektedir.

Çizelge 4. 7. Kinetik çalışması K_{La} değerleri

NB kons. (mg/L)	100	200	400	600	800
K_{La}	-0,0044t	-0,0108t	-0,0016t	-0,0033t	-0,002t

Çizelge 4. 8. Kinetik çalışması denklem ve K_{La} değerleri

NB kons. (mg/L)	Denklem	K_{La}
100	$\ln C_t/C_0 = - 0,0044t - 0,03$	-0,0044t
200	$\ln C_t/C_0 = - 0,0108t - 0,0033$	-0,0108t
400	$\ln C_t/C_0 = - 0,0016t - 0,0104$	-0,0016t
600	$\ln C_t/C_0 = - 0,0033t + 0,0245$	-0,0033t
800	$\ln C_t/C_0 = - 0,002t + 0,009$	-0,002t

Kinetik çalışması sonunda elde edilen K_{La} verilerinden yararlanılarak, çalışma sırasında 60 dakika süre ile yapılan uçuculuk çalışması ile belirlenen uçuculuğun daha uzun sürelerle taşınarak istenilen zaman aralığına taşınabileceği belirlenmiştir. 24 sa. sonunda NB konsantrasyonunda uçuculukla meydana gelen değişim Çizelge 4.9' da verilmektedir.

Çizelge 4. 9. Aktif çamur sisteminde 24 sa. sonunda NB kons. uçuculukla meydana gelen değişim

NB kons.(mg/L)	Başlangıç (mg/L)	60 dak. sonunda (mg/L)	24 sa. sonunda (mg/L)
100	126	93	0,17
200	217	110	$3,5 \times 10^{-5}$
400	429	386	40
600	633	526	5.26
800	816	724	45.15

Gomolka ve Gomolka, (1979), tarafından yapılan örnek çalışmalarda atık su içersinde $7,5 \text{ g/m}^3$ e eşit dozda bulunan NB konsantrasyonunun, 22 saatlik havalandırma sonunda $0,45 \text{ g/m}^3$ e düştüğünü, 41 saatlik havalandırma sonunda $0,1 \text{ g/m}^3$ e düştüğünü ve 62 saatlik havalandırma sonunda atık suda bulunamadığını bildirmişlerdir.

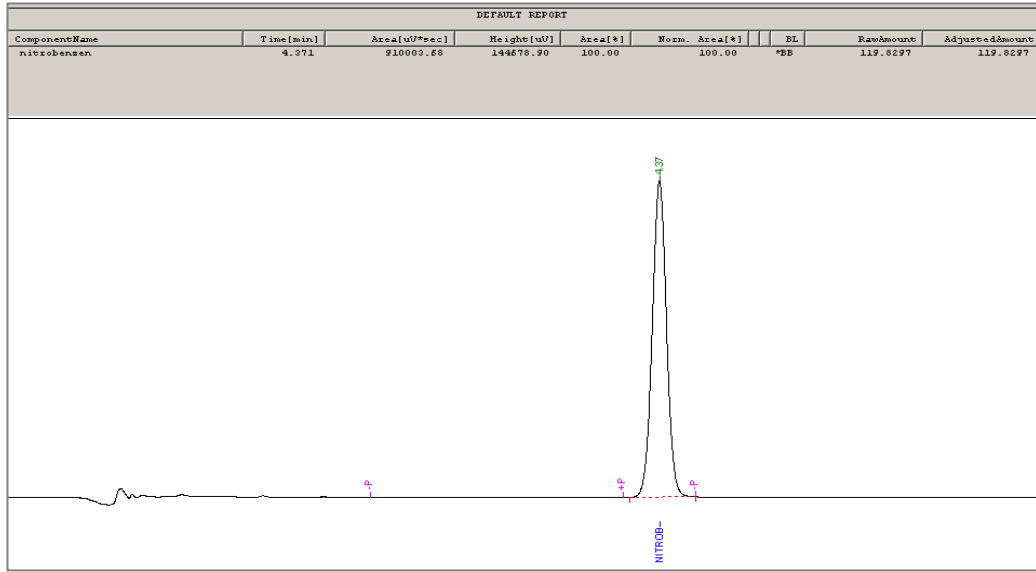
4.6. Giriş ve Çıkış Atıksuyunda NB Ölçümleri

Aktif çamur sisteminde yapılan çalışmalar sonunda alınan numuneler ile giriş ve çıkış atıksuların ayrıca uçuculuk deneyleri için yapılan sentetik atıksu çalışmasında, giriş ve çıkış atıksuyun da 64, 128, 256, 512, 600 ve 800 mg/L NB konsantrasyonlarında, uçuculuk deneyi için 100, 200, 400, 600 ve 800 mg/L NB konsantrasyonların da ölçümler yapılmıştır. Ölçüm sonunda elde dilen veriler Çizelge 4.9 ve 4.10' da gösterilmiştir.

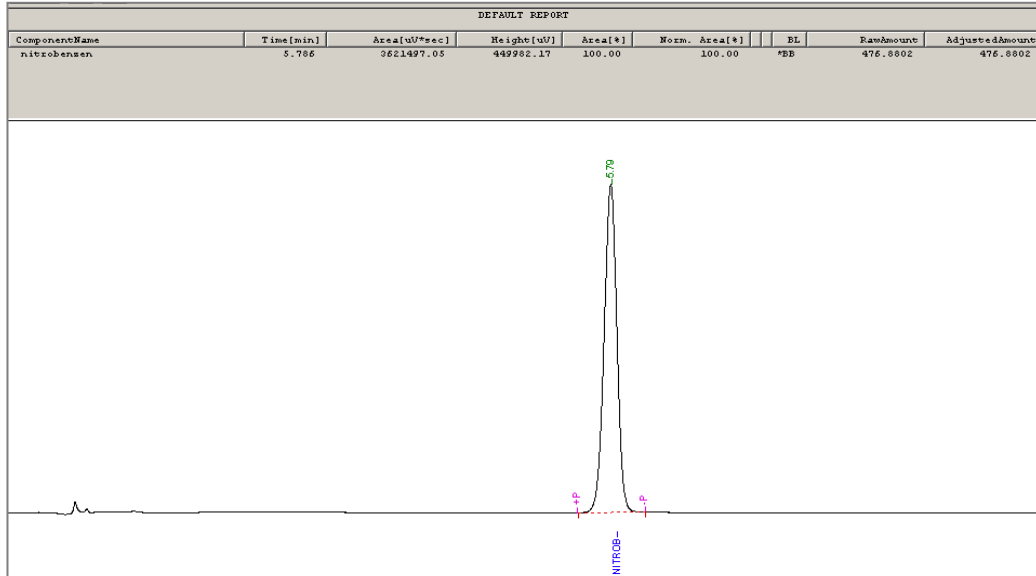
Çizelge 4. 10. HPLC ile giriş ve çıkış atık suda NB ölçümleri

Numune	Eklenen NB (mg/L)	HPLC Giriş Okunan	HPLC Çıkış Okunan
1	64	57,2	0
2	64	56	0
3	64	63	0
1	128	133,5	0
2	128	119,8	3 mg
3	128	132,5	0
1	256	243	0
2	256	201	2,3 mg
3	256	242	0
1	512	425	0
2	512	476	0
3	512	500	0
1	600	609	7,3
2	600	587	0
3	600	605	1,3
1	800	767	0
2	800	825	0
3	800	830	0

Giriş ve çıkış atık sularından alınan örneklerle HPLC de yapılan ölçümlerde giriş sentetik atıksuya eklenen kadar NB in aktif çamura giriş yaptığı görülmüştür. Ancak çıkış atık sularından alınan örneklerle yapılan ölçümlerde NB olmadığı görülmüş ve bunun nedenin olarak uçuculuğu bir madde olması nedeniyle olabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle giriş atıksuyunun havalandırılması ve karıştırılması suretiyle uçuculuk çalışması yapılmış ve giriş ve çıkış atıksu numunelerine yine HPLC cihazı kullanılarak ölçümler yapılmıştır ve elde edilen ölçüm pikleri Şekil 4.33 ve 4.34’ de verilmiştir.



Şekil 4. 33. NB li giriş atıksuyu HPLC ölçüm pik değeri



Şekil 4. 34. NB li giriş atıksuyu HPLC ölçümü pik değeri

Çizelge 4. 11. Atık suda NB uçuculuk çalışması verileri

NB Kons. (mg/L)	Başlangıç	5. dak	15. dak	30. dak	60. dak
100	126	118,4	115	109	93
200	217	194	190	165	110
400	429	422	413	406	386
600	633	631	614	605	526
800	816	800	803	795	724

Çalışma sonunda elde edilen verilere göre NB miktarının belirlenen her bir konsantrasyon için düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Sonuçlar her bir konsantrasyon için NB nin 60 dakika sonunda yaklaşık % 10 unun uçtuğunu göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Nitrobenzenin atık sulardan giderimi sürekli akışlı uzun havalandırmalı ve kesikli aktif çamur sistemlerinde artan NB konsantrasyonuna karşın sabit ve azalan organik madde konsantrasyonlarında araştırılmıştır. Buna göre çalışmalar sırasında elde edilen pH, ORP, Çİİ, AKM ve KOİ verilerinden yola çıkarak NB nin aktif çamurda arıtılabilirliği ve aktif çamurda meydana getirdiği değişimlere bakarak aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- Nitrobenzen uzun havalandırmalı aktif çamur sistemlerinde başarı ile giderilebilir. Ancak bu çalışmada sonuçlar giderimin biyolojik arıtımın yanında giderimde daha etkin bir süreç olarak fiziko-kimyasal işlemler sayesinde oluştuğunu ortaya koymaktadır.
- Nitrobenzen uçucu bir bileşiktir. Bu nedenle bu çalışmada NB nin atık sulardan giderimi aktif çamurda biyolojik arıtım yanında uçucu özelliğine de bağlanmaktadır.
- Her ne kadar NB nin toksik olduğu bilinse de yüksek konsantrasyonlarda uygulanmasına rağmen arıtma verimi %66 lardan aşağı düşmemektedir. Ancak yapılan mikroskobik analizler aktif çamur floklarının giriş suyundaki NB artışı ile birlikte küçüldüğünü ve özellikle 512 mg/L den sonra özellikle protozoayı olumsuz etkilediğini göstermiştir.
- Mikroskobik analizler flokların aynı zamanda dağıldığını ve bunun sonucu olarak çıkış suyunda askıda katı maddenin çoğalmasına neden olduğunu göstermektedir.
- Aktif çamur sistemlerinde 24 sa. hidrolik bekletme sürelerinin aktif çamur içerisinde endojen solunumun oluşmasına dolayısıyla çamur atımının durdurulmasına yol açtığı düşünülmektedir.
- Araştırma bulguları, giriş suyundaki substratın azalmasının doğal olarak arıtma verimini düşürdüğünü ve NB nin olumsuz etkisini çoğalttığına işaret etmektedir.
- Nitrobenzenin biyolojik arıtılabilirliği yanında uçuculuk değeri de çalışılmıştır ve uygun koşullar sağlandığında sadece fiziko-kimyasal yöntemler kullanılması halinde bile sulardan artımının yapılabileceği düşünülmektedir. Ancak atmosfere NB uçurulmasının hava kirliliğine yol açabileceği unutulmamalıdır.

- Uçuculuk çalışmalarında 5 farklı NB konsantrasyonu en fazla 60 dak. süre ile çalışılmış ve bunlara dayalı kinetik eşitliklerle belli bir zaman sonra çıkış suyunda ne kadar NB kalacağı tahmin edilebilmiştir. Ancak, daha fazla konsantrasyon denenerek örneğin 24 saat gibi daha uzun sürelerde atık sulardan atmosfere uçurulmak suretiyle giderim kapasitesi çalışılabilir.
- Aktif çamurda NB li atık suların arıtılmasında aktif çamur mikrobiyolojisi daha detaylı incelenip bu biyokütle içindeki her bir organizma grubunun NB' e karşı tepkisi ve bunların birbirlerine karşı göreceli olarak baskınlığı ve komünitedeki değişimler çalışılabilir.
- Bu çalışmada NB nin suya eklenmesiyle birlikte elde edilen pH değişim verileri çalışmanın pH verilerini değerlendirilmesi açısından tatmin edici sonuçlar vermemiştir. Biyolojik sistemlerde NB giderimi sırasında meydana gelen pH değişimleri üzerine ayrı bir çalışma yapılabilir.

KAYNAKLAR

- ABBINANTE, R., PASQUALATO, D., 1997. Intoxication due to ingestion of bitter almond oil contaminated with nitrobenzene. *Toxicologist*, 36(1), Part 2, Poster 218.
- APHA, AWWA, WEF, 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, L.S. Clesceri, A.E. Greenberg and A.D. Eaton (Eds), United Book Press, Baltimore, MD, USA, 20th edn., 4-103.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1990. Toxicological profile for nitrobenzene. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. Available online at <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- AZIZ, M, A., NG, W. J., ZHOU, X.J., 1994. Acidogenic-aerobic treatment of a wastewater containing nitrobenzene. *Bio. Technol.*, 48, 37-42.
- BALKU, Ş., 2004. Azot Giderimli Aktif Çamur Sisteminde Enerji Optimizasyonu, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.
- BELL, L., DEVLIN, J., GILLHAM, R., BINNING, P., 2003. A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene. *Journal of Contaminant Hydrology*, 66, 201– 217.
- BISOGLI, J. VE LAWRENCE, A.W., Relationships between biological solids retention time and settling characteristics of activated sludge, *Water Research* 5 (1971), pp. 753–763.
- BLUM, D.J., SPEECE, R.E., 1991. A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations, 63, 198-207.
- BOZZELLI, J.W., KEBBEKUS, B.B., GREENBERG, A., 1980. Analysis of selected toxic and carcinogenic substances in ambient air at New Jersey. Trenton, New Jersey, New Jersey Department of Environmental Protection, Office of Cancer and Toxic Substances Research.

- BOZZELLI, J.W., KEBBEKUS, B.B., 1982. A study of some aromatic and halocarbon vapors in the ambient atmosphere of New Jersey. *J Environ Sci Health, A* 17, 693-711.
- BOSMA, T.N.P., HARMS, H. VE ZEHNDER, A.J.B. (2001) "Biodegradation of xenobiotics in environment and technosphere" *The Handbook of Environmental Chemistry*, 2, Part K. Biodegradation and Persistence.
- BRINGMANN, G., KÜHN, R., 1959. Vergleichende wasser-toxicologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen. *Gesundheits-Ingenieur*, 4, 115-120.
- BRINGMANN, G., KÜHN, R., 1978. Grenzwerte der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Blaualgen (*Microcystis aeruginosa*) und Grunalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im Zellvermehrungshemmtest. *Vom Wasser*, 80, 45-60.
- BRINGMANN, G., KÜHN, R., 1980. Comparison of the toxicity thresholds of water pollutants to bacteria, algae, and protozoa in the cell multiplication inhibition test. *Water Res*, 14, 231-241.
- BRINGMANN, G., KÜHN, R., 1982. Results of toxic action of water pollutants on *Daphnia magna* Straus tested by an improved standardized procedure. *Z Wasser Abwasser Forsch*, 15, 1-6.
- BUA Nitrobenzene, 1994. GDCh-Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance. Stuttgart, S. Hirzel Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 100 pp (English translation of BUA Report 59, published in 1991).
- ÇAKAZ Ü., ULUSOY A., 2002. VOC (Volatile Organic Components) Uçucu organik bileşikler (Yaşar Boya ve Kimya Grubu).
- CANTON, J.H., SLOOFF, W., KOOL, H.J., STRUYS, J., POUW, T.J.M., WEGMAN, R.C.C., PIET, G.J., 1985. Toxicity, biodegradability and accumulation of a number of C1/N containing compounds for classification and establishing water quality criteria. *Regul Toxicol Pharmacol*, 5, 123-131
- CİVELEKOĞLU, G., 2003. Arıtma Süreçlerinde Gaz Transferi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Isparta, 2003.

- COOKE, B., 1970. Fungi Associated With The Activated Sludge Process of Sewage Treatment at the Lebanon, Ohio, Sewage Treatment Plant. The Ohio Journal Of Science. 70/3, 129-146.
- DEBİK, E., MANAV,N., ÇOŞKUN, T., 2007. Biyolojik Temel İşlemler Ders Notları, İstanbul.
- DENEER, JW., VAN LEEUWEN, C.J., SEINEN, W., MAAS-DIEPEVEEN, J.L., HERMENS, JLM., 1989. QSAR study of the toxicity and bioconcentration factor of nitrobenzene derivatives towards *Daphnia magna*, *Chlorella pyrenoidosa* and *Photobacterium phosphoreum*. *Aquat Toxicol*, 15, 83-98.
- DİCKEL, O.; HAUG, W.; KNACKMUSS, H. J., 1993. Biodegradation of nitrobenzene by a sequential anaerobic-aerobic process. *Biodegradation* 4, 187-194.
- DUNLAP, K.L., 1981. Nitrobenzenes and nitrotoluenes. In: Mark HF, Othmer DF, Overberger CG, Seaborg GT, & Grayson N ed. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, vol 15. New York, John Wiley and Sons, pp 916.932.
- EKER, A., 2005. Evsel atıksuların kesikli aktif çamur sistemiyle arıtılabilirliğinin araştırılması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 1986. Handbook: Control Technologies for Hazardous Air Pollutants, US. Environmental Protection Agency: EPA/625/6-86/014.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 1994. Nitroorganic and nitroamines by high performance liquid chromatography (HPLC), 8300 method.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). (1995). Nitrobenzene Fact Sheet: Support Document (Cas No: 98-95-3). Pollution Prevention and Toxics (7407),EPA 749-F-95-015a, OPPT Chemical Fact Sheets.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). (2009). Toxicological Review Of Nitrobenzene: Support Document (Cas No: 98-95-3). In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) EPA/635/R-08/004F.

- ENVIRONMENT AGENCY JAPAN, 1992. Chemicals in the environment report on environmental survey and wildlife monitoring of chemicals in fiscal year 1991. Tokyo, Environment Agency Japan, Department of Environmental Health (in Japanese).
- ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA (EHC) 230, 2003. Nitrobenzene, Geneva 2003, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc230.htm>
- EUROPEAN UNION (EU) RISK ASSESSMENT REPORT, 2005. Nitrobenzene. Nitrobenzenereport98953.pdf at <http://ecb.jrc.it/ESIS/>
- FKP (FARMASOTİK KİMYA PRATİKLERİ) 1-2, 2004. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, ISBN : 975-482-649-8.
- FLETCHER J.S., MCFARLANE J.C., PFLEEGER T., WICKLIFF C., 1990. Influence of root exposure concentration on the fate of nitrobenzene in soybean. Chemosphere, 20: 513-523.
- FU PP., 1990. Metabolism of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. Drug Metab Rev. 1990;22(2-3):209–268.
- GİZİR, M. B., 2006. Nitroaromatik Bileşiklerin Islak Peroksit Ve Elektrokimyasal Yöntemle Oksidasyonlarının Karşılaştırılması, Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- GÜRTEKİN, E.,ŞEKERDAĞ, N., 2006. Aktif çamur proste aşırı çamur üretimini azaltmak için kullanılan yöntemler. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 11(1).
- HE Z., SPAIN, J. C., 1999. Comparison of the downstream pathways for degradation of nitrobenzene by *Pseudomonas pseudoalcaligenes* JS45 (2-aminophenol pathway) and by *Comamonassp.* JS765 (catechol pathway). Arch.Microbio., 171, 309–316.
- HOWARD P. H., 1989. Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals, vol. 1. Chelsea: Lewis Publisher, 421–430
- HUNT W.F., FAORO R.B., FREAS W., 1986. Report on the interim database for state and local air toxic volatile organic chemical measurements. Washington, DC, US Environmental Protection Agency (Report No. EPA-450/4-86-012).

- IGLESIAS, S. C., 2002. Degradation And Biodegradability Enhancement Of Nitrobenzene And 2,4-Dichlorophenol By Means Of Advanced Oxidation Processes Based On Ozone, Universitat De Barcelona Facultat De Química Departament D'enginyeria Química I Metal·lúrgia
- IPCS (International Programme on Chemical Safety), 2003. Nitrobenzene. Environmental health criteria. Vol. 230. World Health Organization, Geneva, Switzerland. Available online at <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc230.htm>.
- KUMAR A., CHAWLA R., AHUJA S., 1990. Nitrobenzene poisoning and spurious pulse oximetry. *Anaesthesia* 45:949–951.
- KUŞÇU Ö. S., (2007). “Effect of hydraulic retention time (HRT) and sludge retention time (SRT) on the treatment of nitrobenzene in AMBR/CSTR reactor system”, *Environmental Technology*, 28:285-296.
- LI H., HUANG Y., AN L., 2006. Study of treatment technology of wastewater containing nitrobenzene compounds. *Indust Water Treat* 26:40–43
- LOW and CHASE, 1998. The use of chemical uncouplers for reducing biomass production during biodegradation, *Water Science and Technology*, 37(4-5), 399-402.
- MAJUMDER, P. S., GUPTA, S. K., 2003. Hybrid reactor for priority pollutant nitrobenzene removal. *Water Res.*, 37, 4331–4336.
- METCALF and EDDY, 1991. *Wastewater Engineering: treatment, Disposal and Reuse*. Mc Graw.Hill.Inc.
- NISHINO S., SPAIN J., 1993. Degradation of nitrobenzene by a *Pseudomonas pseudoalcaligenes*. *Applied and Environmental Microbiology*, 59 (8), 2520-2525.
- NISHINO S., SPAIN J., 1995. Oxidative pathway for the biodegradation of Nitrobenzene by *comamonas* sp. Strain JS795. *Applied and Environmental Microbiology*, 61 (6), 2308-22313.
- OH Y., BARTHA R., 1997. Removal of nitrobenzene vapors by a trickling air biofilter. *Journal of Industrial Microbiology. And Biotechnology*, 18, 293–296.

- OLAF D., WOLFGANG H. and HANS J. K., 1993. Biodegradation of Nitrobenzene by a sequential anaerobic – aerobic process. *Biodgradation* 4: 187-194, 1993.
- ÖZTÜRK, İ., TİMUR, H., KOŞKAN, U., 2007. Atıksu Arıtımının Esasları, Evsel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü.
- PERES C. M., NAVEAU H., AGATHOS S. N., 1998. Biodegradation of nitrobenzene by its simultaneous reduction into aniline and mineralization of the aniline formed. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 49, 343-349.
- RAZO-FLORES E., LUIJTEN M., DONLON B. A., LETTINGA G., FIELD J. A., 1997. Biodegradation of selected azo dye under methanogenic conditions, *Water Science and Technology*, 36, (6-7), 65-72
- SPAIN J. C., 1995. Bacterial degradation of nitroaromatic compounds under aerobic conditions. *Environ. Sci. Res.* 49:19–35
- TANG P., ZHOU J., WANG J., LIU C., (2003). Advances in nitrobenzene wastewater treatment. *Indust Water Treat* 23:16–17
- TCHOBANOGLIOUS, G. VE BURTON, F. L., (1991). *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*, Metcalf and Eddy Inc., USA.
- TOPRAK H., 2000. (Genişletilmiş 3.Baskı), Atıksu Arıtma Sistemlerinin Tasarım Esasları, Cilt-1 ve Cilt-2, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, No.240-241, ISBN : 975-441-148-4 ve 975-441-149-2, İzmir.
- US EPA, 1980. Ambient water quality criteria for nitrobenzene. Washington, DC, US Environmental Protection Agency (Report No. EPA 440/5-80-061; NTIS No. PB81-117723).
- VOLSKAY V.T., GRADY C.P.L., 1988. Toxicity of selected RPA compounds to activated sludge microorganisms. *Journel Water Pollut Control Fed*, 60: 1850-1856.
- WENTWORTH P., ROY M., WILSON B., 1999. Toxic methemoglobinemia in a 2-year-old child. *Lab Med* 30: 311–315.
- YOSHIOKA Y., OSE Y., SATO T., 1985. Testing for the toxicity of chemicals with *Tetrahymena pyriformis*. *Sci Total Environ*, 43: 149-157.

- YOSHIOKA Y., NAGASE H., OSE Y., SATO T., 1986. Evaluation of the test method. Activated sludge, respiration inhibition test. proposed by the OECD. *Ecotoxicol Environ Saf*, 12: 206-212.
- ZHAO J. S., WARD O. P., 1999. Microbial degradation of nitrobenzene and mononitrophenol by bacteria enriched from municipal activated sludge. *Canadian Journal of Microbiology*. 45 (5), 427- 432.
- ZHENG C. L., ZHOU J. T., ZHAO L. H., LU H., QU B. C., WANG J., 2007. Isolation and Characterization of a Nitrobenzene Degrading *Streptomyces* Strain from Activated Sludge. *Bull Environ Contam Toxicol* 78:163-167.

ÖZGEÇMİŞ

18/02/1985 yılında Adana’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana’ da tamamladı. 2003 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2007 yılında mezun oldu ve aynı yıl Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilimdalı’n da yüksek lisansa başladı ve 2010 yılında tamamladı.