

Nitrobenzen'in ardışık anaerobik (AHYR)/aerobik (SKTR) reaktör sisteminde arıtılabilirliği ve nitrobenzen'in biyolojik ayrışması

Özlem Selçuk Kuşçu¹, Delia Teresa Sponza^{2*}

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mim. Fak., Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta

²Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fak., Çevre Mühendisliği Bölümü, Kaynaklar yerleşkesi, Buca/İzmir

Özet

Bu çalışmada nitrobenzen (NB)'in arıtılabilirliği anaerobik hareketli yatak reaktör (AHYR) ve onu takip eden aerobik sürekli karıştırmalı tank reaktör (SKTR) sistemi kullanılarak araştırılmıştır. AHYR reaktör 20 mg/L den 400 mg/L'ye artırılan NB konsantrasyonlarında (1.93 g/m³.gün den 38.54 g/m³.gün'e arttırılan NB yükleme hızlarında) birincil substrat olarak glikoz kullanılarak 128 gün boyunca 10.38 günlük sabit hidrolik bekleme süresinde (HBS) sürekli olarak işletilmiştir. Sürekli işletim boyunca giriş KOİ konsantrasyonu 3000 mg/L glikoz-KOİ'sine eşdeğerdir. Fakat NB'nin ortama KOİ vermesi nedeniyle, NB konsantrasyonu 20 mg/L den 400 mg/L'ye arttığı zaman, giriş KOİ konsantrasyonu 3000 mg/L den 3400 mg/L'ye artmıştır. Çalışmada maksimum KOİ ve NB uzaklaştırma verimi veren optimum NB konsantrasyonu ve NB yükleme hızı, 60 mg/L ve 3.85 g NB /m³.gün olarak bulunmuştur. Optimum NB konsantrasyonu ve yükleme hızında KOİ uzaklaştırma verimi % 93 ve NB uzaklaştırma verimi ise 100% dür. Maksimum toplam gaz, metan gaz üretimi ve % metan miktarı 5.78 g/m³.gün'lük NB yükleme hızında sırasıyla 2.8 L/gün, 1.3 L/gün ve %44 olarak bulunmuştur. AHYR reaktörde toplam uçucu yağ asidi (TUYA) konsantrasyonu ilk bölmede diğer bölmelerden daha yüksek bulunmuştur. İlk bölmede NB yükleme hızı 1.93 g/m³.gün'den 38.54 g/m³.gün'e arttırıldığı zaman TUYA konsantrasyonu AHYR'nin ilk bölümünde 46 mg/L'den 160 mg/L'ye artmıştır. Optimum ve maksimum NB yükleme hızlarında TUYA konsantrasyonları çıkışta sırasıyla 0 mg/L ve 17 mg/L olarak bulunmuştur. AHYR'nin bölmelerinde ve çıkışında TUYA/bikarbonat alkalinitesi (Bik.Alk.) oranları ise tüm NB yükleme hızlarında 0.04'ün altındadır. Anaerobik (AHYR)/aerobik (SKTR) reaktör sisteminde toplam KOİ uzaklaştırma verimleri artan NB yükleme hızlarına bağlı olarak % 93 ile % 97 arasında değişmiş ve NB uzaklaştırma verimi ise tüm NB yükleme hızlarında %100' olarak bulunmuştur. NB anaerobik şartlar altında aniline, anilin ise aerobik şartlar altında kateşole dönüşmüştür.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik hareketli yatak reaktör, nitrobenzen, anilin, ardışık reaktör sistem.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Delia Teresa SPONZA. delya.sponza@deu.edu.tr; Tel: 0(232)412 71 19.

Makale metni 24.12.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 27.12.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.12.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Treatability of nitrobenzene in sequential anaerobic (AMBR)/aerobic (CSTR) reactor system and biodegradation of nitrobenzen

Extended abstract

In this study the treatability of nitrobenzene (NB) was investigated in sequential anaerobic migrating blanket reactor (AMBR)/completely stirred tank reactor (CSTR) system. The AMBR reactor was operated continuously through 128 days using glucose as primary substrate with increasing NB concentrations from 20 to 400 mg/L. The NB loading rates increasing from 1.93 g/m³.day to 38.54 g.m³.day⁻¹ at constant hydraulic retention time (HRT) of 10.38 days. The influent COD concentrations and COD loading rate were kept constant at approximately 3000 mg/L and 0.289 g/L.day with addition of glucose through continuously operation, respectively. But, when NB concentration increased from 20 mg/L to 400 mg/L, the influent COD concentration increased from 3000 mg/L to 3400 mg/L due to NB giving an additive COD.

In batch study, NB concentration caused 50% decreases in the methanogenic activity (decrease of methane gas production) were calculated as IC₅₀ value. The IC₅₀ value for NB were found as 109 mg/L. In continuous study, optimum NB concentration and NB loading rate were found as 60 mg/L and 3.85 g/m³.day, respectively, which given maximum COD and NB removal efficiency. COD removal efficiency remained approximately between 93 and 94 % until a NB loading rate of 5.78 g/m³.day correspond to a NB concentration of 60 mg/L. NB removal efficiency was found as 100 % at all NB loading rates. The effluent NB concentrations were approximately 0 mg/L at all NB loading rates. 100 % of the nitrobenzene was reduced to aniline in the anaerobic reactor at a HRT of 10.38 days. COD and NB removal efficiencies were 93% and 100% at optimum NB concentration and NB loading rate.

Maximum total gas, methane gas productions and methane percentage were found as 2.8 L/day, 1.3 L/day and %44, respectively at a NB loading rate of 5.78 g/m³.day. After a NB loading rate of 5.78 g/m³.day, the daily total gas, methane gas productions and methane gas percentage decreased

through NB loading rate. 1.8 L/day total gas, 0.78 L/day methane gas and 39% methane percentage were obtained at a maximum NB loading rate of 38.54 g/m³.day. This indicated the inhibition effect of NB on methane Archeae at NB loading rates as high as 38.54 g/m³.day correspond to NB concentration of 400 mg/L.

pH values in the effluent and in the compartments of AMBR varied between 7.0-7.9. These values were between optimum pH values. The pH values were lower in initial compartment than that the other compartments due to high total volatile fatty acids (TVFA) in the first compartment. TVFA concentration was higher in the first compartment than other compartments in AMBR. TVFA concentration increased from 46 mg/L to 160 mg/L in the first compartment when NB loading rate increased from 1.93 to 38.54 g/m³.day. The effluent TVFA concentrations were 0 mg/L and 17 mg/L, respectively at optimum 3.85 g/m³.day and maximum 38.54 g.m³.day⁻¹ NB loading rates. Bic.Alk. concentrations were lower in the first compartment than the others compartments due to low pH. This indicates the utilization of alkalinity to buffer the TVFA and CO₂ produced from the anaerobic co-metabolism of NB. TVFA/Bicarbonat alkalinity (Bic.Alk.) ratios were below 0.04 in compartments and in the effluent of AMBR at all NB loading rates.

Nitrobenzene was reduced to aniline, in the first step, under anaerobic condition, and then in the second step, aniline was mineralized to catechol under aerobic conditions. The presence of aniline peak in effluent of anaerobic AMBR indicated that the nitrobenzene converted to aniline under anaerobic conditions. Aniline was biodegraded in aerobic stage. No peak of aniline was observed in the effluent of aerobic CSTR reactor. This showed that aniline was biodegraded to catechol in aerobic stage.

The total COD removal efficiencies changed between 93% and 97% at increased NB loading rates in anaerobic/aerobic reactor system. NB removal efficiencies were 100% at all NB loading rates in anaerobic/aerobic sequential reactor system.

Keywords: Anaerobic migrating blanket reactor, nitrobenzene, aniline, sequential reactor system.

Giriş

Nitrobenzen; anilin, boya, patlayıcı üretiminde, kimyasal ve plastik üretiminde yaygın şekilde kullanılan bir nitroorganik bileşiktir. Nitrobenzen oldukça toksik bir maddedir ve bu nedenle EPA tarafından öncelikli kirleticiler listesinde bulunmaktadır. Endüstriyel atıksu akışında bulunan nitrobenzen biyolojik arıtma sisteminde aktif çamurdaki mikroorganizmaların büyümesini engelleyebilmektedir (Oh ve Bartha, 1997). Bu nedenle bu tür nitroorganik bileşiklerin, anaerobik ön arıtım gerçekleştirildikten sonra aerobik olarak arıtılması tavsiye edilmektedir. (Oh ve Bartha,1997; He ve Spain, 1999; Majumder ve Gupta, 2003). Peres ve diğerleri (1998) anaerobik-aerobik şartlar altında NB'nin biyolojik ayrışma mekanizmasını incelemişler, anaerobik şartlar altında NB'nin anilin'e indirgenmesini, ikinci adım olan aerobik şartlar altında ise anilinin kateşole mineralize olduğunu bulmuşlardır.

Nitrobenzenin anaerobik arıtımı üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Majumder ve Gupta (2003); hibrid reaktörde nitrobenzenin anaerobik ayrışması üzerine yaptıkları çalışmada, aklimasyon periyodu boyunca %60-%96 KOİ uzaklaştırma verimi ve %80-%90 nitrobenzen uzaklaştırma verimi elde etmişlerdir. Yine aynı reaktörde hidrolik bekleme süresi (HBS) ile ilgili çalışmalarında ise; 29.55 saatlik HBS'de KOİ'nin % 96 sının ve NB'nin ise %98'nin uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Aziz ve diğerleri (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.

Anaerobik hareketli yatak reaktör (AHYR), yüksek hızlı, bölmelendirilmiş ve basit bir tasarıma sahip olan anaerobik reaktördür. AHYR reaktör yukarı akış döngüsü olmaksızın işletilir. Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak reaktör (UASB) ve anaerobik ardışık kesikli reaktör (AAKR) ile karşılaştırıldığında maksimum KOİ

uzaklaştırma verimi ve spesifik metan üretim hızı (SMÜH) oldukça yüksektir. AHYR reaktörün en önemli avantajı biyokütle kaçışının düşük olması ve şok yüklemelere karşı dirençli olmasıdır. AHYR'yi yüksek organik yükleme hızlarında işletmek mümkündür. Yukarı akışlı anaerobik çamur reaktör (YAÇR) ile karşılaştırıldığında reaktörde granülasyon çok iyidir ve iyi çökebilir özelliğe sahip bir çamur elde edilir. İpliksi bakterilerin neden olduğu "şişkin çamur" probleminde ve biyokütle yüzmesine rastlanmaz (Angenent ve Sung,2001; Angenent vd., 2002). AHYR ile yapılan çalışmalar çok sınırlı olup besi maddesi olarak sadece süt (Angenent vd., 2002) ve sukroz içeren (Angenent vd.,2002) bazı endüstriyel atıksuların arıtımını içermektedir.

Bu çalışmanın amacı: (1) anaerobik hareketli yatak reaktör (AHYR) ve onu takip eden aerobik tam karıştırmalı sürekli karıştırmalı tank reaktör (SKTR)sistemi kullanarak artan NB konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ, NB giderim verimleri, metan ve toplam gaz üretimleri ve metan gazı yüzdesi incelemek (2) AHYR'nin her bölmesinde pH, toplam uçucu yağ asidi (TUYA), Bikarbonat alkalinitesi (Bik. Alk.) ve TUYA/ Bik.Alk. oranı değişimlerini incelenmek (3) Ardışık anaerobik/aerobik reaktör sisteminde toplam giderim verimlerini tespit etmek ve (4) NB'nin anaerobik /aerobik ardışık reaktör sisteminde ayrışma ürünlerini belirlemektir.

Materyal ve yöntem

Sentetik atıksu

Bu çalışmada artan konsantrasyonlarda nitrobenzenin yanı sıra karbon ve enerji kaynağı olarak 3000 mg/L KOİ verecek şekilde glikoz, anaerobik mikroorganizmaların gelişimi için gerekli inorganik bileşiklerden 0.4 g/L MgSO₄, 0.4 g/L NH₄Cl, 0.4 g/L KCl, 0.3 g/L Na₂S, 0.08 g/L (NH₄)₂HPO₄, 0.05 g/L CaCl₂, 0.04 g/L FeCl₂, 0.01 g/L CoCl₂, 0.01 g/L KI, 0.01 g/L Na(PO₃)₆, 0.5 mg/L AlCl₃, 0.5 mg/L MnCl₂, 0.5 mg/L CuCl₂, 0.5 mg/L ZnCl₂, 0.5 mg/L NH₄VO₃, 0.5 mg/L NaMoO₄, 0.5 mg/L H₃BO₃, 0.5 mg/L NiCl₂, 0.5 mg/L NaWO₄, 0.5 mg/L Na₂SeO ve 0.01 g/L sistein içeren Vanderbilt mineral ortamı besi maddesi olarak kullanılmış-

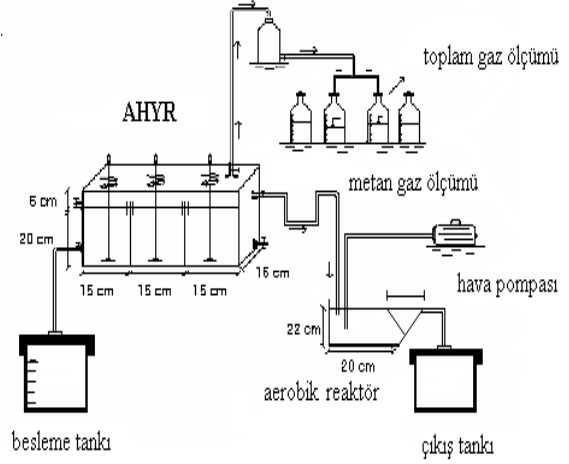
tır (Speece, 1996). Ayrıca AHYR de metan *Archae* aktivitesinin sağlanması için gerekli alkalinite (1000 mg/L NaHCO₃) ve uygun pH (7.6-8.3); 3600-4800 mg/L NaHCO₃ ilavesi ile sağlanmıştır. Anaerobik koşulları sağlamak için ise 100 mg/L sodyum tiyoglikolat sentetik atıksuya ilave edilmiştir (Speece, 1996).

Deney sistemi ve aşı mikroorganizma

Bu çalışmada etkin hacmi 14.5 litre olan ve perdeler vasıtasıyla üç bölmeye ayrılmış olan bir anaerobik AHYR ve onu takip eden aerobik SKTR sistemi kullanılmıştır. Laboratuvar koşullarında kurulan model reaktör Şekil 1’de gösterilmiştir. AHYR çelik konstrüksiyon olup, reaktörün alt kısmını tamamen kaplayan bir elektronik ısıtıcının üzerine yerleştirilmiş ve sıcaklık 37°C’ye ayarlanmıştır. Besi maddesi ile biyokütlenin karışımını sağlamak için bölmelerdeki çamur her bir saatte 15 dakika 60 devir/dak. ile dönen mekanik karıştırıcılar vasıtasıyla karıştırılmaktadır. Mekanik karıştırıcıya bağlı bir zaman saati ile bu karıştırma ayarlanmıştır. Aerobik sürekli karıştırılmalı tank reaktör (SKTR) havalandırma (etkili hacim=9 litre) ve çökeltim (etkin hacim=1.2 litre) bölmeleri olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. AHYR için aşı çamur İzmir’de Pakmaya Maya Fabrikası’nın atıksularını arıtan yukarı akışlı çamur yatak reaktör (YAÇR)’ün metanojenik tankından alınmıştır. Aerobik sürekli karıştırılmalı tank reaktör ise yine Pakmaya maya fabrikasının aerobik reaktöründen alınan aktif çamur ile aşılanmıştır. Aşılanan anaerobik çamurun askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) konsantrasyonları sırasıyla 45 g/L ve 30 g/L, aerobik reaktörün ise sırasıyla 2000-3000 mg/L ve 1600-2400 mg/L arasındadır.

Analitik yöntemler

Askıda katı madde (AKM) ve Uçucu askıda katı madde (UAKM) ölçümleri çamur örneklerinin membran filtrasyonu ile standart metotlara göre yapılmıştır (APHA, 1992). KOİ ölçümleri ise refluks kolorimetrik yöntemi ile spektrofotometrede yapılmıştır (APHA, 1992). Gaz üretimleri sıvı yer değiştirme prensibine göre ölçülmüştür. Toplam gaz oluşan gazın doymuş NaCl ve % 2’lik H₂SO₄ içeren sıvıdan (Beydilli vd., 1997), metan gazı ise oluşan gazın % 3’lük



Şekil 1. Anaerobik (AHYR)/aerobik (SKTR) ardışık reaktör sistemi

NaOH içeren sıvıdan (Razo-Flores vd., 1997) geçirilmesi ile günde yarım saat yada 1 saat süre ile izlenerek hesaplanmıştır. Bikarbonat alkalinitesi ve toplam uçucu yağ asitleri (TUYA) titrimetrik olarak test edilmiş ve hesabı ise aşağıda verilen iki eşitliği çözen bir bilgisayar programı ile yapılmıştır (Anderson ve Yang, 1992). Örnek sülfürik asit çözeltisi ile önce pH 5.1 kadar sonra da 3.5’a kadar titre edilmiştir.

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

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

Burada A1 ve A2; ilk ve ikinci dönüm noktasında tüketilen standart asidin molar eşitlikleri,

[VA]; uçucu yağ asidi iyon konsantrasyonu,
[H]_{1,2,3}; ilk ve ikinci dönüm noktasında hidrojen iyonu konsantrasyonları

K_C; Karbonik asidin ayrışma hız sabiti

K_{VA}; C₂ ‘den C₆ ‘ya kadar olan tüm uçucu yağ asitlerinin ortak ayrışma hız sabiti

K_C = 6.6 X 10⁻⁷ ve K_{VA} = 2.4 X 10⁻⁵ olarak alınmaktadır (Anderson ve Yang, 1992).

Nitrobenzen, anilin ve kateşol ölçümü Agilent marka HPLC kullanılarak, C₁₈ kolonunda (5µm, 25 cm x 4.6 mm), 25 °C kolon sıcaklığında ya-

pılmıştır. Solvent olarak %50 metanol ve %50 diyonize su karışımı kullanılmıştır. Solvent kolona 1.4 ml/dak. akış hızında verilmiştir. Dalga boyları DAD dedektörde nitrobenzen için 202 nm, anilin ve kateşol için 234 nm olarak belirlenmiştir (EPA 8330 metot).

İstatistiksel analizlerde x ve y değişkenleri arasında çoklu regresyon analizleri ANOVA testi ile Microsoft ExCELL (2002)'de yapılmıştır.

İşletim koşulları

Anaerobik AHYR reaktör artan NB konsantrasyonlarında (20, 40, 60, 100, 180, 250, 300 ve 400 mg/L) 10.38 gün' lük HBS' de 128 gün boyunca işletilmiştir. Artırılan her bir NB konsantrasyonunda reaktör yaklaşık 10-20 gün çalıştırılarak kararlı hal koşullarına gelmesi (çıkışta sabit bir KOİ, NB konsantrasyonu ve metan miktarına ulaşıncaya kadar) sağlanmış ve ölçümler bu kararlı hal koşullarında gerçekleştirilmiştir. Reaktör NB ile sürekli işletim boyunca giriş KOİ' si 3000 mg/L (organik yükleme hızı= 0.289 gKOİ/m³.gün) olacak şekilde glikoz, giriş atıksuyuna ilave edilerek mikroorganizmalar için karbon kaynağı sağlanmıştır. Fakat NB konsantrasyonunun ortama KOİ vermesi nedeniyle giriş KOİ konsantrasyonu NB konsantrasyonun artması ile 3000 mg/L den 3400 mg/L ye kadar artmıştır. 400 mg/L NB konsantrasyonu yaklaşık 360 mg/L KOİ vermektedir. İşletim süresince sentetik atıksu 1.3 L/gün debide, 10.38 günlük HBS'yi sağlamak için anaerobik/aerobik reaktör sisteminin girişine verilmiştir. Anaerobik reaktörün işletiminde etkin sıcaklık 35-38°C arasında olup reaksiyon mezofilik şartlarda gerçekleşmektedir. Sentetik atıksu besleme debisi, ilk bölmede uçucu yağ asit birikimi nedeniyle oluşan pH düşmesini önlemek ve her bölmede biyokütle seviyesini dengede tutmak için haftada bir kez ters yöne çevrilmektedir. Aerobik reaktörde ise HBS 6.9 gün olarak belirlenmiştir. Aerobik reaktörde havalandırma bölgesinden bir miktar çamur atılmak suretiyle çamur yaşı 20 gün olarak sabit tutulmuştur. Çalışmada kullanılan anaerobik ve aerobik reaktörler ile ilgili işletim parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. İşletim parametreleri

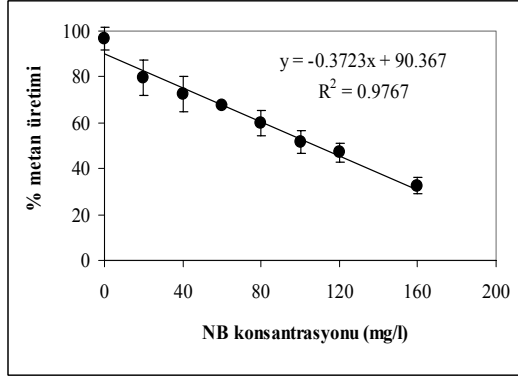
HBS (gün)	θ (gün)	Giriş KOİ kon. (mg/l)	Giriş NB kon. (mg/l)	Q _C	Q _N
Anaerobik (AHYR) reaktör					
1	10.38	620	2993	20	0.289
2	10.38	635	3060	40	0.295
3	10.38	643	3022	60	0.291
4	10.38	620	3245	100	0.313
5	10.38	645	3283	180	0.316
6	10.38	670	3350	250	0.323
7	10.38	680	3400	300	0.328
8	10.38	740	3447	400	0.332
Aerobik (SKTR) reaktör					
1	6.9	20	183	0	0.018
2	6.9	20	155	0	0.015
3	6.9	20	203	0	0.020
4	6.9	20	293	0	0.028
5	6.9	20	327	0	0.032
6	6.9	20	437	0	0.042
7	6.9	20	446	0	0.043
8	6.9	20	523	0	0.050
Anaerobik (AHYR)/Aerobik (SKTR) reaktör					
1	17.28	640	2993	20	0.289
2	17.28	655	3060	40	0.295
3	17.28	663	3022	60	0.291
4	17.28	640	3245	100	0.313
5	17.28	665	3283	180	0.316
6	17.28	690	3350	250	0.323
7	17.28	700	3400	300	0.328
8	17.28	760	3447	400	0.332

θ =Çamur yaşı, Q_C=KOİ yükleme hızı(kgKOİ/m³.gün),
Q_N= NB yükleme hızı (g KOİ/m³.gün)

Deneysel çalışma sonuçları

Nitrobenzenin IC₅₀ değerinin belirlenmesi

Nitrobenzenin IC₅₀ değerini belirlemek için kesikli beslemeli 150 ml hacmindeki serum şişeler kullanılmıştır. Bunun için kontrol ve farklı konsantrasyonlarda NB konsantrasyonu içeren test şişeleri hazırlanmış ve 37°C'de 1 gün süren anaerobik inkübasyon süresinden sonra metan üretim miktarları kaydedilmiş ve % 50 metan azalmasına neden olan NB konsantrasyonu tespit edilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi NB için IC₅₀ değeri (bakterilerin oluşturduğu metan gazı üretimini %50 azaltan NB konsantrasyonu) 116 mg/L olarak bulunmuştur.



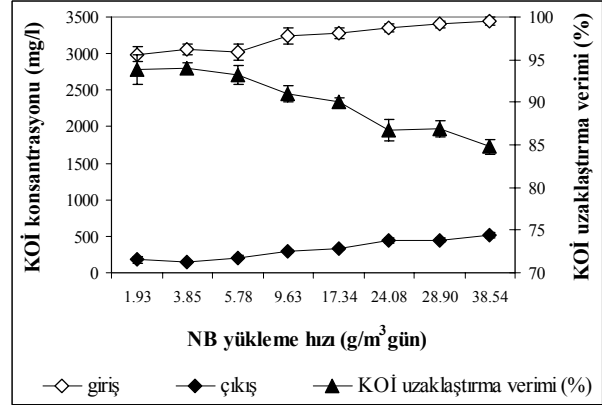
Şekil 1. NB'nin IC_{50} değeri ($IC_{50}=116$ mg/L)

Anaerobik AHYR reaktörde KOİ ve NB uzaklaştırma verimleri üzerine artan NB yükleme hızının etkisi

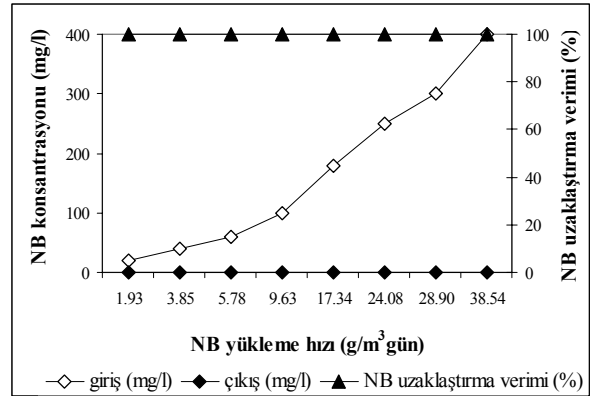
AHYR'nin işletimine 20 mg/L NB konsantrasyonu (1.93 g/m³.gün NB yükleme hızı) ile başlanmış ve daha sonra NB konsantrasyonu 40 mg/L' den 60, 100, 180, 250, 300 ve 400 mg/L' ye kadar arttırılarak (3.85, 5.78, 9.63, 17.34, 24.08, 28.90 ve 38.54 g/m³.gün NB yükleme hızları), her bir NB yükleme hızında KOİ ve NB giderim verimleri bulunmuştur. Şekil 2 artan NB yükleme hızlarında giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderim verimini göstermektedir. KOİ uzaklaştırma verimi 60 mg/L NB konsantrasyonu ve 5.78 g/m³.gün'lük NB yükleme hızına kadar %93-94 arasında sabit kalmıştır. Bu NB yükleme hızından sonra KOİ uzaklaştırma verimi % 93 den %84'e düşmüştür. Maksimum NB yükleme hızında çıkış KOİ konsantrasyonu 523 mg/L ve KOİ giderim verimi %84 olarak bulunmuştur. Artan NB konsantrasyonunda KOİ giderim veriminin düşmesinin nedeni, anaerobik şartlar altında nitrobenzenin biyolojik ayrışması sonucu oluşan ara ürünlerin (anilin vb.) ortamda KOİ olarak ölçülmesinden kaynaklanmaktadır.

Artan NB yükleme hızının NB uzaklaştırma verimi üzerine etkisi ise Şekil 3'te gösterilmiştir. NB uzaklaştırma verimi tüm NB yükleme hızında % 100 olarak bulunmuştur. Yani anaerobik reaktör çıkışında NB konsantrasyonu tüm NB yükleme hızlarında 0 mg/L dir. Bu NB'nin tamamının anaerobik reaktörde aniline dönüştüğünü göstermektedir. Optimum NB konsantras-

yonu ve NB yükleme hızı maksimum KOİ giderim verimi (E=% 93-94) ve NB giderim verimi (E=%100) veren, 60 mg/L NB ve 3.85 g/m³.gün olarak bulunmuştur. Aziz ve diğerleri (1994) tarafından yapılan çalışmada asidojenik reaktörde, 1 günlük HBS de ve 100 mg/L giriş NB konsantrasyonunda KOİ ve NB uzaklaştırma verimleri % 86 ve % 97 olarak bulunmuştur. Bu değerler bu çalışmada bulunan değerlerden oldukça düşüktür.



Şekil 2. Artan NB yükleme hızının KOİ uzaklaştırma verimi üzerine etkisi

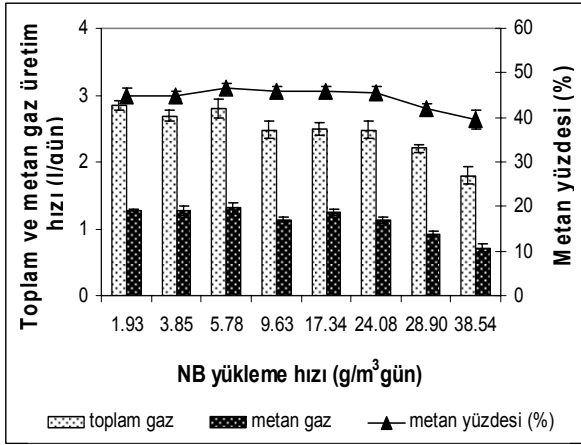


Şekil 3. Artan NB yükleme hızının NB uzaklaştırma verimi üzerine etkisi

Anaerobik AHYR reaktörde toplam gaz, metan gazı ve % metan verimi üzerine artan NB yükleme hızının etkisi

Şekil 4 artan NB yükleme hızlarında toplam gaz, metan gaz ve metan yüzdesi değişimlerini göstermektedir. AHYR reaktörde toplam gaz, metan gaz ve metan yüzdesi, 5.78 g/m³.gün NB yükleme hızına kadar çok az değişim göstermiş-

tir. Bu yükleme hızında toplam gaz, metan gaz ve metan yüzdesi sırasıyla 2.8 L/gün ve 1.3 L/gün ve %44 ile maksimum değere ulaşmıştır. Bu NB yükleme hızından sonra gaz miktarı ve metan yüzdesi düşmeye başlamış ve maksimum NB yükleme hızında sırasıyla 1.8 L/gün, 0.78 L/gün ve 39% olarak bulunmuştur. Yüksek NB konsantrasyonunda gaz miktarının ve metan yüzdesinin düşmesinin nedeni, yüksek NB konsantrasyonlarının metanojenler üzerine gösterdiği toksik etkiden kaynaklanmaktadır. Buna rağmen yüksek NB konsantrasyonlarında bile yüksek gaz üretimi ve metan yüzdesi sağlanmıştır. Yüksek NB yükleme hızlarında yüksek gaz üretimi, mikroorganizmaların NB'e aklime olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. Artan NB yükleme hızının toplam gaz, metan gaz ve % metan verimi üzerine etkisi

Artan NB yükleme hızının pH, toplam uçucu yağ asidi (TUYA), Bikarbonat alkalinitesi (Bic.Alk.) ve TUYA/Bic.Alk. oranı değişimleri üzerine etkisi

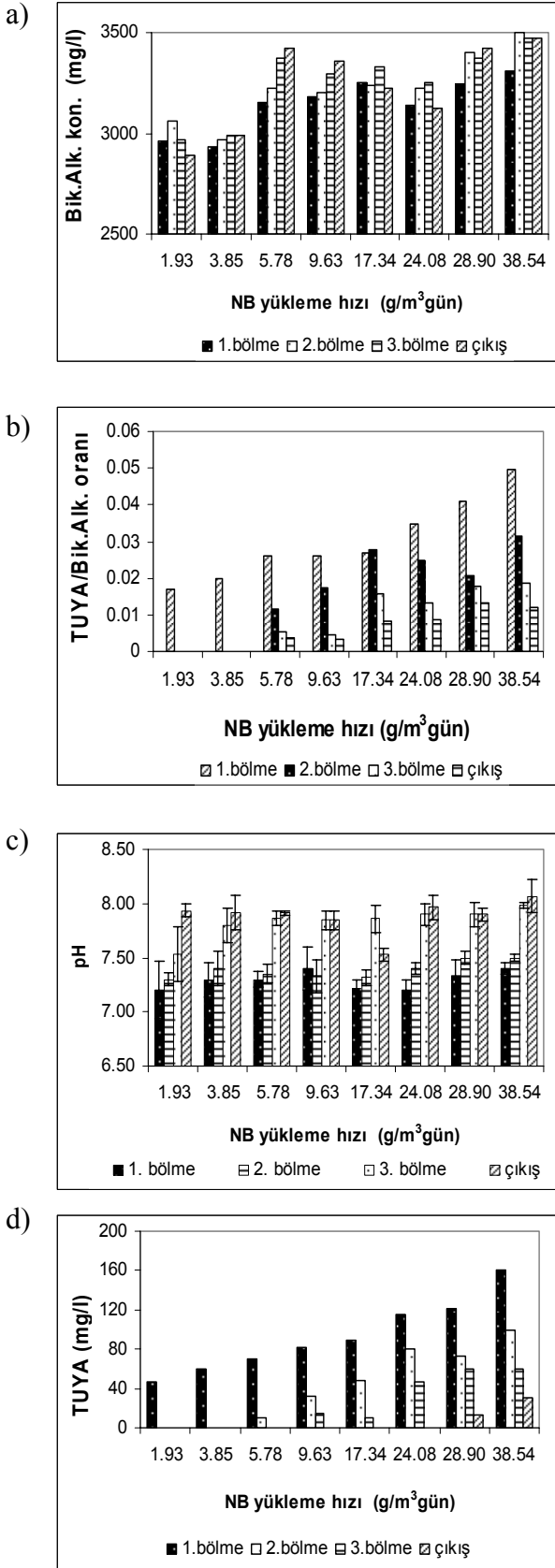
Şekil 5'te artan NB yükleme hızlarının AHYR'nin bölmelerinde ve çıkışındaki pH, TUYA, Bic.Alk. ve TUYA/Bic.Alk. değerleri üzerine değişimleri gösterilmiştir.

Şekil 5(a)'da görüldüğü üzere AHYR'nin bölmelerinde ve çıkışında pH değerleri 7.0 ile 7.9 arasında değişmektedir. Bu değerler Speece, (1996) tarafından rapor edildiği gibi optimum pH değerleri arasındadır. Birinci bölmede pH değeri, ilk bölmedeki yüksek TUYA nedeniyle diğer bölmelerden daha düşük olarak ölçülmüştür.

Şekil 5(b)'de artan NB yükleme hızlarında AHYR'nin bölmelerindeki TUYA değişimlerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere TUYA konsantrasyonu ilk bölmede NB yükleme hızı arttıkça artmıştır. İlk bölmede TUYA konsantrasyonu ile NB yükleme hızı arasında güçlü bir doğrusal korelasyon gözlenmiştir (ANOVA $R^2 = 0.99$; d.f. = 7, $F = 218.9$, $p = 1.59E-05$). NB yükleme hızı 1.93 den 38.54 g/m³.gün'e arttığı zaman AHYR'nin birinci bölümünde TUYA konsantrasyonu, 46 mg/L den 160 mg/L'ye artmıştır. Birinci bölmede oluşan TUYA konsantrasyonu, ikinci ve üçüncü bölmelerde CO₂ ve metana dönüşerek bu bölmelerde TUYA konsantrasyonları düşmüştür. TUYA konsantrasyonları 1.93 ve 3.85 g/m³.gün'lük NB yükleme hızları arasında, AHYR'nin 2. 3. bölmelerinde ve çıkışta, 0 mg/l olarak bulunmuştur. Bu yükleme hızından sonra TUYA konsantrasyonları bir miktar artış göstermiştir. Buna rağmen maksimum NB yükleme hızında çıkışta TUYA konsantrasyonu 17 mg/L olarak bulunmuştur.

Şekil 5(c), AHYR reaktörün bölmelerindeki ve çıkışındaki bikarbonat alkalinitesi (Bik.Alk.) değişimlerini göstermektedir. İlk bölmede Bik.Alk. konsantrasyonu; düşük pH nedeniyle diğer bölmelerden daha düşük olarak ölçülmüştür. Bu alkalinitenin ilk bölmede yüksek TUYA nedeniyle kullanıldığını göstermektedir. Metan bakterileri tarafından oluşan CO₂ asidik özellik göstermesi nedeniyle ortamın pH'sını düşürmektedir. Bik.Alk. ortamda bulunan zayıf asitler (H₂CO₃ ve TUYA) ve CO₂'nin pH'sını düşürmesi nedeniyle sistemde tampon etkisi yapmakta ve sistemin pH değerinin optimum değerlerde kalmasını sağlamaktadır.

TUYA/Bic.Alk. oranı anaerobik reaktörün stabilitesini değerlendirmede önemli bir parametredir. Eğer TUYA/Bic.Alk. oranı 0.4 den küçük ise, reaktör kararlıdır. Eğer TUYA/Bic.Alk. oranı 0.8 den küçük ise, reaktör orta kararlı yada kararsızdır. (Behling vd., 1997). Şekil 5 (d)'de her bölmede TUYA/Bic.Alk. oranı değişimleri gösterilmiştir. Şekil 5'de görüldüğü üzere TUYA/Bic.Alk. oranı bölmelerde ve çıkışta 0 ile 0.04 arasında değişmektedir. Bu bize AHYR'nin artan NB konsantrasyonlarına karşı dengeli ve kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Artan NB yükleme hızının pH (a), TUA (b), Bik. Alk. (c) ve TUA/Bik. Alk. oranı (d) üzerine etkisi

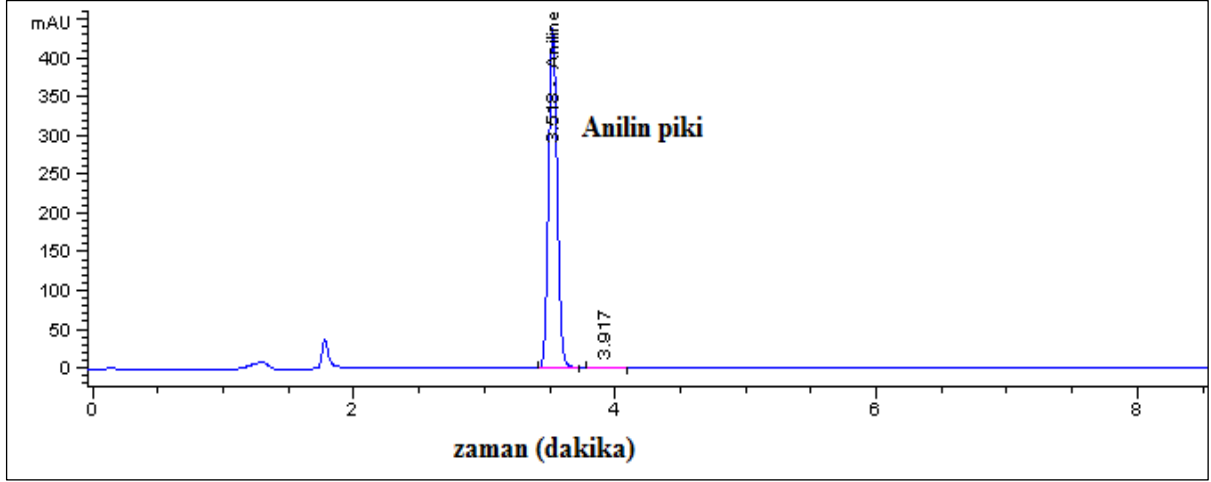
NB'nin anaerobik/aerobik arıtım boyunca ayrışması

Nitrobenzene (NB) anaerobik şartlar altında tamamen aniline dönüşmektedir (Aziz vd.,1994; Zhao ve Ward, 1999). Aziz ve diğerleri (1994), ardışık anaerobik reaktörde asidojenik fazda 1 mol NB'nin 1 mol aniline dönüştüğünü, anilin'in ise aerobik fazda mineralize olduğunu göstermişlerdir. Peres ve diğerleri (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. Bu çalışmada Aziz ve diğerleri (1994) ve Peres ve diğerleri (1998) tarafından yapılan çalışmalarla benzerlik göstermiştir. Bu çalışmada, NB'nin anaerobik şartlar altında tamamen anilin'e dönüştüğü ve aerobik şartlar altında ise anilinin kateşole dönüştüğü bulunmuştur. Çalışmamızda anaerobik şartlarda 400 mg/L NB den 155 mg/L anilin oluşmuş, aerobik şartlarda ise anilinin % 90'ı ayrışarak kateşole dönüşmüştür.

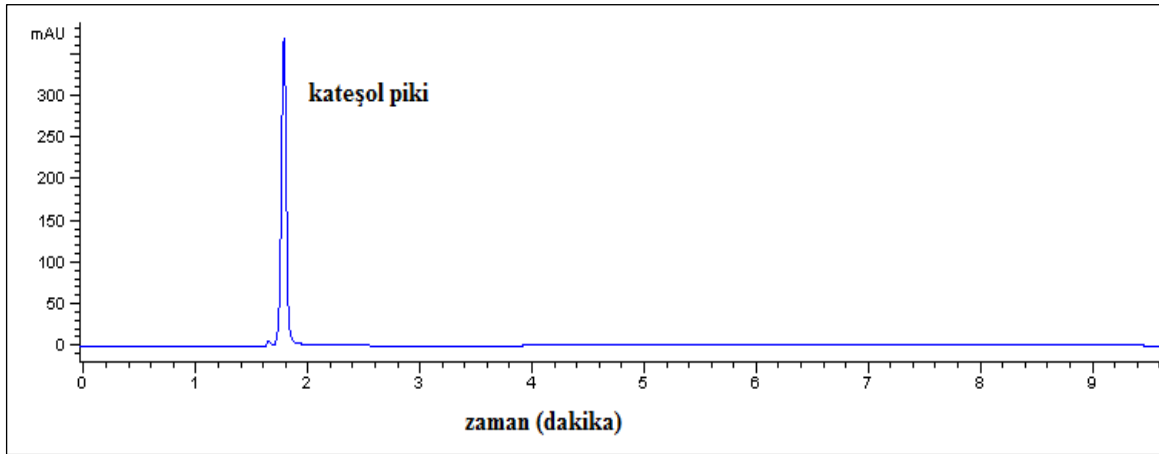
Şekil 6, 500 mg/L anilin ve 595 mg/L NB standartlarının HPLC kromatogramlarını göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere anilin standardına ait pik 3.45. dakika'da 234 nm dalga boyunda, nitrobenzen standardına ait pik ise 7.72. dakika'da 202 nm dalga boyunda gözlenmiştir.

Şekil 7 AHYR reaktör çıkışından alınan örneğin HPLC kromatogramını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi AHYR reaktör çıkışında nitrobenzen pikine rastlanmamış, anilin pikine rastlanmıştır. Bu AHYR reaktör çıkışında NB'nin tamamen aniline dönüştüğünü göstermektedir.

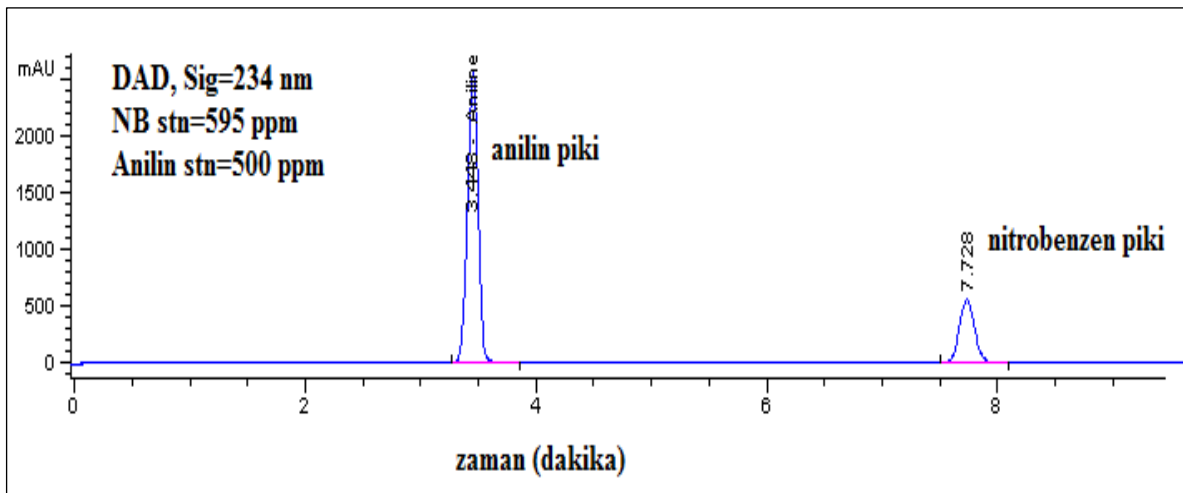
Şekil 8 ise aerobik reaktör çıkışından alınan örneğe ait HPLC kromatogramını göstermektedir. Şekil 9'da görüldüğü gibi aerobik reaktör çıkışında anilin pikine rastlanmamış, sadece 1.95. dakikada kateşol piki gözlenmiştir. Bu anilinin aerobik şartlar altında kateşole ve oradan TCA çevrimine katılarak mineralize olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. Anilin ve Nitrobenzen standartlarının HPLC kromotogramları



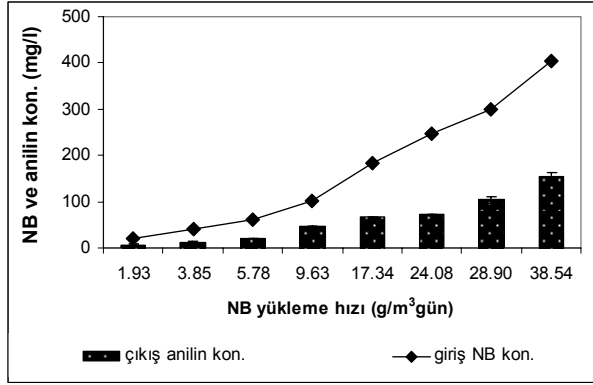
Şekil 7. AHYR çıkışının HPLC kromotogramı (HBS=10.38 gün, NB kon. =210 mg/L, bekleme süresi=3.51 dk, dalga boyu= 234 nm)



Şekil 8. Aerobik SKTR çıkışının HPLC kromotogramı (HBS=6.9 gün, bekleme süresi=1.93 dk, dalga boyu= 234 nm)

Artan NB yükleme hızlarında AHYR reaktörde anilin üretimi

Şekil 9 artan NB yükleme hızlarında AHYR reaktörde üretilen anilin konsantrasyonunu göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi çıkış anilin konsantrasyonu NB konsantrasyonu arttığı zaman artmaktadır. Anilin üretimiyle, NB konsantrasyonu arasında güçlü bir doğrusal korelasyon gözlenmiştir (ANOVA $R^2 = 0.97$; d.f. = 7, $F = 202.95$, $p = 0.88$). Girişteki NB konsantrasyonu 20 mg/L'den 400 mg/L ye arttığı zaman çıkış anilin konsantrasyonu da 7 mg/L den 155 mg/L ye artmıştır. Bu aynı zamanda NB nin anaerobik şartlarda aniline dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 9. Artan NB yükleme hızında AHYR reaktörde üretilen anilin konsantrasyonu

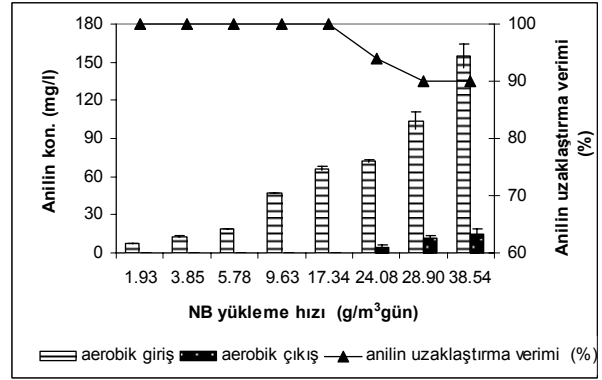
Aerobik reaktörün performansı ve anaerobik/aerobik reaktörde toplam giderim verimleri

Şekil 10 aerobik SKTR reaktörde anilin uzaklaştırma verimini göstermektedir. Aerobik reaktörde anilin uzaklaştırma verimi 17.38 g/m³.gün'lük NB yükleme hızlarına kadar % 100 olarak bulunmuştur. Bu yükleme hızından sonra anilin uzaklaştırma verimi düşmüş ve 38.54 g/m³.gün'lük NB yükleme hızında % 90 anilin uzaklaştırma verimi gözlenmiştir.

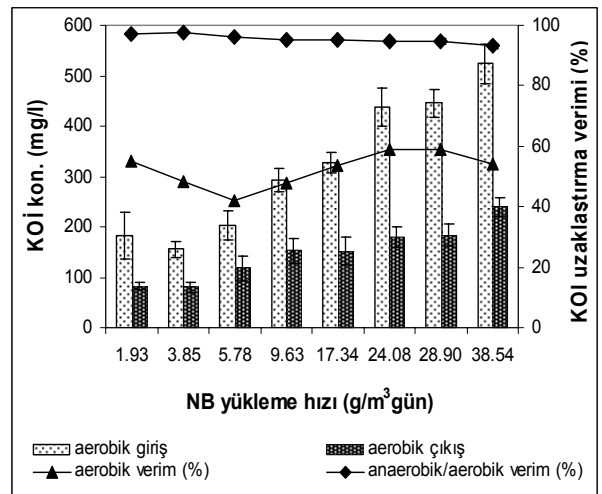
Şekil 11, aerobik ve anaerobik/aerobik reaktör sisteminde KOİ uzaklaştırma verimini göstermektedir. Anaerobik reaktörde arıtılmadan kalan KOİ'nin bir kısmı aerobik reaktörde uzaklaşmaktadır. Aerobik reaktörde KOİ giderim verimi tüm NB yükleme hızlarında % 42 ile

%62 arasında değişmektedir. Aerobik reaktörde maksimum KOİ giderimi 24.08 g/m³.gün optimum NB yükleme hızında %59 olarak bulunmuştur.

Anaerobik (AHYR)/aerobik (SKTR) ardışık reaktör sisteminde NB yükleme hızının artmasıyla KOİ uzaklaştırma veriminin düştüğü gözlenmiştir. Anaerobik-aerobik reaktör sisteminde toplam KOİ uzaklaştırma verimi NB yükleme hızının azalmasıyla %97'den % 93'e düşmüştür. Anaerobik-aerobik sistemde maksimum KOİ (E=%95-98) ve NB (E=%100) giderimi için optimum NB yükleme hızı 28.9 g/m³.gün olarak bulunmuştur. Maksimum NB yükleme hızında, aerobik reaktör çıkışında çıkış KOİ konsantrasyonu % 93 giderim verimi ile 240 mg/L'dir.



Şekil 10. Aerobik reaktörde anilin uzaklaştırma verimi



Şekil 11. Aerobik ve anaerobik/aerobik reaktör sisteminde KOİ uzaklaştırma verimi

Sonuçlar

Bu çalışmada AHYR reaktörün KOİ ve NB arıtımında oldukça etkili olduğu ve yüksek arıtım verimi gösterdiği bulunmuştur. Anaerobik AHYR reaktörde KOİ giderim verimi 1.93 g/m³gün ve 38.54 g/m³gün arasında değişen NB yükleme hızlarında % 84 ve % 93 arasında değişirken, NB giderim verimi tüm NB yükleme hızlarında % 100 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, AHYR reaktörde maksimum KOİ (E=%93) ve NB (E=%100) giderimi için optimum NB konsantrasyonu ve NB yükleme hızı, sırasıyla 60 mg/L ve 3.85 g/m³.gün olarak bulunmuştur. Maksimum NB yükleme hızı olan 38.54 g/m³.gün'lük (NB kon.= 400 mg/L) NB yükleme hızında KOİ giderim verimi %84 ve NB uzaklaştırma verimi ise %100 dür.

Bu çalışmanın sonucu AHYR reaktörün, nitrobenzen'in IC₅₀ değeri olan 116 mg/L değerinden oldukça yüksek olan giriş NB konsantrasyonlarında bile (400 mg/L) oldukça iyi bir arıtım verimi verdiğini göstermektedir. AHYR reaktör, pH, TUYA, Bik.Alk. ve TUYA/Bik.Alk. oranı yönünden değerlendirildiğinde yüksek NB konsantrasyonlarında bile kararlı olduğu gözlenmiştir. Tüm NB yükleme hızlarında, pH değeri bölmelerde ve çıkışta 7.0 ila 7.9 arasında bulunmuş ve bu değerlerin optimum değerler arasında olduğu tespit edilmiştir. Çıkışta TUYA konsantrasyonu ise maksimum NB yükleme hızında bile 17 mg/L gibi çok küçük bir değerde bulunmuştur. TUYA/Bik.Alk oranı ise AHYR' nin bölmelerinde ve çıkışta 0.04'ün altında bulunmuştur. Bu bize AHYR reaktörün yüksek NB konsantrasyonlarında bile kararlı olduğunu göstermektedir. Anaerobik reaktörü takiben aerobik reaktör ile KOİ giderim verimi artmış, anaerobik kademe sonrası oluşan ara ürün olan anilin aerobik şartlarda ayrışarak kateşol ve oradan TCA çevrimine katılarak mineralize olmuştur. Aerobik reaktörde anilin uzaklaştırma verimi yaklaşık % 90 olarak belirlenmiştir.

Anaerobik/aerobik reaktör sisteminde toplam KOİ giderim verimi 1.93 g/m³.gün ve 38.54 g/m³.gün NB yükleme hızlarında %93 ve %97 arasında değişmektedir. Maksimum NB yükle-

me hızında aerobik reaktör çıkış KOİ konsantrasyonu % 93 giderim verimi ile 240 mg/L olarak bulunmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma D.E.Ü. rektörlüğü Araştırma İnceleme fonunun Fen 02 051 nolu projesi, TÜBİTAK 103 Y 106 no'lu projesi ve Süleyman Demirel Üniversitesi Araştırma Fonunun 767D03 nolu projeleri ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Anderson, G.K. ve Yang, G., (1992). Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration, *Water Environmental Resources*, **64**, 53-59.
- Angenent, L.T., Abel, S. ve Sung, S., (2002). Effect of an organic shock load on the stability of an anaerobic migrating blanket reactor, *Journal of Environmental Engineering*, **128**, 12, 1109-1020.
- Angenent, L.T. ve Sung, S., (2001). Development of anaerobic migrating blanket reactor (AMBR), a novel anaerobic treatment system, *Water Resources*, **35**, 7, 1739-1747.
- APHA., (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC.
- Aziz, M.A., Ng, W.J. ve Zhou, X.J., (1994). Acidogenic-aerobic treatment of a wastewater containing nitrobenzene, *Bioresource Technology*, **48**, 37-42.
- Beydilli, M.I, Pavlosathis, S.G. ve Tincher, W.C., (1998). Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions, *Water Science and Technology*, **38**, (4-5), 225-232.
- Behling, E., Diaz, A., Colina, G., Herrera, M., Gutierrez, E., Chacin, E., Fernandez, E., Forster, C.F., (1997). Domestic wastewater treatment using a UASB reactor, *Bioresourch Technology*, **61**, 239-245.
- Environmental Protection Agency (EPA), (1994). Nitroorganic and nitroamines by high performance liquid chromatography (HPLC), 8300 method.
- He, Z. ve Spain, J., (1999). Comparison of the downstream pathways for degradation of nitrobenzene by *Pseudomonas*

- pseudoalcaligenes JS45 (2-aminophenol pathway) and by Comamonas sp. JS765 (catechol pathway), *Archives Microbiology*, **171**, 309–316
- Majumder, P. ve Gupta, S., (2003). Hybrid reactor for priority pollutant nitrobenzene removal, *Water Resources*, **37**, 4331–4336.
- Oh, Y. ve Bartha, R., (1997). Removal of nitrobenzene vapors by a trickling air biofilter. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **18**, 293–296.
- Peres, C.M., Naveau, H. ve Agathos, S.N., (1998). Biodegradation of nitrobenzene by its simultaneous reduction into aniline and mineralization of the aniline formed, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **49**, 343-349.
- Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B. A., Lettinga, G. ve Field, J.A. (1997). Biodegradation of selected azo dye under methanogenic conditions, *Water Science and Technology*, **36**, (6-7), 65-72.
- Speece, R.E., (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater*. Tennessee: Archae Press, 5840 R.E. Lee, Dr. Nashville, 37215.
- Zhao, J.S. ve Ward, O. P., (1999). Microbial degradation of nitrobenzene and mono-nitrophenol by bacteria enriched from municipal activated sludge. *Canadian Journal of Microbiology*, **45**, 5, 427-432.