

Azo Boyar Maddelerin Anaerobik-Aerobik Ardışık Sistemlerde Arıtımı

Burcu Akçal

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyoloji Anabilim Dalı

Haziran 2010

Azo Dyestuff Treatment By Anaerobic-Aerobic Sequential Process

Burcu Akçal

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Biyoloji

June 2010

Azo Boyar Maddelerin Anaerobik-Aerobik Ardışık Sistemlerde Arıtımı

Burcu Akçal

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Biyoloji Anabilim Dalı
Genel Biyoloji Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Semra İlhan

Haziran 2010

ONAY

Biyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Burcu Akçal'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Azo Boyar Maddelerin Anaerobik-Aerobik Ardışık Sistemlerde Artımı" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Semra İlhan

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Semra İlhan

Üye : Prof.Dr. Merih KIVANÇ

Üye : Doç. Dr. Ahmet ÇABUK

Üye : Doç.Dr. Cansu FİLİK İŞÇEN

Üye : Yrd.Doç.Dr. Arzu ALTIN YAVUZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Tekstil boyası içeren atık sular, renkleri, biyolojik olarak zor parçalanmaları, kalıcı olmaları, insan ve hayvanlar üzerinde toksik etkileri nedeniyle sorun haline gelmişlerdir. Bu çalışma, azo boya olan Remazol Red 3BS ve Burazol Blue ED'nin ardışık anaerobik-aerobik biyolojik sistem kullanılarak arıtımı üzerine yoğunlaşmıştır. Ayrıca sentetik atık suyun arıtım koşulları (boya konsantrasyonu, kosubstrat, inokulum ve zaman) kesikli koşullarda çok etmenli deneysel tasarım kullanılarak optimize edilmiştir. Her iki kesikli sistemde en yüksek renk giderimi 0,3 g/l'lik giriş boya konsantrasyonunda belirlenmiştir. KOİ giderimi ise glukoz miktarının artışı ile yükselmiştir.

Sürekli sistemde ise yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktör (YAADY) ve sürekli karıştırmalı tank reaktör (SKTR) ardışık olarak kullanılmıştır. 0,1-0,3 g/l arasında değişen konsantrasyonlarda Remazol Red 3BS ve Burazol Blue ED boyalarını içeren sentetik atık su kullanılmıştır. İşletim parametrelerinin renk ve KOİ giderimi ile metan gazı üretimine olan etkileri değerlendirilmiştir. Anaerobik-aerobik arıtımın birlikte kullanılarak sentetik atık suyun arıtımı, renk ve kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) büyük oranda anaerobik proses ile giderildiğini göstermiştir. Bununla birlikte anaerobik safhada oluşan aromatik aminler nedeniyle artan toksisite düzeyi ardışık aerobik prosesle azalmıştır. Elde edilen sonuçlar anaerobik koşullar altında azo boyaların indirgenildiğini ve bakteriyal biyomas tarafından aromatik aminlerin oluşturulduğunu göstermiştir.

Remazol Red 3BS için, 120 saat hidrolik alıkonma süresinde (HAS), organik yükün 0,8 g KOİ/(1 gün), giriş boya konsantrasyonunun 0,2 g/l olduğunda iki reaktörün toplamında %70,38'lik renk ve %93,59'lük KOİ giderimine ulaşılmıştır. Burazol Blue ED için organik yükün 0,795 g KOİ/(1 gün) ve giriş boya konsantrasyonu 0,25 g/l olduğunda 120 saat hidrolik alıkonma süresinde iki reaktörün toplamında %71,75 renk ve %92,36 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Azo boyalar, renk giderimi, yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktör, sürekli karıştırmalı tank reaktör

SUMMARY

Textile dyeing wastewater has become problems because of their color, recalcitrant structure and potential toxicity to animals and human beings. This study focused on the treatment of two azo dyes, Remazol Red 3BS and Burazol Blue ED, using a sequential anaerobic/aerobic biological system. In addition the conditions (dye concentration, cosubstrat, inoculum and time) for treatment of synthetic wastewater were optimized under batch conditions using full factorial design. In both batch systems, the highest color removal was determined at 0.3 g/l dye concentration. COD removal increased with the increase in the amount of glucose.

In continuous system, up-flow anaerobic packed bed reactor (YAADY) and stirred tank reactor (SKTR) was used as sequential. From 0.1 to 0.3 g/L with varying concentrations of Remazol Red 3BS and Burazol Blue ED dyes were used as the synthetic wastewater. Effects of operating parameters on methane gas production with the removal of color and COD were evaluated. Treating synthetic dye wastewater with the combination anaerobic and aerobic process showed that the majority of colors and chemical oxygen demand (COD) were removed by the anaerobic process. On the other hand the increased toxicity level due to aromatic amines occurred in the anaerobic stage reduced in the subsequent aerobic process. The results suggested that under anaerobic conditions, the azo dyes were reduced and the aromatic amines were generated by the bacterial biomass.

For Remazol Red 3BS, at 120 hours retention time, 0.8 g COD/(l day) organic load and 0.2 g/l initial dye concentration, 70.38% of total color and 93.59% of total COD removal has been observed. For Burazol Blue ED, at 0.795 g COD/(l day) organic load, 0.25 g/l initial dye concentration and 120 hours retention time, 71.75% of total color and 92.36% of total COD removal has achieved.

Key words: Azo dyes, decolorization, up flow anaerobic packed bed reactor, stirred tank reactor

TEŞEKKÜR

Tüm eğitimim boyunca, çalışmalarımın başlangıcından sonuna kadar her türlü yardım, ilgi ve desteğini gördüğüm danışman hocam sayın Doç. Dr. Semra İLHAN'a,

Tez süresi boyunca her aşamada büyük fedakarlıkla, destek ve yardım gördüğüm, hocam sayın Doç.Dr. Cansu FİLİK İŞÇEN'e,

Tezim boyunca Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümünün olanaklarından yararlanmamı sağlayan bölüm başkanı Sayın Prof. Dr. Süleyman TOKUR'a,

İstatiksel ve deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın hocam Yard. Doç. Dr. Arzu ALTIN'a,

Tezim sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Yard. Doç. Dr. Figen ÇALIŞKAN'a,

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü ilgi ve yardımı gösteren Araş. Gör. Bükay YENİCE GÜRSU'a, çalışma arkadaşım Y. Erçin KOCABIYIK'a ve Tuğba ÖZGÜN'e,

Tez çalışmamda yardım ve desteğini gördüğüm sayın Doç. Dr. Fatih DEMİRCİ, Uzm. Bio Fatih GÖGER ve Araş. Gör. Hale Gamze DUYMUŞ'a,

Çalışmalarımın maddi desteğini sağlayan ESOGÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (Proje No:2007/21034),

Deneysel çalışmalarımda malzeme desteği sağlayan ESOGÜ Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezine (FBAM),

Tekstil boyalarının sağlandığı Burboya'a (Bursa Boya ve Kimya San.ve Tic. A.Ş)

Yaşamımın her döneminde, sevgi, ilgi, sabır ve desteklerini hep hissettiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Boyar maddelerin özellikleri ve Fiksasyon Mekanizması	3
2.2 Renk giderim yöntemleri.....	4
2.2.1 Kimyasal yöntemler	5
2.2.2 Fiziksel yöntemler	9
2.2.3 Biyolojik yöntemler.....	10
2.3 Deneysel tasarım.....	21
2.3.1 Çok etmenli (Full faktöriyel) deney tasarımı.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1 Materyal	25
3.1.1 Azo Boyalar	25
3.1.2 İnokulum çeşitleri.....	26

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (Devam)

3.1.3 Besiyerleri ve Kimyasal Maddeler	26
3.2 Yöntemler	30
3.2.1 Renk giderimi.....	30
3.2.2 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	30
3.2.3 Askıda Katı Madde (AKM)	31
3.2.4 pH	32
3.2.5 Alkalinite	32
3.2.6 Uçucu yağ asitleri.....	33
3.2.7 Aromatik Aminlerin Tayini	34
3.2.8 Toksikite çalışmaları.....	34
3.2.10 Kesikli reaktör çalışmaları.....	35
3.2.11 Yukarı Akışlı Dolgulu Yatak Reaktör (YADYR) çalışmaları	36
3.2.12 Aerobik reaktör çalışmaları	38
4. SONUÇLAR	40
4.1 İnokulumların Özellikleri.....	40
4.1.1 Anaerobik çamur	40
4.1.2 Aktif çamur	40
4.2 Azo boyalarının absorpsiyon spektrum taranması.....	40

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (Devam)

4.3 Kesikli Reaktör Sonuçları	41
4.3.1 Remazol Red 3BS kesikli reaktör çalışması sonuçları	41
4.3.2 Burazol Blue ED kesikli reaktör çalışma sonuçları	46
4.4 Sürekli Reaktör Sonuçları	52
4.4.1 Remazol Red 3BS boyası anaerobik reaktör sonuçları	52
4.4.2 Çıkış suyuna uygulanan aerobik arıtım sonuçları	58
4.4.3 Burazol blue ED boyası anaerobik reaktör Sonuçları	62
4.4.4 Çıkış suyuna uygulanan aerobik arıtım sonuçları	68
4.5 Ekotoksikolojik çalışma sonuçları	73
5.TARTIŞMA	74
KAYNAKLAR	844

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Tekstil boyama süreci	4
2.2 Anaerobik arıtımda reaksiyon basamakları.....	19
2.3 Anaerobik-aerobik arıtım basamakları şeması.....	20
3.1 Burazol Blue ED boyasının moleküler yapısı.....	25
3.2 Remazol Red 3 BS boyasının moleküler yapısı	25
3.3 Kesikli reaktör	36
3.4 Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktör	37
3.5 Sürekli karıştırmalı tank reaktör.....	39
4.1 Boya konsantrasyonu ve kosubstrat çeşidi etkileşim grafiği	46
4.2 KOİ gideriminde boya konsantrasyonu-kosubstrat etkileşim grafiği.....	52
4.3 Remazol Red 3BS'nin yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları.....	55
4.4 Remazol Red 3BS'nin yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları.....	56
4.5 Remazol Red 3BS'nin yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları.....	57
4.6 Remazol Red 3BS'nin anaerobik-aerobik ardışık arıtım sonuçları.....	60
4.7 Benzidin için test sonuçları	62
4.8 Kimyasal indirgenmiş Remazol Red 3BS örneklerinden oluşan aromatik amin ...	61
4.9 Anaerobik-Aerobik Ardışık Sistemin Toplam Aromatik Amin Giderim sonuçları	62
4.10 Burazol Blue ED'nin yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

4.11 Burazol Blue ED'nin yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları.....	66
4.12 Burazol Blue ED'nin yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları.....	67
4.13 Burazol Blue ED'nin anaerobik-aerobik ardışık arıtım sonuçları.....	70
4.14 Kimyasal indirgenmiş Burazol Blue ED örneklerinden oluşan aromatik amin	71
4.15 Anaerobik-Aerobik Ardışık Sistemin Toplam Aromatik Amin Giderim sonuçları	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 3^k çok etmenli deney sayısı tablosu	22
2.2 3^3 Çok etmen deneme birleşimleri.....	23
3.1 Örneğin alkalinite miktarının hesaplanması.....	33
4.1 Kesikli ve sürekli çalışmalarda kullanılan anaerobik çamurların özellikleri	40
4.2 Arıtımda kullanılan aktif çamurun özellikleri.....	40
4.3 Azo boyaların absorpsiyon spektrumu taraması.....	40
4.4 Remazol Red 3BS boyasının full faktöriyel (3^3) tasarım ile elde edilen kesikli reaktör sonuçları.....	41
4.5 Renk Giderimi için Varyans Analizi Tablosu	42
4.6 Tukey testine göre süre ile renk giderimi arasındaki ilişki	42
4.7 Tukey testine göre boya konsantrasyonu ile renk giderimi arasındaki ilişki	43
4.8 Tukey testine göre kosubstrat çeşidi ile renk giderimi arasındaki ilişki.....	43
4.9 KOİ Giderimi için Varyans Analizi Tablosu	44
4.10 Tukey testine göre süre ile KOİ giderimi arasındaki ilişki	45
4.11 Tukey testine göre kosubstrat çeşidi ile KOİ giderimi arasındaki ilişki.....	45
4.12 Burazol blue ED boyasının full faktöriyel (3^3) tasarım ile elde edilen kesikli reaktör sonuçları.....	47
4.13 Renk Giderimi için Varyans Analizi Tablosu	48
4.14 Tukey testine göre boya konsantrasyonu ile renk giderimi arasındaki ilişki	48

ÇİZELGELER DİZİNİ(Devam)

4.15	Tukey testine göre inokulum miktarı ile renk giderimi arasındaki ilişki.....	49
4.16	KOİ Giderimi için Varyans Analizi Tablosu	49
4.17	Tukey testine göre boya konsantrasyonu ile KOİ giderimi arasındaki ilişki	50
4.18	Duncan testine göre glukoz miktarı ile KOİ giderimi arasındaki ilişki.....	50
4.19	Tukey testine göre inokulum miktarı ile KOİ giderimi arasındaki ilişki.....	51
4.20	Remazol Red 3BS boyasının anaerobik arıtım sonuçları	54
4.21	Remazol Red 3BS boyası için Anaerobik-Aerobik ardışık Reaktör Sonuçları...	59
4.22	Burazol Blue ED boyasının anaerobik reaktör sonuçları.....	64
4.23	Burazol blue ED boyası için Anaerobik-Aerobik Ardışık Reaktör Sonuçları	69
4.24	Azo boyalarının toksisite değerleri	73

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Madde
UYA	Uçucu Yağ Asitleri
HAS	Hidrolik Alıkonma Süresi
OYO	Organik Yükleme Oranı
YAADY	Yukarı Akışlı Anaerobik Dolgulu Yatak
YAAÇY	Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatak
BO	Bazal Ortam
BA	Bikarbonat Alkalinitesi
TAA	Toplam Aromatik Amin
SKTR	Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör

1.GİRİŞ

Boyalar, dünyayı renkleriyle daha güzel yapan doğal ve ksenobiyotik maddelerdir. Dünyada 100.000'nin üzerinde ticari boya vardır ve her yıl 10^9 kg üzerinde boyar madde üretilmektedir. Üretilen bu boyar maddelerin yaklaşık olarak %20-25 atık olarak doğal ortama verilmektedir. Üretilen yıllık boya miktarının yarısından fazlasını oluşturan boyar madde türü, bir veya daha fazla azo bağı (-N=N-) içermeleri ile karakterize edilen azo boyalardır. Azo boyar maddeleri, renkleri, biyolojik olarak zor parçalanmaları, kalıcı olmaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksik etkileri nedeniyle atık suya karıştıklarında problem yaratmaktadırlar. Tekstil ürünlerine talebin artmasıyla, tekstil endüstrisi ve süreç sonunda oluşan atık sularda artmıştır, bu da dünya çapında ciddi kirlilik problemlerinin ana kaynaklarından biridir. Tekstil atık suları, içerdikleri çok değişik kimyasallardan ve özellikle de boyar maddelerden dolayı arıtılması zor olan atık sular sınıfına girmektedir (dos Santos, et al., 2007).

Tekstil endüstrisinde kullanılan ve atık sulara karışan boyar maddelerin yüzey sularına deşarjının ekolojik dengeyi bozması sebebiyle bu tip atık sulara deşarjdan önce arıtım uygulama gereği ortaya çıkmıştır. Bu yönde yapılan çalışmalar giderek önem kazanmaktadır (Weisburger, 2002).

Azo boyar maddesi içeren renkli atık suların arıtımı için fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler dezavantajları nedeni ile çok yoğun uygulama alanı bulamamaktadır. Yapılan çalışmalar azo bileşiklerinin biyolojik olarak parçalanması ve renksizleştirilmesinin indirgeyici anaerobik biyoproseslerle gerçekleştiğini göstermiştir (Cariell, et al., 1995). Azo indirgenmesi elektrokimyasal bir reaksiyon olup azo boyar maddeleri mikroorganizmalar tarafından elektron taşıma zincirinde son elektron alıcısı olarak kullanılmaktadırlar. Bu olay sırasında elektron taşıma zincirindeki elektron taşıyıcılar karbon kaynağına bağlı olarak azo halkalarını indirger ve boyar madde çekirdeğini kırar (Gingell and Walker, 1971). Bu olayın oksijen tarafından inhibe edildiği saptanmıştır (Işık and Sponza, 2003). Anaerobik koşullar altında oluşan ara ürünler daha ileri bir kademeye ayrışmamakta, ancak

aerobik koşullar altında oluşan aromatik bileşikler hidroksil (OH-) grubunun ayrılması ve halka açılması yolu ile parçalanabilmektedir (Haug, et al., 1991). Bu nedenle azo boyar maddeleri içeren atık suların renklerinin giderilmesi için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalanmasını sağlayan anaerobik koşulların oluşturulmasıdır. İkinci adım ise anaerobik arıtma sonucu oluşan toksik ve kanserojenik olan aromatik aminlerin ayrıştırılması için aerobik koşulların sağlanmasıdır (Işık ve Sponza, 2004).

Bu çalışmada, azo boyar maddelerden kaynaklanan renk ve toksisitenin anaerobik-aerobik ardışık biyolojik sistemlerle minumuma indirgenmesi amaçlanmıştır. Bir pamuklu tekstil fabrikasından temin edilen Burazol Blue ED ve Remazol Red 3BS boyları ile ayrı ayrı sentetik atık sular hazırlanmış, ilk önce kesikli sistemde arıtımı sağlanmıştır. Buradan oluşacak sonuç doğrultusunda anaerobik/aerobik ardışık biyolojik sistemle arıtımı yapılarak, sistemin arıtım verimi değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

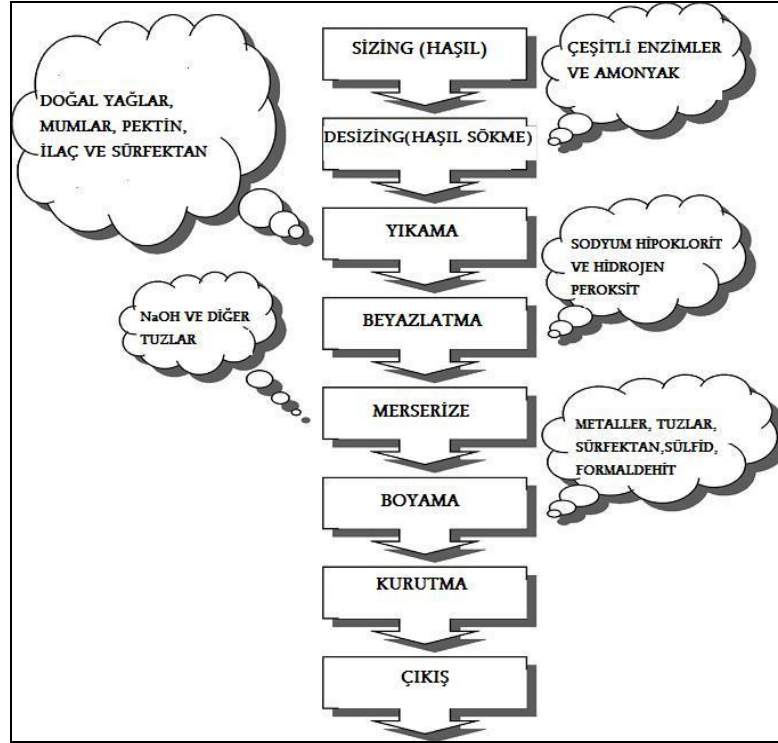
2.1 Boyar maddelerin özellikleri ve Fiksasyon Mekanizması

Boya molekülleri kromofor ve oksokromlardan oluşur. Kromoforlar çift bağla elektron sisteme bağlanıp onu delokalize ederek boyaya rengini verir. Oksokrom ise elektron sistemin enerjisini değiştirerek kromoforların ipliğe daha sıkı bağlanmasını sağlar. En önemli kromoforlar, azo (-N=N-), karbonil (-C=O-), metil (-CH=), nitro (-NO₂) ve quanid gruplardır. En önemli oksokromlar ise amin (-NH₃), karboksil (-COOH), sulfonat (-SO₃H) ve hidroksil (-OH)'dir (Zee, 2002).

Tekstil boyamada kullanılan azo boyalar daha çok sarı, turuncu ve kırmızı renkler için kullanılır. Hedeflenen rengi elde etmek için kırmızı, sarı ve mavi boyaların karışımı boya banyolarında uygulanır. Bu üç boya ayrı kimyasal yapıya sahip olmak zorunda değildir. İçlerinde azo, antrakınon ve fitalosiyanın boyalar en önemli grupları oluşturmak üzere birçok farklı kromofor içerebilirler. Antrakınon boyalar, çoğu görünür spektrumda yer alan geniş bir renk aralığına sahiptir. Fakat genelde mor, mavi ve yeşil renkler için kullanılırlar (dos Santos, et al., 2007).

Atık su bileşimi; farklı organik tabanlı bileşikler, kimyasallar, kuru ve ıslak süreç adımlarında kullanılan boyalara bağlıdır. En genel tekstil boyama süreci; haşıl, haşıl sökme, yıkama, beyazlatma, merserize ve boyama aşamalarından oluşur. Haşıl ilk hazırlık basamağıdır, bu adımda nişasta, polivinil alkol (PVA) ve karboksi metil selüloz gibi haşıl ajanları eklenerek, liflere güç kazandırılır ve kırılmalar minimize edilir. Haşıl sökme; dokumadan önce haşıl materyallerinin uzaklaştırılmasında rol alır. Yıkama; liflerden, alkali çözelti (çoğunlukla NaOH) kullanımı ile doğal yağların, mumların ve surfaktanların parçalanarak uzaklaştırılmasını sağlayarak, safsızlıkları giderir. Beyazlatma adımı; sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksit gibi kimyasallar kullanılarak liflerdeki istenmeyen renkler uzaklaştırılır. Merserize; boyanabilirlik, cila ve lif oluşumunu artırıcı kesintisiz bir kimyasal süreçtir. Bu adımda konsantre alkali çözelti uygulanır ve boya adımıdan önce asit çözeltisi ile lifler yıkanır. Son olarak, boyama aşaması, büyük miktar su gerektiren, liflere renk ekleme sürecidir. Boyama sürecine bağlı olarak, metaller, tuzlar, surfaktanlar, organik işlevli yardımcıları, sülfid ve

formaldehit gibi birçok kimyasal boya, liflere boya adsorbsiyonunu arttırmak için eklenebilir. Şekil 2.1’de atık suları organik bileşikli kirletici ve renk sebebi kirleticilerden ibaret olan pamuk proses işlemindeki potansiyel kirleticiler gösterilmiştir (dos Santos, et al., 2007).



Şekil 2.1. Tekstil boyama süreci (dos Santos, et al., 2007).

Lifler, boyaları, Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimlerle tutar. Liflere boyanın emilmesi, boyanın doğası ve onun kimyasal bileşimlerine bağlıdır. En kuvvetli boya-lif bağlanması kovalent bağın elektrostatik etkileşimlerinin bir sonucu oluşur, bu durumda iyon ve lifteki zıt yüklerden ileri gelir (Welham, 2000).

2.2 Renk giderim yöntemleri

Renk giderim çalışmalarında fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılır. Fizikokimyasal yöntemler; membran filtrasyon, koagülasyon, çöktürme, flotasyon, adsorbsiyon, iyon değişimi, elektroliziz olarak belirtilir. Biyolojik yöntemler;

bakteriyel ve fungal biyosorbsiyon, aerobik ve anaerobik biyodegradasyondur. Bu tekniklerden hangisinin kullanılacağı; boya tipine, atık su içeriğine, gerekli kimyasalların dozu ve maliyetine, enerji ve materyal maliyetine ve çevresel zarara bağlıdır. Fiziksel ve kimyasal arıtım; yüksek maliyetli, zehirli yan ürün oluşumu, aşırı enerji tüketimi, konsantre çamur oluşumu gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden genelde biyolojik arıtım yöntemleri tercih edilmektedir (McMullan, et al., 2001).

2.2.1 Kimyasal yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha, 1991). Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon, kimyasal çöktürme, flokülasyon ve kucurbituril ile arıtmadır.

2.2.1.1 Oksidasyon

Kimyasal yöntemler içinde uygulamasının basit olması nedeniyle en yaygın olarak kullanılan renk giderim yöntemidir. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar madde giderilir (Robinson, et al., 2001).

H₂O₂-Fe(II) Tuzları (Fenton ayırıcı)

Fenton ayırıcı [Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit] biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Atık suların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin

bazı dezavantajları da mevcuttur. Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar (Robinson, et al., 2001).

Ozonlama

Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Önemli bir avantajı ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atık suyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir.

Yarı ömrünün kısa oluşu ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atık suyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyeti diğer bir dezavantajıdır (Robinson,et al., 2001).

Fotokimyasal Yöntem

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar.



Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır (Robinson, et al., 2001). Genellikle, pH 7'de, UV şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi söz konusudur (Slokar and Majcen Le Marechal, 1998). En önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.

Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl⁻ boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıttıktan sonra kısmen renkli kalırken, dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez (Slokar and Marechal, 1998).

Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar.

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir.

Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Tekstil boyarmaddesi içeren atık sularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım süresinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın % 80'leri aştığı belirlenmiştir (Vlyssides, et al., 2000). Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır.

2.2.1.2 Kimyasal Floklaştırma ve Cöktürme Yöntemi

Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Kimyasal cöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

2.2.1.3 Kukurbituril ile arıtım

Kukurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Kukurbituril aromatik bileşiklerle kompleks oluşturmaktadır ve reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünmez kukurbituril-boya-katyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır (Robinson, et al., 2001).

2.2.2 Fiziksel yöntemler

2.2.2.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki etkinlikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır.

Adsorbsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun özelliğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken, bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir.

Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atık sulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve kolay elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır (Robinson, et al., 2001).

2.2.2.2 Membran filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı

dirençli olmasıdır. Filtrasyon membranları ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozdur. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için % 90'nın üzerinde verim gösterir. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir (Machenbach, 1998). Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir (Robinson, et al., 2001).

2.2.2.3 İyon değişimi

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle yapılan arıtımda kullanılacak boya sınıfının kısıtlı olmasıdır. Yöntemde, atık su, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetli oluşudur (Robinson, et al., 2001).

2.2.3 Biyolojik yöntemler

Biyolojik tekniklerle renk giderimi boyaların mikrobiyal biyotransformasyonuna dayanır. Boyalar uzun ömürlü ve kararlı olarak oluştuklarından biyolojik degradesyonları kolay değildir. Bununla beraber boyaların tam veya kısmi parçalanması için saf veya karışık bakteri, fungus veya alg kültürleri kullanılmıştır (Zee, 2002).

2.2.3.1 Aerobik yöntem

Tekstil endüstrisi atık suları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan klasik biyolojik arıtma tesislerinde, önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki bir çok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir.

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Willmott, et al., 1998). Azo, diazo ve reaktif boya madde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir (Nigam, et al., 1996). Ancak bazı boya maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur (Coughlin, et al., 1997). Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boya maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir (Robinson, et al., 2001, Palma, et al., 1999). *Phanerochaete chrysosporium* dışında birçok fungus renk giderimi çalışmalarında kullanılmıştır. *Funalia trogii*, *Trametes versicolor*, *Bjercandida adusta*, *Geotricum candidum* gibi funguslarla çalışmalar yapılmıştır (McMullan, et al., 2001).

Ancak beyaz çürükçül fungusların, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4.5-5) aktif olması ve atık sularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır (Kocaer ve Alkan, 2002),

Ayrıca bazı alg kültürleri birçok azo boyasını tek karbon ve azot kaynağı olarak kullanır. *Chlorella* ve *Osillatoria*'nın birçok türü azo boyalarını aromatik aminlere, daha basit organik bileşiklere veya CO₂'e kadar parçalayabilme yeteneğindedir (Karaca, 2007)

2.2.3.2 Anaerobik yöntem

Anaerobluk ve Zorunlu Anaerobik Mikroorganizmaların Tanımı

Anoksikliğin tam bir tanımını yapmak zordur. Dünya atmosferi hacim olarak %20.9 oksijen içerir. Oksijenin suda çözünürlüğü düşüktür, sıcaklık ve çözünmüş madde konsantrasyonuyla değişir. Atmosferik basınçta, 20 °C de, saf suda çözünürlük 291 µM dir.

Zorunlu anaerobik mikroorganizmalar oksijenden bağımsız bir enerji metabolizmasına sahiptir ve yaşam döngülerini oksijenin yokluğunda tamamlarlar. Fakültatif anaeroblar, oksidatif fosforilasyonla büyüebildikleri gibi oksijenin yokluğunda da büyüebilirler. Zorunlu anaerobik mikroorganizmalar, reaktif oksijen tiplerine karşı koruyucu mekanizmalarının bulunmaması nedeniyle, oksijen varlığında büyüme yeteneğinden yoksundurlar (Johnson, 1999).

Anaerobik mikroorganizmaların moleküler oksijene duyarlılığı farklı mikrobiyal gruplar arasında oldukça farklılık gösterir. Metanojenler gibi, bazıları aşırı derecede duyarlıdır ve belirlenebilir oksijen sınırının altındaki seviyelerde inhibe edilirler. Birçok *Clostridium* gibi diğerleri, oksijene nispeten hoş görülüdür ve kısa süreli maruz kalmaya dayanabilir. Zorunlu anaeroblar, herhangi bir enerji üreten basamakta ya da anabolik veya katabolik reaksiyonlarda da oksijeni kullanmaz (Johnson, 1999).

Anaerobların oksijenle inaktivasyonu, muhtemelen hücrel bileşenlerin oksijenle doğrudan reaksiyonlarını içermez. Moleküler oksijen paylaşılmamış yörüngelerle birlikte paylaşılmamış iki elektron içerir ve onun çoğu organik bileşiklerle doğrudan reaksiyonu etkisizdir. Oksijen, enerji absorblayarak ya uyarılmış singlet hale (singlet oksijen, ¹O₂) ya da süperoksit anyonuna (O₂⁻), hidrojen peroksit (H₂O₂) ve hidroksil radikaline (HO[•]) tek elektron redüksiyonuyla oksitleme kapasitesi kazanır. Bu

reaktif oksijen formları özellikle $^1\text{O}_2$ ve radikaller (O_2^\bullet ve HO^\bullet) organik moleküllere karşı oldukça reaktiftir ve hücrel hasara ve ölüme neden olabilir. Aerobik organizmalar, reaktif oksijen tiplerinden korunmak üzere enzimatik ve enzimatik olmayan yollar içerir (Johnson, 1999).

Anaeroblar, farklı oksidasyon reduksiyon potansiyellerinde (redoks potansiyeli, E_h) büyüyebilme yeteneklerine göre sınıflandırılırlar. E_h , bir çözeltildeki maddelerin elektronları verme ya da alma (yani oksitlenmiş ya da indirgenmiş hale gelmesi) eğiliminin bir ölçümüdür. Sayısal olarak, $E_h = E_0 + (RT/nF) \ln ([\text{Ox}]/[\text{Red}])$ eşitliği ile tanımlanır. Burada E_0 ($= -\Delta G_0/nF$) yarı oksitlenmiş sistemin potansiyelidir. Uygulamada E_h hidrojen elektrodunun potansiyeline ilişkin elektriksel potansiyel birimi (milivolt) şeklinde ifade edilir. E_0 , standart hidrojen elektroduna göre %50 indirgenmiş bir bileşiğin standart redoks potansiyelidir. E'_0 ise pH 7 de 25 °C'de, 1 atm H_2 altındaki E_h dir ve -413 mV luk bir değere sahiptir. E'_0 , pH 7 de %50 indirgenmiş herhangi bir bileşiğin hidrojen elektroduna göre standart redoks potansiyelini tanımlamada işe yarar (Johnson, 1999).

Pozitif E_h değerleri anaerobların büyümesini inhibe edecektir, ama sınırlayıcı E_h , E_h yı ayarlama iş gören oksidant (lar)a bağlıdır. Bazı anaeroblar O_2 'den başka bir maddenin E_h yı artırması halinde pozitif redoks potansiyelinde büyüyebilme yeteneğindedir. Mikrobiyal türe bağlı olarak fakültatif anaeroblar $+300$ ve -420 mV arasında büyüyebilirken obligat anaeroblar -150 ila -420 mV arasında yaşayabilirler. E_h çözülmüş oksijen varlığıyla yükseldiğinde, çoğu obligat anaerob -100 mV dan daha yüksek bir E_h da inhibe edilir. Bazı metanojenler gibi zorunlu anaeroblar -330 mV dan daha yüksek bir E_h da büyümeye başlamıyacaktır (Johnson, 1999).

Ortamın pH'sı E_h 'yı ve dolayısıyla anaerobların büyümesini ve canlılıklarını sürdürmelerini etkiler. Genel olarak, protonların serbest hale geçtiği redoks reaksiyonlarında pH düştüğü için E_h artar. Asit üretildiğinde kültürde E_h artar. Endüstriyel ya da laboratuvar fermentasyonlarında, ölçülen E_h çok sayıda ayrı ayrı redoks reaksiyonlarının E_h sınırı toplamını gösterir. Resazurin gibi redoks-aktif boyalar bir ortamdaki E'_0 in derecesinin iyi bir indikatörü olarak iş görmesine rağmen, elektrot içeren yöntemler bir ortamın E_h sınırı belirlemek için kullanılabilir (Johnson, 1999).

Anaerobik Fermentasyonların Özellikleri

Biyoteknolojide mikroorganizmaların esas önemli özelliği onların aşırı derecede küçük boyutlarıdır. Bu da, yüksek metabolik hız ile sonuçlanan çok büyük bir yüzey-hacim oranı verir. Bu özellik hem aerobik hem de anaerobik endüstriyel fermentasyonlarda büyük öneme sahiptir. Taksonomik grup ve fizyolojilerine bağlı olarak, mikroorganizmalar substratların spesifik degradasyonunu ve ürün sentezini sağlayan özel enzimleri ve enzim sistemlerini de içermektedir. Anaerobik mikroorganizmalar biyosentezde moleküler oksijeni kullanmadıkları gibi son elektron alıcısı olarak da oksijeni kullanamaz. Onun yerine, enerji metabolizmalarında bir dizi farklı organik ve inorganik elektron vericisi ve alıcısı kullanırlar. Tahmin edileceği gibi, metabolizmadaki bu geniş çeşitlilik, *Archaea*, *Bacteria* ve *Eukarya* domainlerindeki oldukça farklı mikroorganizma topluluğunu kapsar. Anaeroblar arasında oldukça fazla farklı metabolik kalıplar nedeniyle, anaerobik fermentasyonlar aerobik proseslerde olmayan bazı özelliklere sahiptir. Bu özelliklerden bazıları avantaj olarak görülürken bazıları da baştan sona tüm prosesi olumsuz etkiler.

Anaerobik fermentasyonların avantajları

Ürün verimi daha yüksek olabilir. Karakteristik enerji metabolizmaları ve bunun sonucunda az miktarda ATP oluşumu nedeni ile anaeroblar, aerobik organizmalardan genellikle daha az biyokütle oluştururlar. Az biyokütle üretimiyle birlikte daha fazla karbon son ürünlere dönüştürülebilir ve yüksek spesifik ürün verimleri elde edilebilir. Anaerobların yüksek yoğunluklu kültüre edilebilmesi için, asitler gibi, prosesin geri besleme inhibisyonuna neden olabilen son ürünlerin birikimini sınırlamak gereklidir.

Anaerobik fermentasyonlar aerobik proseslerden daha az kütle ve enerji girişi gerektirir ve daha ekonomik olabilir. Çoğu anaerobik fermentasyonlar fermentörlerde nisbeten az kütle transferi (ör: oksijen) ve enerji girişi gerektirir. Reaktörlere enerji girişi için başlıca gereksinimler, hücreleri süspansiyon içinde tutmak ve askıda haldeki hücrelere uygun besinleri vermektir. Böylece fermentör işletme maliyetleri oksijen gerektiren aerobik fermentasyon için gerekenden önemli derecede daha düşük olabilir. Anaeroblar, polisakkaritler, şekerler, melaslar ve diğer kompleks substratlar gibi çok

çeşitli substratları kullanabilir. Bu substratlar, zirai atıklardan elde edilirse, fermentasyon prosesinin maliyetini düşürebilir.

Anaeroplara kompleks substratları katabolize eder ve eşsiz ürünler üretir. Belirli anaerobik organizmalar, polisakkaritler ya da proteinler gibi kompleks organik substratları etkin bir şekilde fermente eder ve pekçok zorunlu anaerob elektron vericileri ya da alıcıları olarak CO, CO₂, H₂, H₂S gibi basit bileşiklerle kemolitotrofik büyüme yeteneğindedir. Aynı zamanda, CH₄, organik asitler ya da aerobik organizmalar tarafından üretilmeyen diğer bileşiklerin yüksek verimde üretimi sözkonusudur. Anaerobların ekolojisi ve çevreleri aeroblarınkinden farklı olabilir ve bunun sonucu olarak anaeroblar biyoteknolojik proseslerde potansiyel değeri olan katabolik yol izleri ve alışılmamış enzimlere sahip olabilirler. Farklı şartlar altında büyüebilmeleri fermentasyon boyunca kontaminasyonu azaltır. Pekçok anaerob oksijenin az miktarda çözünebildiği yüksek sıcaklıklarda büyür ve bu şartlar altındaki büyüme etkin ürün geri kazanımına katkıda bulunabilir.

Konsorsiyumda bulunan anaeroplara, eşsiz ürünlerin oluşumuyla birlikte kompleks substratları katabolize etmeyi mümkün kılar. Anaerobik yaşamın çeşitli mikroorganizma gruplarının etkileşimine dayandığı bilinmektedir. Bu etkileşim kimyasal olabileceği gibi, organizmalar floklar ya da biyofilmler oluşturarak fiziksel olarak birlikte olabilirler. Bu fiziksel birlik etkili metabolizmayı, etkili parçalamayı ve aerobik proseslerde yapılmayan sentez reaksiyonlarını teşvik eder. Karışık anaerob türlerinin bir arada olması, kompleks substratların tam olarak kullanımını sağlayabilir. Örneğin selüloz, anaerobik konsorsiyum ile metan ve hidrojene kadar tamamen parçalanabilir. Karışık anaerobik kültürler, organizmanın tek başına sahip olduğundan daha geniş bir enzim aktivitesi aralığına sahip olup, çok çeşitli substratları parçalayabilir ve tam mineralizasyonu başarabilirler. Karışık anaerobik kültürler, tek bir organizma için mümkün olmayan, çok basamaklı substrat transformasyonlarını gerçekleştirebilirler. Karışık kültür fermentasyonlar, zirai ve endüstriyel atıklar gibi ucuz ve saf olmayan substratların kullanımına da imkan verir.

Anaeroblar, oldukça zengin biyoçeşitlilik rezervuarı ve potansiyel ürün ve prosesleri sağlayarak ekstrem çevrelerde gelişebilirler. Sıcak, asidik ve alkali şartlar gibi ekstrem

çevresel şartlarda büyüyen anaeroblar bulunmuştur. Bu “ekstremofiller”, farklı genetik ve fizyolojik mekanizmalar kullanır ve böylece oldukça kararlı enzimler, eşsiz biyosentetik ve katabolik yetenekler gösterirler (Johnson, 1999).

Anaerobik fermentasyonların dezavantajları

Saf kültür içeren birçok anaerobik fermentasyon, kontaminasyona, bakteriyofaj enfeksiyonuna ve kendiliğinden dejenerasyona eğilimlidir. Anaerobik ekolojik sistemlerin işbirlikçi tabiatı, saf kültürlerden oluşmuş proseslerin özellikle kontaminasyona duyarlı olmasına neden olur. Çözgen fermentasyonlarında ve bazı toksinlerin üretiminde kullanılan *Clostridium* saf kültürleri, mutasyon ya da diğer dejenerasyon prosesleriyle, yüksek çözgen ya da toksin verimi açısından kapasitelerini yitirebilirler. Birçok *Clostridium* da çözgen ya da toksin verimini azaltan bakteriyofaj enfeksiyonuna maruz kalır.

Endüstriyel prosesler için gerekli olan mikrobiyal komuniteler (konsorsiumlar) kararlı olmayabilir. Mikrobiyal konsorsiyumda yer alan türler çevresel değişimlere ve besin durumuna göre değişiklik gösterebilir. Bu, prosesin bozulması ya da etkisiz olmasına yol açar. Karışık kültür mikrobiyal prosesleri, bilimsel bakışla incelemek ve modellemek doğal olarak zordur.

Zorunlu anaerobların laboratuvarında ve bazı endüstriyel proseslerde kültüvasyonu için özel besiyeri ve cihazlar gereklidir. Zorunlu anaeroblar oksijene maruz kalınca inaktif olurlar. Kesinlikle anaerob olan mikroorganizmaların kültüvasyonu ve manipülasyonu için, oldukça beceri ve titiz yöntemler gerekir.

Bir çok anaerobu genetik açıdan manipüle etmek zordur. Aktinomiset, fakültatif aerobik bakteriler ve pseudomonadlar gibi bazı aerobik organizma gruplarına kıyasla, genetik manipülasyon yöntemleri, istenen genin ekspresyonu ve biyosentetik yol izleri hakkında nispeten az bilgi vardır.

Anaerobların biyosentezde oksijeni kullanamaması, bazı primer metabolitlerin ve bir çok sekonder metabolitin üretimini sınırlar. Zorunlu anaeroblar oksijenaz ve oksidazlara (bazı istisnalarla birlikte) sahip değildirler ve biyosentezinde oksijen kullanılan bir çok sınıf bileşiği sentezleyemezler. Bunlar arasında steroller gibi bir çok

primer metabolit , özel pigment sınıfları ve antibiyotikler gibi sekonder metabolitler ve biyosentezlerinde oksijen kullanılan diğer metabolitler yer almaktadır.

Anaeroblar, kokuşturucu aminler ve sülfür bileşikleri gibi toksik ve zararlı ürünler oluşturabilirler. Sulfat indirgeyen bakteriler son ürün olarak sülfürleri üretirler; bu bileşikler metal ve betonda fiziksel hasara neden olabilir. Bir çok kokuşmaya neden olan klostridium kadaverin, putresin ve özellikle büyük ölçekte onlarla çalışmayı zorlaştıran diğer bileşikleri üretirler.

Ürün verimi düşük olabilir. Karakteristik düşük enerji verimleri nedeniyle, biyosentezi enerjiye dayanan ürünlerin az miktarları denenebilir. Bu nedenle, özel kültür cihazları ya da dializ kültür gibi teknikleri kullanmak bazı durumlarda yararlı olabilir.

Patentleyebilme ve entellektüel özelliğin korunması zor olabilir. Bir çok anaerobik prosesin kantitatif olarak tanımlanması oldukça karmaşık ve zordur. Bu nedenle, pek çok durumda bu karmaşık proses için patent almak zorlaşır (Johnson, 1999).

Anaerobik Süreçlerin Mikrobiyolojisi ve Biyokimyası

Ayrışma sürecinin çok çeşitli tipte mikroorganizmalar tarafından birbirleriyle bağlantılı reaksiyon basamaklarında gerçekleştirilmesi nedeniyle anaerobik süreçlerin biyokimya ve mikrobiyolojisi; aerobik süreçlere göre daha karmaşıktır.

Bir anaerobik reaktörde, anaerobik mikroorganizmalar topluluğu organik çamur ve atıkların dönüşümünü sağlamak için birlikte çalışırlar. Biyolojik olarak ayrışabilen maddelerin CH₄ ve CO₂ gibi son ürünlere dönüşümü dört adımda ve fizyolojik olarak farklı beş mikroroganizma grubu ile gerçekleşmektedir.

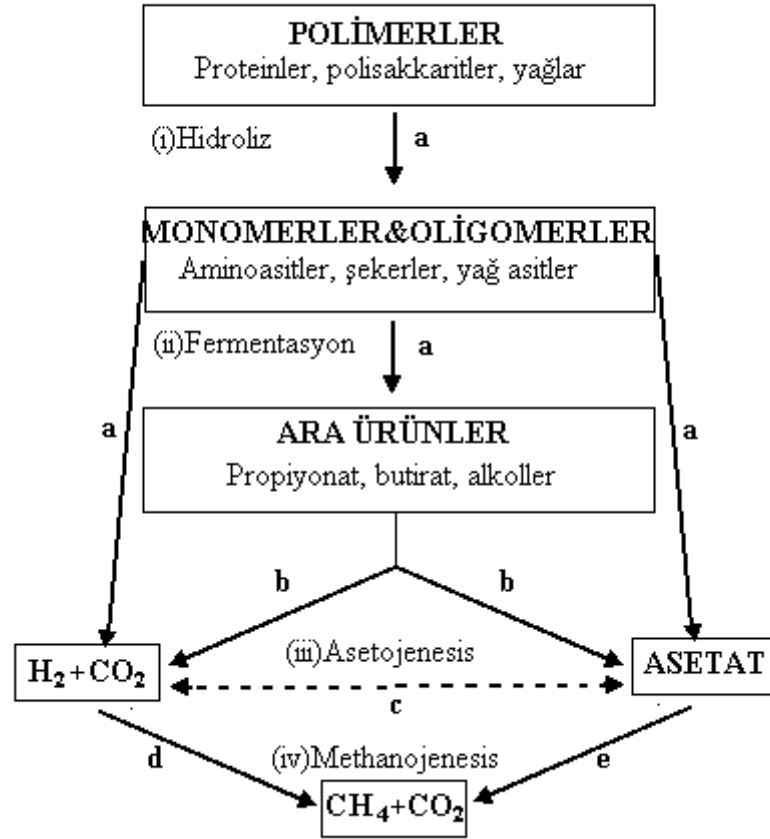
Şekil 2.2'de incelendiğinde kompleks organik polimerler (proteinler, polisakkaritler gibi) fermentatif bakteriler tarafından düşük molekül ağırlıklı (organik asitler ve alkoller gibi) monomerlerine parçalanır (a). Bu fermentasyon ürünleri zorunlu hidrojen üreten asetojenik bakteriler tarafından asetik asit ve hidrojene oksitlenir, bu basamak asetojenesis olarak adlandırılır (b). Asetojenesis, asetojenler ve homoasetojenler tarafından hidrojen ve karbondioksitten asetat üretimini de içermektedir (c). Hidrojen üreten asetojenik bakteriler (b) hidrojenotrofik metanojenler (d) ile sintrofik ilişki

içindedirler. Finalde asetoklastik metanojenler (e) asetatı metan ve karbondioksit'e dönüştürürler (metanojenesis). Çoğu doğal ve mühendislik sistemlerinde üretilen metanın yaklaşık % 70'i asetoklastik metanojenler sayesinde olur. Stres koşulları arttıkça ve termofilik sistemler kullanıldığında asetojenik ya da homoasetojenik bakteriler tarafından asetatın karbondioksit ve hidrojene sentrofik oksidasyonu (c) gibi alternatif yollara yönelme olur (Eltem, 2001; Angenent, et al., 2004).

Hidroliz yavaş bir süreç olup hücresel enzimler ve pH ile kontrol edilmektedir. Özellikle lipidlerin çok yavaş hidroliz olmaları nedeniyle, önemli miktarlarda lipid içeren atık suların anaerobik ayrıştırılmasında hidroliz adımı hız kısıtlayıcı olabilmektedir.

Kararlı dengede çalışan anaerobik sistemlerde uçucu yağ asitlerinin konsantrasyonu oldukça düşüktür. Artan konsantrasyonlar sisteme yapılan organik yüklemdeki değişimlerden veya sistemin maksimum yüklerde çalıştırılmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle sistemin devreye alınma sürecinde uçucu yağ asidi konsantrasyonlarının arttırılmamasına ve dolayısıyla sistemde biriktirilmemesine özen gösterilmelidir. Çünkü aniden oluşan yüksek konsantrasyonların metan üreten bakterilere inhibisyon etkisi yaptığı belirlenmiştir (Gönenç vd., 1985; İşcen, 2006).

Metan üretimi, yavaş bir süreç olması nedeniyle, anaerobik arıtımda hız kısıtlayıcı basamak olmaktadır. Hidrojen ve karbondioksitten metan üreten bakteriler, asetik asitten metan üretenlere göre çok daha hızlı gelişirler (İşcen, 2006).



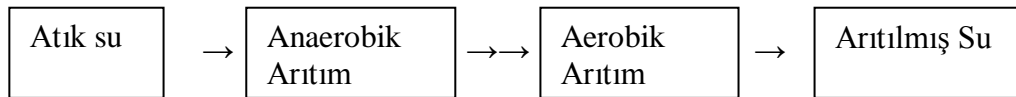
Şekil 2.2. Anaerobik arıtımda reaksiyon basamakları (Angenent, et al., 2004)

Anaerobik arıtım sonunda ortaya çıkan biyogaz; renksiz, yanıcı, ana bileşenleri %50-70 metan, %30-40 CO₂, %1-3 H₂, %1-2 N₂, %0,3 H₂O ve eser miktarda H₂S' dir (Gülen and Arslan, 2005). En iyi gaz üretimi ve elde edilen gaz içindeki metan oranının yüksekliği yukarıda bahsedilen üç grup mikroorganizmanın uyum halinde etkinlik göstermesine bağlıdır.

2.2.3.3 Anaerobik/aerobik ardışık sistemler

Azo boyalı atık suların biyolojik arıtımı yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Tekstil ve boya endüstrisinden kaynaklanan azo boyalarının biyolojik parçalanması için mikrobiyal toplulukların etkili olduğu tespit edilmiştir (Sponza and Işık, 2002).

Azo grubundaki boyar maddelerin bir kısmı anaerobik ortamda, insanlar üzerinde kanserojen etkisi bilinen aromatik aminlere dönüşmektedir (Manu and Chaudhari, 2002). Oluşan bu aromatik aminler arıtma tesislerinde mikroorganizmalar üzerinde de toksik etki oluşturmaktadır (Işık ve Sponza, 2004). Anaerobik koşullar altında oluşan ara ürünler daha ileri bir kademeye ayrışmamakta, ancak aerobik koşullar altında oluşan aromatik bileşikler hidroksil (-OH) grubunun ayrılması yolu ile parçalanabilmektedir. Azo boyar maddeleri içeren atık suların renklerinin giderilmesi amacıyla, önce azo köprüsünün parçalanmasını sağlayan anaerobik koşulların oluşturulması ve sonrasında ise anaerobik arıtma sonucu oluşan ve aromatik aminlerin ayrıştırılması için aerobik koşulların sağlanması gerekmektedir (Işık ve Sponza, 2004). Bu nedenle, azo boyaların çoğu için ardışık anaerobik/aerobik arıtım prosesleri gerekmekte, böylece yalnız azo boyaların indirgenmesi değil, aynı zamanda onların parçalanma ürünlerinin mineralizasyonu da sağlanmış olmaktadır. Ayrıca, anaerobik parçalanmanın ardından aerobik ünite ile daha iyi KOİ, toksik madde ve diğer kirleticilerin giderimi de sağlanabilmektedir. Giriş suyundaki renk yoğunluğu çok değişmesine rağmen, anaerobik ünite bu dalgalanmayı tolere etmekte, nispeten daha kararlı davranmaktadır. Bu da ardışık sistemin uygulanabilirliği açısından önemli bir üstünlüğüdür (Kapdan ve Alparslan, 2004).



Şekil 2.3. Ardışık Anaerobik/Aerobik Arıtma Sistemi Şeması

Boyar maddelerin biyolojik parçalanması amacıyla, aerobik/anaerobik bakteri türleri, *Phanerachyta crysosprium*, *Trametes versicolor* gibi beyaz çürükçül küflerle yüksek renk giderim verimleri elde edilebilmektedir. Ancak, aerobik sistemlerde renk giderimi boyar maddenin bakteri yüzeyine adsorpsiyonu ile gerçekleştiğinden etkili bir yöntem olmamaktadır. Ayrıca, özel besin ihtiyaçları, çevre şartlarına karşı hassas olmaları ve düşük pH değerlerinde (pH=4,5) renk giderimi yapmalarından dolayı arıtma tesislerinde uygulanabilirliği zor olmaktadır (Manu and Chaudhari, 2002). Ancak, anaerobik şartlar altında boyaların renk giderimi çok iyi verimlerle sağlanabilmektedir. Azo indirgenmesi elektokimyasal bir reaksiyondur ve azo boyar maddeler

mikroorganizmalar tarafından elektron taşıma zincirindeki son elektron alıcı olarak kullanılmaktadır. Bu olay sırasında elektron taşıma zincirindeki elektron taşıyıcılar karbon kaynağına bağlı olarak azo halkalarını indirger ve boyar madde çekirdeğini kırarlar. Bu olayın oksijen tarafından inhibe edildiği de belirlenmiştir (Işık ve Sponza, 2004).

Anaerobik azo boya indirgenmesinde, işlemi sınırlayıcı basamak elektron alışverişidir. Süreçte azo boyalar elektron alıcı olarak görev almaktadır. Redoks araçları ilave edilerek elektron transferi hızlandırılabilen ve düşük hidrolik alıkonma süresinde (HAS) biyolojik olarak yüksek renk giderimi sağlanabilmektedir. Flavin bileşikleri [flavin adenin dinükleotid (FAD), flavin mononükleotid (FMN) ve antrakınon bileşikleri (AQS, AQDS)] bu amaçla etkili bir şekilde kullanılabilir (Cervantes, et al., 2001).

Farklı boya maddelerinin renk gideriminde etkin olacak anaerobik bakteriler izole edilerek yapılan renk gideriminde, oksijene maruz kalan anaerobik parçalanma ürünlerinin tekrar renklenmesi de problem oluşturmaktadır. Bunun sebebi, biyolojik parçalanma ürünleri aromatik aminlerin stabil olmayan özellikleridir. Anaerobik sistemin aerobik sisteme göre en önemli avantajları ise oksijen gereksinimi olmaması, düşük çamur oluşumu ve metan üretimidir (Kapdan and Oztekin, 2003).

2.3 Deneysel tasarım

Deneysel tasarım, bir sürecin performansını iyileştirmek amacıyla, süreci etkileyen faktörler üzerinde değişiklikler yaparak, sürecin çıktısı üzerindeki değişkenliklerin gözlemlenmesi ve yorumlanmasıdır.

Deneysel tasarımda amaç; önemli faktörlerin etkisinden önemsiz olan diğerlerinin ayrılması ve önemli parametreler için optimum değerleri elde etmektir. Aynı anda birçok faktörün etkisinin görülmesinde, faktörler arasındaki etkileşimin araştırılmasında, deneylerden elde edilen bilgilerin artırılmasında rahatlıkla kullanılabilir. Deneysel tasarımın en önemli amacı, zamanı ve maliyeti en aza indirmektir.

Bunlar göz önüne alındığında fermantasyon maliyetini düşürmek amacıyla deney tasarımından endüstriyel uygulamalarda yarar sağlayacaktır. Gelişen biyoteknolojide bu tip deneysel tasarım kullanımı artmıştır. Optimizasyon problemlerinin çözümüne yönelik kaynaklarının AR-GE çalışmalarında deneysel tasarım yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.1 Çok etmenli (Full faktöriyel) deney tasarımı

Çok sayıda faktörü ve faktörlerin farklı düzeylerini bir arada inceleyen tasarım çok etmenli deney tasarımıdır. Performansa etki eden faktör sayısının 1-5 olduğu durumlarda kullanılan bir deney stratejisidir. Anaerobik arıtımın optimizasyonunda farklı faktör ve düzeylerin bir arada inceleyen çok etmenli deney tasarımı, ön çalışma olan kesikli reaktör çalışmalarında kullanılmıştır. Çok etmenli bir deneyde faktörlerin tek başına ve birlikte ürün performansına olan etkilerini belirlemek için gerekli deney sayısı a^k dir.

a: Faktörün düzey sayısı (a=2, 3, 4)

k: İlgilenilen faktör sayısı

Çizelge 2.1. 3^k çok etmenli deney sayısı tablosu

Faktör Sayısı	Deney Sayısı
2	9
3	27
4	81
5	243

3^3 çok etmen deney tasarımının doğrusal modeli aşağıdaki gibidir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3$$

Bu üç değerden yalnız başına X'ler ana etkilerin değerleridir. Deneysel veriler analiz edildiğinde tüm bilinmeyen " β " parametreleri değerlendirilir (Çömlekçi, 2003).

Çizelge 2.2. 3^3 Çok etmen deneme birleşimleri

Etmen B	Etmen C	Etmen A		
		0	1	2
0	0	000	100	200
	1	001	101	201
	2	002	102	202
1	0	010	110	210
	1	011	111	211
	2	012	112	212
2	0	020	120	220
	1	021	121	221
	2	022	122	222

3 faktörün 3 farklı düzeylerinin eşleştirilmesi ile 27 farklı deneme birleşimi oluşmaktadır (Muluk vd., 2009). Birçok araştırmacı deneylerinde full faktöriyel deney tasarımını kullanmıştır (Chávez, 2005; Li and Wrenn, 2004).

A, B ve C ana etkiler;

AB, AC ve BC birinci derece etkileşimler;

ABC ikinci derece etkileşim

Fisher ayrıca tasarlanmış deneyler için varyans analizi yöntemini geliştirmiştir. Varyans analizi toplam değişkenliği bu değişkenliğe neden olan bileşenlere ayırabilmektedir. İstatistikte kullanılan varyans analizi ve regresyon analizi süreçlerdeki faktörler ve seviyeler arasında anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek için kullanılan önemli araçlardır. Varyans analizi tablosundaki p değerleri faktörler ve etkileşimlerin etkisinin istatistiksel açıdan anlamlı olup olmadığını test edilmesi için hesaplanır. Eğer bir süreçte güvenilirlik düzeyi %95 olarak belirlenmişse anlamlılık

düzeyi 0,05 (1-0,95=0,05)' tir. Analiz sonucunda çıkan her bir p değeri anlamlılık düzeyi olan 0,05 değeri ile karşılaştırılır. Eğer;

p değeri $\leq 0,05$ ise etki anlamlı,

p değeri $> 0,05$ ise etki anlamlı değildir denir.

Deneysel tasarımdan elde edilen sonuçlar SPSS gibi bazı hazır yazılım programları ile hesaplanabilmektedir. Hesaplamalar sonucunda elde edilen sonuçlar doğrultusunda ana etkiler, birinci ve ikinci derece etkileşimler incelenir. İşleyim toplamlarına veya ortalamalarına dayanılarak ana etkilerin anlamsız olarak değerlendirilmesine karşın, bu durum etmenlerin etkisiz olduğunu açıklamaz. Bu bakımdan etkileşimler anlamlı ise, bir etmenin farklı düzeylerindeki etkiler ayrı ayrı incelenmelidir (Çömlekçi, 2003).

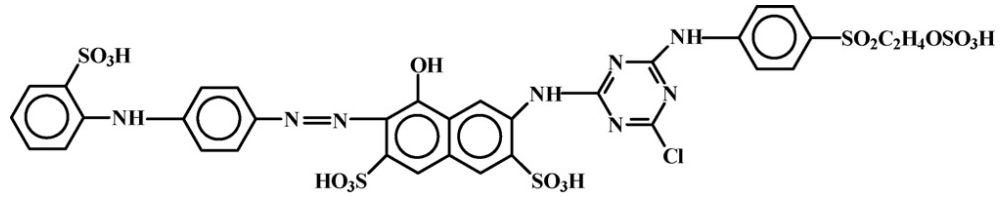
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

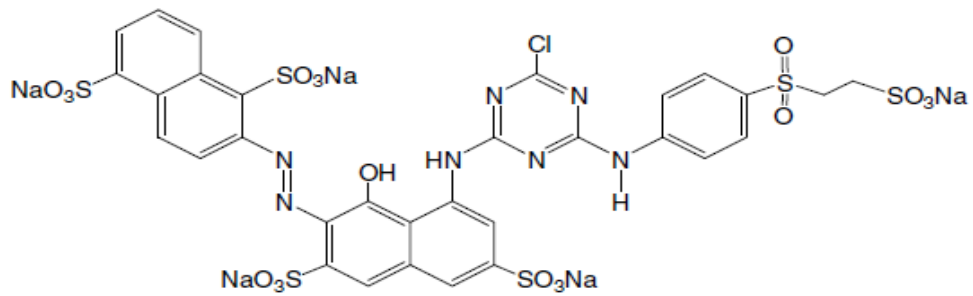
3.1.1 Azo Boyalar

Bu araştırmada kullanılan Burazol Blue ED ve Remazol Red 3BS azo boyaları Bursa ilinde faaliyet gösteren tekstil, deri ve kağıt boyar maddelerinin üretildiği fabrikadan sağlanmıştır. Tüm boyar maddelerin hazırlanan çözeltilerinin absorpsiyon spektrumu taraması yapılmış ve maksimum absorbans verdiği dalga boyları belirlenmiştir.

3.1.1.1 Kullanılan azo boyalarının moleküler yapısı



Şekil 3.1. Burazol Blue ED boyasının moleküler yapısı



Şekil 3.2. Remazol Red 3 BS boyasının moleküler yapısı

3.1.2 İnokulum çeşitleri

3.1.2.1 Anaerobik çamur

Kesikli ve sürekli reaktör çalışmalarda kullanılan anaerobik çamur Ankara Merkezi Atık Su Arıtma Tesisi anaerobik arıtım biriminden sağlanmıştır. Kullanımdan önce çamur iyice karıştırılıp, 1 mm por çaplı filtreden süzülmüştür. pH, askıda katı madde ve toplam katı madde gibi arıtım açısından önemli özellikleri belirlenmiştir.

3.1.2.2 Aktif çamur

Aerobik arıtımda kullanılan aktif çamur Eskişehir Su ve Kanalizasyon İşletmesi atık su arıtım tesisinin biyolojik arıtım kısmından sağlanmıştır.

3.1.3 Besiyerleri ve Kimyasal Maddeler

1N NaOH çözeltisi

NaOH	4 g
Saf su	100 ml

1N HCl çözeltisi

HCl (%37'lik)	8,4 ml
Saf su	91,6 ml

Kesikli reaktör denemelerinde atık suların pH'larının ayarlanmasında kullanılmıştır.

KOH çözeltisi

KOH	20 g
Saf su	100 ml

Reaktör çalışmalarında oluşan biyogazdaki metan içeriğinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Azot gazı

Oxitop C şişeleriyle yapılan kesikli reaktör denemelerinde anaerobik koşulların oluşturulmasında kullanılmıştır.

Bazal Ortam (BO)

NH ₄ Cl	1200 mg
MgSO ₄ .7H ₂ O	400 mg
KCl	400 mg
Na ₂ S.9H ₂ O	300 mg
CaCl ₂ . 2H ₂ O	50 mg
(NH ₄) ₂ .HPO ₄	80 mg
FeCl ₂ .4H ₂ O	40 mg
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,5 mg
KI	0,5 mg
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,5 mg
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,5 mg
ZnCl ₂	0,5 mg
AlCl ₃ .6H ₂ O	0,5 mg
NaMoO ₄ .2H ₂ O	0,5 mg
H ₃ BO ₃	0,5 mg
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,5 mg
NaWO ₄ . 2H ₂ O	0,5 mg
Na ₂ SeO ₃	0,5 mg
Sistein	10 mg
NaHCO ₃	6000 mg
Saf su	1000 ml

Bazal ortam bileşenleri hassas terazide tartılarak saf suda çözündürüldükten sonra atık suya %10 oranında ilave edilmiştir. Bazal ortam, gaz üretimi üzerine besin ve iz metallerin etkisini belirlemek üzere kullanılmıştır (Demirer and Speece, 1998).

Sülfürik Asit Reaktifi

Derişik sülfürik asit	4 kg
Ag ₂ SO ₄	22 g

Asit şişesinde karıştırılır ve 1-2 gün Ag₂SO₄'ün çözünmesi için beklenir. KOİ deneyinde kullanılmıştır (APHA, 1992).

Uçucu yağ asitleri (UYA) stok çözeltisi

Asetik asit	2 g
Propiyonik asit	0,5 g
n-Butirik asit	0,5 g
Na ₂ S.9H ₂ O	0,1 g
Na ₂ CO ₃	1,5 g
Saf su	1000 ml

Yukarı akışlı dolgulu yatak reaktör denemeleri sırasında aşı çamurunun alıştırılması aşamasında kullanılmıştır (Soto, et al., 1993).

Standart Potasyum Dikromat Çözeltisi (0,25 N)

K ₂ Cr ₂ O ₇	12,259 g
Saf su	1000 ml

103°C'de 2 saat kurutulmuş K₂Cr₂O₇ saf suda çözülür. KOİ deneyinde kullanılmıştır (APHA, 1992).

Ferroun İndikatör Çözeltisi (Merck 1.09161)

KOİ deneyinde kullanılmıştır.

Standart Demir Amonyum Sülfat Titrasyon Maddesi (0,25 N)

Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ . 6H ₂ O	98 g
H ₂ SO ₄	20 ml
Saf su	980 ml

Bu çözelti günlük olarak standart K₂Cr₂O₇ çözeltisine karşı standardize edilir. KOİ deneyinde kullanılmıştır.

Cıva sülfat (HgSO₄) KOİ deneyinde kullanılmıştır. (Merck 1.04481)

Fenolftalein İndikatör Çözeltisi

Fenolftalein	5 g
Etil alkol (%95'lik)	500 ml
Saf su	500 ml

Alkalinite ve uçucu yağ asitleri deneylerinde kullanılmıştır (APHA, 1992)

Metil Oranj İndikatör Çözeltisi

Metil Oranj	0,5 g
Saf su	1000 ml

Alkalinite deneyinde kullanılmıştır (APHA, 1992; Baltacı, 2000).

Osmatik ayarlama solusyonu(OAS) (SDI)

Toksisite deneyinde kullanılmıştır.

Sulandırma solusyonu (SDI)

Toksisite deneyinde kullanılmıştır.

Diluent (SDI)

Toksisite deneyinde kullanılmıştır.

0,1M HCl asit çözeltisi

HCl (%37'lik)	0,829 ml
Distile su	99,171ml

Toplam aromatik amin deneyinde kullanılmıştır (Oren ve ark.,1991).

p-dimetilaminobenzaldehit çözeltisi (%5)

p-dimetilaminobenzaldehit	5 g
Distile su	100 ml

Toplam aromatik amin deneyinde kullanılmıştır (Oren ve ark.,1991).

Sitrik asit çözeltisi (%15.7)

Sitrik asit	15,7 g
Distile su	100 ml

Toplam aromatik amin deneyinde kullanılmıştır (Oren ve ark.,1991).

3.2 Yöntemler

3.2.1 Renk giderimi

Renk giderim çalışmalarında hazırlanan atık suda % renk giderimi denklem 3.1' deki gibi kesikli ve sürekli reaktör sistemi giriş ve çıkışlarından alınan örnekler 10 dakika süresince 10 000 rpm dönme hızında santrifüj edildikten sonra, atık suyun maksimum absorbands verdiği pik dalga boyunda UV visible spektrofotometrede (CECİL 4002) absorbands ölçümleri belirlenmiştir.

(3.1)

$$\% \text{ Renk giderimi} = \frac{(A - B) \times 100}{A}$$

A: Giriş boya konsantrasyonu

B: Çıkış boya konsantrasyonu

3.2.2 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Evsel ve endüstriyel atık suların kirlilik derecesini belirlemede kullanılan en önemli parametrelerden biridir. Biyokimyasal oksijen ihtiyacından farklı olarak organik maddenin biyokimyasal reaksiyonlarla değil redoks reaksiyonlarıyla oksitlenmesi esasına dayanır. Atık suların bünyesindeki organik maddeler, kimyasal oksidasyonları için gerekli oksijen miktarı cinsinden belirlenir. Yöntem birkaç istisna dışında tüm organik maddelerin, kuvvetli oksitleyicilerle asit ortamlarda oksitlenebilecekleri esasına dayanmaktadır (APHA, 1992; Özdemir ve Eltem, 2001).

a) 50 ml atık su örneği KOİ balonuna konur (aynı miktarda saf su şahit örnek

olarak işleme alınır).

- b) Üzerine 1 g HgSO₄ katılıp karıştırıldıktan sonra 5 ml H₂SO₄ reaktifi katılarak HgSO₄ çözünene kadar karıştırılıp soğutulur.
- c) 25 ml 0.25 N K₂C₂O₇ çözeltisi ilave edilir ve karıştırılır.
- d) Kalan 70 ml H₂SO₄ KOİ balonunun ağzından ilave edilir.
- e) KOİ balonuna geri soğutucu bağlanır ve 148°C'de 2 saat kaynatılır.
- f) Süre bitiminde KOİ balonu soğutulur, çözelti hacmi distile su ile iki katına kadar seyreltilip oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra 2-3 damla ferroin indikatörü ilave edilir.
- g) Demir amonyum sülfat titrasyon çözeltisiyle titre edilir.
- h) Titrasyon dönüm noktası, mavi-yeşilden kırmızı-kahverengiye doğru ilk renk değişiminin olduğu an esas alınır ve titrasyona son verilir.

KOİ aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\text{mg KOİ/l} = (A-B) \times N \times 8000 / \text{ml örnek} \quad (3.2)$$

A: Şahit örnek için kullanılan demir amonyum sülfat çözeltisi miktarı, ml

B: Örnek için kullanılan demir amonyum sülfat çözeltisi miktarı, ml

N: Demir amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi

3.2.3 Askıda Katı Madde (AKM)

Filtreden geçmeyen katı maddeler olarak ifade edilen askıda katı maddeler su örneğinin filtre kağıdından geçmeyen kısmının 103 °C de etüvde 1 saat kurutulduktan sonra, desikatörde soğutulup tartılmasıyla belirlenmektedir (APHA, 1992).

- a) Önceden standart filtre kağıdı (0,2µm por çaplı) sabit tartıma getirilir.
- b) Belli hacimde su örneği filtre edilir.
- c) Filtre kağıdı 103°C de etüvde en az 1 saat kurutulur.

Hesaplama aşağıdaki şekilde yapılır.

$$\text{AKM, mg/l} = (A-B) \times 1000 / \text{ml, örnek hacmi}$$

A: Filtre Kağıdı + örnek ağırlığı, (mg)

B: Filtre kağıdının darası, (mg)

3.2.4 pH

pH su içinde bulunan hidrojen iyonları derişiminin eksi logaritması olarak tanımlanır.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Bu bağıntıya göre hidrojen iyonu derişimi arttıkça pH değeri düşer. Suların pH'ları pH metre (WTW-Inolab) ile ölçülmüştür.

3.2.5 Alkalinite

Alkalinite suyun proton alma kapasitesidir. Sulardaki alkalinite kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum hidroksit, karbonat ve bikarbonatları ile amonyağın varlığından ileri gelir. Hidroksit, karbonat ve bikarbonat olmak üzere üç çeşit alkalinite vardır. Alkalinite iki indikatör kullanılarak asit titrasyonu ile tayin edilir. Kullanılan indikatörler fenolfitalein ve metil oranjdır. Fenolfitalein hidroksit veya karbonat iyonu bulunduğunda pembe renk verir. Pembeden renksiz hale geçtiği pH değeri 10,2-8,3'dür. Metil oranj hidroksit ve karbonatlarla sarı, asitle kırmızı renk verir. Renk değişim pH'ı 4,4'dür.

Alkalinite sonuçları verilirken pH değerine dikkat edilmelidir. $\text{pH} > 8,3$ ise karbonat alkalinitesi mevcuttur. $\text{pH} > 9$ ise karbonat alkalinitesi ile birlikte hidroksit alkalinitesi de bulunabilir. $\text{pH} < 8,3$ ise sadece bikarbonat alkalinitesi mevcuttur (APHA, 1992; Baltacı, 2000).

- a) 10 ml örnek porselen kapsüle konur.
- b) 2 damla fenolfitalein damlatılarak standart H_2SO_4 çözeltisi ile renk pembeden renksiz oluncaya kadar titre edilir (Kullanılan asit çözeltisi P ml olsun).
- c) Aynı örneğe bu kez 2 damla metil oranj damlatılarak renk sarıdan turuncuya dönünceye kadar titrasyona devam edilir (Toplam kullanılan asit çözeltisi T ml olsun).

Örnekteki alkalinite miktarı Çizelge 3.1'e göre hesaplanır. Buradaki değerler meq/l cinsindedir.

Çizelge 3.1. Örneğin alkalinite miktarının hesaplanması

Titrasyon Sonucu	Hidroksit Alkalinitesi CaCO ₃ olarak	Karbonat Alkalinitesi CaCO ₃ olarak	Bikarbonat Alkalinitesi CaCO ₃ olarak
P= 0	0	0	0
P<1/2T	0	2P	T-2P
P=1/2T	0	2P	0
P>1/2T	2P-T	2(T-P)	0
P=T	T	0	0

P: Fenolftalein alkalinitesi T: Toplam Alkalinite

3.2.6 Uçucu yağ asitleri

Uçucu yağ asitleri atmosfer basıncında distile edilebilen, suda çözünen yağ asitleri olarak bilinirler. Yüksek kaynama noktasına sahip olmalarına rağmen su ile karışımları damıtma ile ayrılabilir. Damıtma yönteminde uçucu yağ asitleri asetik asit cinsinden hesaplanır. Anaerobik ayrıştırma işleminde kademeler arasındaki uyumu kontrol etmek amacıyla kullanılır.

Uçucu yağ asitlerinin belirlenmesi için, sistemden alınan 5 ml örnek 4500 dev/dak hızla 10 dakika santrifüj edilir. 100 ml saf su ve 5 ml H₂SO₄ çözeltisi eklenir ve karışım damıtılır. H₂S ve CO₂ den gelen hataları engellemek için ilk 15 ml'lik distilat atılır. Sonra gelen 150 ml distilat toplanır ve fenolftalein indikatörü ile 0,1 N NaOH'e karşı titre edilir. Kalıcı pembe renk elde edildiğinde büretten NaOH sarfiyatı okunur. Asetik asit cinsinden uçucu yağ asitleri mg l⁻¹ olarak aşağıdaki eşitlikle hesaplanır (APHA, 1992).

$$\text{UYA (mg l}^{-1}\text{)} = \text{NaOH sarfiyatı (ml)} \times \text{N} \times 60000 / \text{numune hacmi (ml)} \times f$$

N: NaOH'in normalitesi,

f: Düzeltme faktörü

Derişimi belli olan standart bir asetik asit çözeltisi ile aynı işlem yapılarak düzeltme faktörü (f) aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$f = \text{Distilattan geri kazanılan asit miktarı (mg l}^{-1}) / \text{Standart çözeltideki asit miktarı (mg l}^{-1})$

3.2.7 Aromatik Aminlerin Tayini

Kullanılan azo boyar maddelerin kimyasal indirgenmesi ile oluşan toplam aromatik aminler (TAA) spektrofotometrik yöntemle ön işlemler sonucunda oluşan rengin 440 nm'de absorbansının ölçümü ile yapılmıştır. Ön işlemlerde 0,2 ml örnek üzerine 0,8 ml saf su ve 0,05ml 0,1M HCl asit ilavesi yapılmıştır. Daha sonra ise 3 ml saf etanol ve 0,5 ml etanolde çözülmüş %5'lik p-dimetilaminobenzaldehit çözeltisi eklenmiştir. 0,5 ml %15,7'lik sitrik asit çözeltisi ilavesi yapılmış ve 10 dk beklenip 2,5 ml saf su ilavesi yapıldıktan sonra 440 nm'de absorbans ölçümleri yapılmıştır (Oren, et al., 1991).

Boyanın kimyasal indirgenmesi ise 0,06 g boya 1M NaOH ile 1 saat kaynatılmış ve 0,6 g sodyum dithionite ilavesi yapılmıştır. Böylece azo çekirdeği kırılarak boya kendini oluşturan aromatik aminlere dönüştürülmüştür. Boyar maddelerin kimyasal indirgenmesi ile elde edilen aromatik amin miktarı boyanın içerdiği TAA olarak kabul edilmiştir. TAA geri kazanım oranları ise inkübasyon sonrası ölçülen TAA değerlerinin eşdeğeri boyanın kimyasal indirgenmesi sonucu elde edilen değere bölünmesi ile bulunmuştur. TAA miktarının benzidin cinsinden ifade edilmesi için değişik derişimlerde benzidin çözeltileri hazırlandıktan sonra spektrofotometrik analiz yöntemi uygulanmıştır (Pielesz, 1999).

3.2.8 Toksikite çalışmaları

Anaerobik arıtım ve anaerobik/aerobik arıtım sonunda elde edilen arıtılmış suyun deşarj edildiğinde alıcı ortamda toksik etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Ekotoksikolojik denemeler Microtox toksisite ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Mikrotox testi üretici firma tarafından belirtilen standart metotlara göre yapılmıştır. Denemeler %2 NaCl canlandırma çözeltisi içinde cihazın çalışma prensibine göre 15°C'de, luminesans 490 nm'de gerçekleşmektedir. Deniz bakterisi *Vibrio fischeri* kültürü kullanılarak toksik maddelerin varlığında ışık yayma özelliğinin azalmasıyla

belirlenmiştir. Sonuçlar 5 ve 15 dakikada ışık yayılımının %50 sinin kaybolduğu (EC₅₀) konsantrasyon olarak ifade edilmektedir (Gottlieb, et al., 2003).

3.2.10 Kesikli reaktör çalışmaları

3.2.10.1 Remazol Red 3BS boyası için yapılan kesikli çalışmalar

Bu çalışmada, kesikli koşullarda, istatistiksel temelli deneysel tasarım uygulanarak azo boya Remazol Red 3BS'nin anaerobik arıtımının optimizasyonu çalışılmıştır (Montgomery, 2001). Full Faktoriyel denemelerinde (i) farklı deney süreleri (5-10-15 gün), (ii) farklı başlangıç boya konsantrasyonları (50-100-300 mg/l) ve (iii) kosubstrat çeşidi (propiyonik asit, glukoz, propiyonik- asetik- butirik asit karışımı) değişkenleri esas alınarak 27 farklı deney kurulmuştur. Deneyler Oxitop C şişelerinde 150 ml çalışma hacminde karıştırmalı şekilde gerçekleştirilmiştir. Anaerobik mikroorganizmaların gelişimleri için gerekli bazal ortam ilavesi yapılmış ve pH 7±0.2' ye ayarlanmıştır. pH stabilitesi NaHCO₃ ilavesi ile, çözülmüş oksijenin giderimi ise Na₂S.9H₂O ile sağlanmıştır. Oxitop şişeler (OxiTop® Control AN12, WTW, Weilheim, Almanya) kapatıldıktan sonra 3-4 dakika azot gazı geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırılmıştır. Denemeler 35° C'de gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda renk ve KOİ giderim oranları belirlenmiştir.

3.2.10.2 Burazol Blue ED boyası için yapılan kesikli çalışmalar

Bu çalışmada, kesikli koşullarda, istatistiksel temelli deneysel tasarım uygulanarak azo boya Burazol Blue ED'nin anaerobik arıtımının optimizasyonu çalışılmıştır (Montgomery, 2001). Full Faktoriyel denemelerinde (i) farklı başlangıç boya konsantrasyonları, (ii) kosubstrat (glukoz) miktarı ve (iii) inokulum miktarı değişkenleri esas alınarak 27 farklı deney kurulmuştur. Deneyler Oxitop C şişelerinde 150 ml çalışma hacminde karıştırmalı şekilde gerçekleştirilmiştir. Anaerobik mikroorganizmaların gelişimleri için gerekli bazal ortam ilavesi yapılmış ve pH 7±0.2' ye ayarlanmıştır. pH stabilitesi NaHCO₃ ilavesi ile, çözülmüş oksijenin giderimi ise Na₂S.9H₂O ile sağlanmıştır. Oxitop şişeler (OxiTop® Control AN12, WTW, Weilheim,

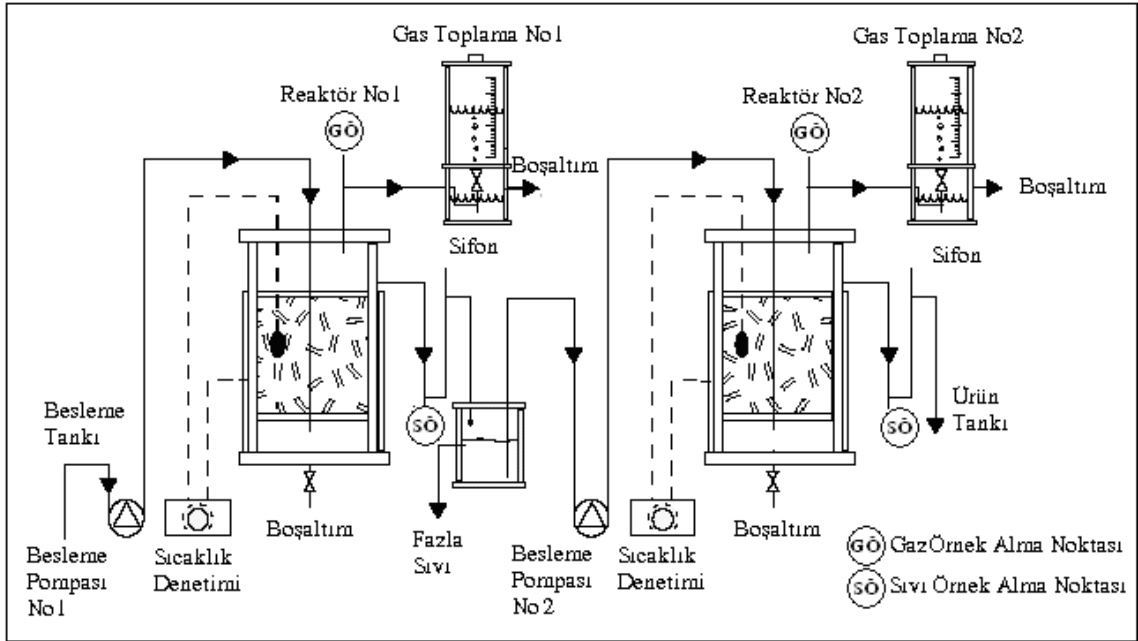
Almanya) kapatıldıktan sonra 3-4 dakika azot gazı geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırılmıştır. Şişeler 35 ± 2 °C de 15 gün inkübe edilmiştir. Süre sonunda renk ve KOİ giderim oranları belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Kesikli reaktör (oxitop şişeler)

3.2.11 Yukarı Akışlı Dolgulu Yatak Reaktör (YADYR) çalışmaları

Kullanılan dolgulu yatak reaktör şekil 3.4'de görülmektedir. Bu tip reaktörler sabit yataklı filtreler şeklinde de isimlendirilmektedir. Sistem 5 litre sıvı hacmine sahip iki reaktörden oluşmaktadır. Reaktörlerin çalışma hacimleri ise 4,3 litredir. Besleme peristaltik pompa ile değişik hızlarda sağlanmaktadır. Reaktörde kullanılan dolgu materyali plastiktir. İlk reaktörden çıkan sıvı toplama kabına gider. İkinci reaktörün beslenmesi de peristaltik pompa ile değişik hızlarda olmaktadır. 1 ve 2. reaktörlerde üretilen gaz 5 litre kapasiteli kaplarda toplanmaktadır. Gaz toplama, su yer değişimi esasına göre olmaktadır. Her reaktör elektrikli ısıtma battaniyesi ile ısıtılmaktadır.



Şekil 3.4. Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktör

3.2.11.1 Reaktörü devreye alma çalışmaları

YADYR devreye alma süreci sistemin temelini oluşturmakta olup; ancak doğru seçilmiş bir aşı çamuru ve kontrollü besleme düzeniyle istenen biyofilm elde edilebilmektedir.

Metanojenik olarak aktif olan inokulum çamuru reaktöre 2,5 litre eklenerek reaktör bir süre kendi haline bırakılmıştır. İnokulum çamuru aktivitesinin ölçülmesinde ve granül çamurun elde edilebilmesi için bu aşamada besleme çözeltisi kullanılmıştır.

3.2.11.2 Çevresel faktörlerin kontrolü

Anaerobik reaktörler çevresel faktör değişimlerine çok duyarlı olmaları nedeniyle işletilme sırasında bu faktörlerin düzenli şekilde kontrolü gerekmektedir (Gönenç vd., 1985).

Sıcaklık: Bu tip reaktörlerde optimum sıcaklık 30-37 °C'de arasındadır. Bu nedenle çalışma boyunca sıcaklık 35 °C'de yapılmıştır.

pH Kontrolü: Anaerobik mikroorganizmalar için önemli bir parametre olan pH 6,5-7,8 aralığında korunmuştur. Reaktörde pH, alkalinite ve UYA derişimi uygun günlerde kontrol edilmiştir. Alkaliniteyi 2000 mg l⁻¹ civarında tutmak üzere besleme çözeltilisindeki NaHCO₃ miktarı ayarlanmıştır.

Uçucu Yağ Asitlerinin Kontrolü: Uçucu yağ asitleri genellikle 3 g l⁻¹'nin üzerinde anaerobik parçalanma sürecinde iş gören organizmalara toksik etki yaptığı bilinmektedir. Bu nedenle UYA kontrolü önem taşımaktadır.

3.2.11.3 Deneysel çalışma planı

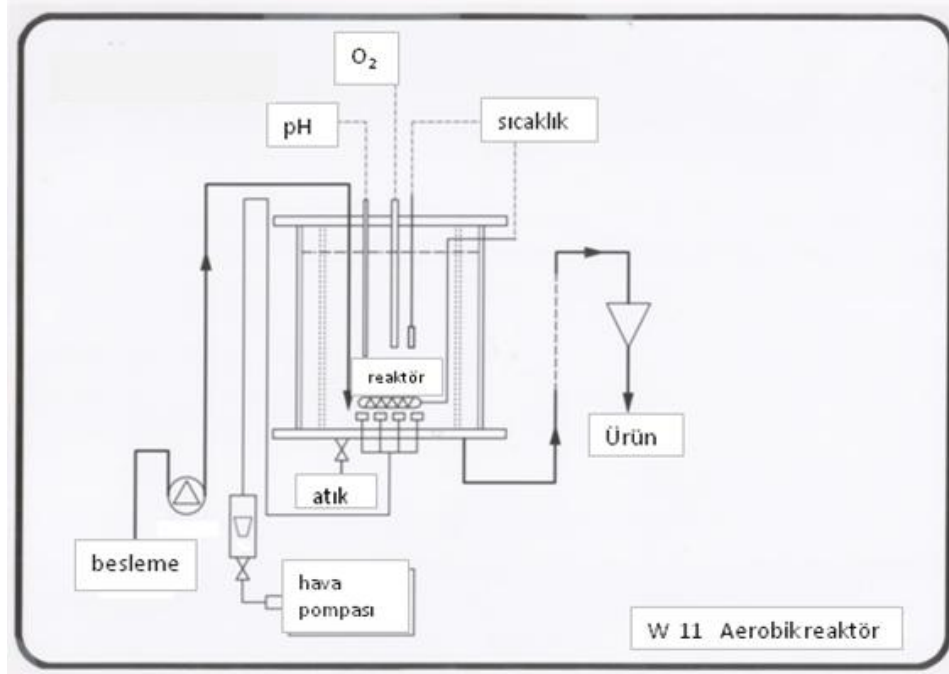
Anaerobik reaktör denemelerinde sürecin kademelendirilmesinde, hidrolik alıkonma süresi, giriş KOİ derişimi ve yükleme hızı gibi parametreler incelenmiştir. Reaktörlerin kontrolüne yönelik olarak pH, alkalinite, uçucu yağ asitleri ve sistemlerin verimlilik özelliklerini değerlendirmek amacıyla KOİ, AKM, biyogaz ölçümleri yapılmıştır.

3.2.11.4 Metan gazının belirlenmesi

Reaktör çalışmalarında gaz üretimleri sıvı yer değiştirme yöntemi ile ölçülmüştür. 20 g l⁻¹ KOH içeren sıvı kullanılmıştır. Kalan gaz atık suyun anaerobik parçalanmasının sonucu olarak yaklaşık üretilen metan gazına denk gelmektedir (Vidal, et al., 2000) (Demirer, et al., 2000).

3.2.12 Aerobik reaktör çalışmaları

Anaerobik arıtmadan sonra aerobik reaktöre atık su verilmiştir. Reaktörün çalışma hacmi 5 litredir. Kullanılan sürekli karıştırmalı tank reaktör şekil 3.5'de görülmektedir. Besleme peristaltik pompa ile değişik hızlarda sağlanmaktadır. Atık su verilmeden önce 3 litre aktif çamur eklenerek havalandırma yapılmış ve aerobik bakteriler besleme solusyonu ile besleme yapılmıştır.



Şekil 3.5. Sürekli karıştırılmalı tank reaktör

4. SONUÇLAR

4.1 İnokulumların Özellikleri

4.1.1 Anaerobik çamur

Kesikli ve sürekli reaktör çalışmalarında kullanılan ve farklı zamanlarda alınan iki anaerobik çamura ait bazı özellikler Çizelge 4.1’de verilmektedir. Anaerobik çamur 1 kesikli çalışmalarda ve Burazol Blue ED’nin sürekli çalışmasında, anaerobik çamur 2 ise Remazol Red 3 BS’nin sürekli çalışmasında kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. Kesikli ve sürekli çalışmalarda kullanılan anaerobik çamurların özellikleri

Parametre	Anaerobik çamur 1	Anaerobik çamur 2
pH	7,3	7,4
AKM(g l ⁻¹)	60	15

4.1.2 Aktif çamur

Aerobik arıtımda kullanılan aktif çamurlara ait özellikler çizelge 4.2’de verilmektedir. Aktif çamur 1 Burazol Blue ED boyasında, aktif çamur 2 ise Remazol Red 3 BS boyasında kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. Arıtımda kullanılan aktif çamurun özellikleri

Parametre	Aktif çamur 1	Aktif çamur 2
pH	7,2	7,2
AKM(g l ⁻¹)	3,2	3,6

4.2 Azo boyalarının absorpsiyon spektrum taranması

Kullanılan azo boyalarının maksimum pik verdiği dalga boyları çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Azo boyaların absorpsiyon spektrumu taraması

Boyalar	Maksimum pik verdiği dalga boyu (nm)
Burazol Blue ED	592,5
Remazol red 3BS	376

4.3 Kesikli Reaktör Sonuçları

4.3.1 Remazol Red 3BS kesikli reaktör çalışması sonuçları

Remazol Red 3BS boyasının kesikli çalışmalarda kurulan tam faktöriyel deney düzeneği ve her bir deney sonucunda elde edilen ortalama renk ve KOİ giderim oranları Çizelge 4.4’de verilmektedir. Bu çizelgedeki sonuçlar doğrultusunda varyans analizleri, faktörlerin tek başına ve ikili etkileşimi analizleri yapılmıştır. Deneysel tasarım sonuçları SPSS yazılımı ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4. Remazol Red 3BS boyasının tam faktöriyel (3^3) tasarım ile elde edilen kesikli reaktör sonuçları

Deneyler	Süre (gün)(A)		Remazol red 3BS (g/l) (B)		Kosubstrat Çeşidi (C)		Renk giderimi ortalama (%)	KOİ giderimi ortalama (%)
	Gerçek kod	Gerçek	kod	Gerçek	Kod			
1	15	1	0,3	1	ABP	1	59,81	26,24
2	15	1	0,3	1	Glukoz	0	64,78	36,65
3	15	1	0,3	1	propiyonikasit	-1	57,41	11,00
4	15	1	0,1	0	ABP	1	55,1	24,12
5	15	1	0,1	0	Glukoz	0	57,98	32,76
6	15	1	0,1	0	propiyonikasit	-1	53,31	37,08
7	15	1	0,05	-1	ABP	1	50,11	23,00
8	15	1	0,05	-1	Glukoz	0	60,48	48,45
9	15	1	0,05	-1	propiyonikasit	-1	57,48	20,50
10	10	0	0,3	1	ABP	1	63,83	15,50
11	10	0	0,3	1	Glukoz	0	65,9	34,25
12	10	0	0,3	1	propiyonikasit	-1	61,63	9,50
13	10	0	0,1	0	ABP	1	54,57	13,50
14	10	0	0,1	0	Glukoz	0	58,23	27,50
15	10	0	0,1	0	propiyonikasit	-1	51,00	31,50
16	10	0	0,05	-1	ABP	1	47,61	12,50
17	10	0	0,05	-1	Glukoz	0	64,98	45,50
18	10	0	0,05	-1	propiyonikasit	-1	54,02	22,50
19	5	-1	0,3	1	ABP	1	54,57	15,85
20	5	-1	0,3	1	Glukoz	0	57,60	32,50
21	5	-1	0,3	1	propiyonikasit	-1	46,82	19,00
22	5	-1	0,1	0	ABP	1	33,98	11,75
23	5	-1	0,1	0	Glukoz	0	43,66	34,50
24	5	-1	0,1	0	propiyonikasit	-1	35,89	11,00
25	5	-1	0,05	-1	ABP	1	25,57	8,25
26	5	-1	0,05	-1	Glukoz	0	44,00	40,50
27	5	-1	0,05	-1	propiyonikasit	-1	40,00	30,50

4.3.1.1 Renk Giderimi Açısından Değerlendirme

İstatistiksel temelli çalışma sonucunda renk giderimi açısından elde edilen varyans analizi çizelge 4.5’de verilmiştir.

Bu analiz sonuçlarına göre yapılan deneysel çalışmanın anlamlı olduğu, süre (A), boya konsantrasyonu (B) ve kosubstrat çeşidinin (C) renk giderimi üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir (P değeri 0,05 den küçük olduğundan dolayı). Faktörler arası ikili ve üçlü etkileşimlerin renk giderimi üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.5. Renk Giderimi için Varyans Analizi Tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	sd	Kareler Ortalaması	F	Sig.
Model	154810,842 ^a	27	5733,735	154,757	,000
A	2784,131	2	1392,066	37,573	,000
B	1157,219	2	578,609	15,617	,000
C	667,387	2	333,693	9,007	,001
A*B	253,319	4	63,330	1,709	,177
A*C	34,541	4	8,635	,233	,917
B*C	370,038	4	92,510	2,497	,066
A*B*C	104,449	8	13,056	,352	,936
Hata	1000,349	27	37,050		
Toplam	155811,191	54			

R²= ,994 (Düzeltilmiş R²= ,987)

Deney süresi ile renk giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.6’da gösterilmektedir.

Çizelge 4.6. Tukey testine göre süre ile renk giderimi arasındaki ilişki

Tukey HSD			Alt küme	
	A	N	1	2
	-1	18	42,4572	
	+1	18		57,3856
	0	18		57,9756

10 günlük deney süresinde renk gideriminin 5 güne göre %15,5 arttığı bulunmuştur. 15 günlük deney süresinde ise renk giderimi 5 günlüğe göre %14,9 artmıştır. 10 günlük ve 15 günlük süreler arasında renk gideriminde belirgin bir değişiklik olmamıştır.

Boya konsantrasyonu ile renk giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.7’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.7. Tukey testine göre boya konsantrasyonu ile renk giderimi arasındaki ilişki

Tukey HSD			Alt küme	
	B	N	1	2
	0	18	49,3039	
	-1	18	49,3617	
	+1	18		59,1528

0,3 g/l’lik boya konsantrasyonunda 0,1 g/l’ye göre renk gideriminin %9,8 daha yüksek olduğu, 0,05 g/l’ye göre ise %9,7 daha yüksek olduğu görülmüştür. 0,1g/l ve 0,05 g/l’lik boya konsantrasyonlarında renk gideriminde önemli bir farklılık görülmemiştir.

Kosubstrat çeşidi ile renk giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.8’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.8. Tukey testine göre kosubstrat çeşidi ile renk giderimi arasındaki ilişki

Tukey HSD			Alt küme	
	C	N	1	2
	+1	18	49,4639	
	-1	18	50,8406	
	0	18		57,5139

Kosubstrat çeşidi olarak asit karışımı yerine glukoz kullanımı renk giderimini % 8 arttırmıştır. Asit karışımı yerine propiyonik asit kullanımı ise renk giderimini etkilememiştir. Glukoz yerine asit karışımı kullanımı renk giderimini %8, propiyonik asit kullanımı ise %6,6 azaltmıştır.

4.3.1.2 KOİ Giderimi Açısından Değerlendirme

İstatistiksel temelli çalışma sonucunda KOİ giderimi açısından elde edilen varyans analizi çizelge 4.9'da verilmiştir.

Bu analiz sonuçlarına göre yapılan deneysel çalışmanın anlamlı olduğu; deney süresi, kosubstrat çeşidi ve boya-kosubstrat etkileşiminin KOİ gideriminde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.

Boya konsantrasyonu farklı düzeyleri ve kosubstrat çeşitleri eşleştirildiğinde KOİ giderimini etkilediği gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.9. KOİ Giderimi için Varyans Analizi Tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	sd	Kareler Ortalaması	F	Sig.
A	420,150	2	210,075	4,015	,030
B	281,295	2	140,648	2,688	,086
C	4019,111	2	2009,555	38,405	,000
A*B	180,290	4	45,072	,861	,500
A*C	202,643	4	50,661	,968	,441
B*C	953,757	4	238,439	4,557	,006
A*B*C	854,200	8	106,775	2,041	,079
Hata	1412,783	27	52,325		
Toplam	42264,998	54			

$R^2 = ,967$ (Düzeltilmiş $R^2 = ,933$)

Deney süresi ile renk giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.10'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.10. Tukey testine göre süre ile KOİ giderimi arasındaki ilişki

Tukey HSD			Alt küme	
	A	N	1	2
	-1	18	22,6500	
	0	18	23,5833	23,5833
	+1	18		28,9783

15 günlük deney süresinde KOİ gideriminin 5 günlüğe göre %6,3 yüksek olduğu, 10 günlüğe göre %5,3 yüksek olduğu bulunmuştur. Ancak 5 günlükle 10 günlük sürelerde KOİ gideriminde belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

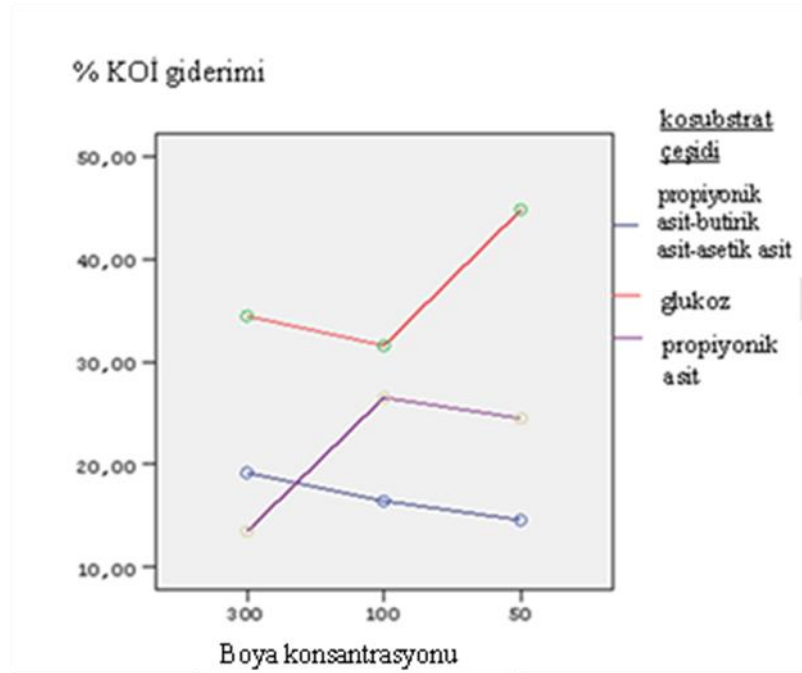
Kosubstrat çeşidi ile KOİ giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.11’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.11. Tukey testine göre kosubstrat çeşidi ile KOİ giderimi arasındaki ilişki

Tukey HSD			Alt küme	
	C	N	1	2
	+1	18	16,7456	
	-1	18	21,5089	
	0	18		36,9572

Kosubstrat çeşidi olarak asit karışımı yerine glukoz kullanımı KOİ giderimini %20 artırmıştır. Propiyonik asit kullanımı ise KOİ giderimini etkilememiştir. Glukoz yerine asit karışımı kullanımı KOİ giderimini %20, propiyonik asit kullanımı ise %15 azaltmıştır.

İstatistiksel çalışmalar sonucunda boya ve kosubstrat etkileşiminin KOİ giderimi üzerinde anlamlı bir etkisi olduğu görülmüştür. Şekil 4.1’ de bu etkileşim görülmektedir.



Şekil 4.1. Boya konsantrasyonu ve kosubstrat çeşidi etkileşimi profil grafiği

Remazol Red 3BS boyası için anlamlı olan boya konsantrasyonu ve kosubstrat çeşidi etkileşimi için çizilen profil grafiği yukarıdaki gibidir. Grafikten görüldüğü üzere, boya konsantrasyonu ne olursa olsun, en fazla KOİ giderimi kosubstrat olarak glukoz uygulandığında elde edilmiştir.

4.3.2 Burazol Blue ED kesikli reaktör çalışma sonuçları

Burazol blue ED boyasının kesikli full faktöriyel deney düzeneği sonuçları çizelge 4.12'de verilmiştir. Çizelgede, ortalama renk ve KOİ giderimi değerleri verilmiştir. Bu çizelgedeki sonuçlar doğrultusunda varyans analizleri, faktörlerin tek başına ve ikili etkileşimi analizleri yapılmıştır. Deneysel tasarım sonuçları SPSS yazılımı ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.12. Burazol blue ED boyasının tam faktöriyel (3^3) tasarım ile elde edilen kesikli reaktör sonuçları

Deneyler	Burazol blue (g/l)		Glukoz (g/l)		Inokulum (g/l)		Renk giderimi ortalama (%)	KOİ giderimi ortalama (%)
	Gerçek	kod	Gerçek	kod	Gerçek	Kod		
1	0,3	1	3	1	2,4	1	93,52	30,25
2	0,3	1	3	1	1,8	0	93,75	39,80
3	0,3	1	3	1	1,2	-1	96,04	44,15
4	0,3	1	2	0	2,4	1	91,75	46,60
5	0,3	1	2	0	1,8	0	94,04	28,50
6	0,3	1	2	0	1,2	-1	95,63	32,75
7	0,3	1	1	-1	2,4	1	92,89	16,55
8	0,3	1	1	-1	1,8	0	94,26	31,40
9	0,3	1	1	-1	1,2	-1	94,00	25,80
10	0,1	0	3	1	2,4	1	76,27	19,25
11	0,1	0	3	1	1,8	0	79,77	26,05
12	0,1	0	3	1	1,2	-1	77,82	27,50
13	0,1	0	2	0	2,4	1	73,68	34,91
14	0,1	0	2	0	1,8	0	81,00	25,75
15	0,1	0	2	0	1,2	-1	84,95	47,05
16	0,1	0	1	-1	2,4	1	75,79	28,50
17	0,1	0	1	-1	1,8	0	82,35	30,85
18	0,1	0	1	-1	1,2	-1	87,73	40,25
19	0,05	-1	3	1	2,4	1	57,81	27,70
20	0,05	-1	3	1	1,8	0	64,46	34,90
21	0,05	-1	3	1	1,2	-1	67,00	40,75
22	0,05	-1	2	0	2,4	1	60,55	21,75
23	0,05	-1	2	0	1,8	0	62,40	18,00
24	0,05	-1	2	0	1,2	-1	67,55	25,35
25	0,05	-1	1	-1	2,4	1	57,01	14,85
26	0,05	-1	1	-1	1,8	0	56,35	16,05
27	0,05	-1	1	-1	1,2	-1	68,26	26,95

4.3.2.1 Renk giderimi açısından değerlendirme

İstatistiksel temelli çalışma sonucunda renk giderimi açısından elde edilen varyans analizi çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Renk Giderimi için Varyans Analizi Tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	sd	Kareler Ortalaması	F	Sig.
Model	9743,617	26	374,755	29,936	,000
A	9029,643	2	4514,822	360,656	,000
B	2,926	2	1,463	,117	,890
C	396,225	2	198,112	15,826	,000
A*B	77,946	4	19,486	1,557	,214
A*C	104,325	4	26,081	2,083	,111
B*C	39,710	4	9,927	,793	,540
A*B*C	92,842	8	11,605	,927	,510
Hata	337,996	27	12,518		
Toplam	345099,877	54			

$R^2 = ,966$ (Düzeltilmiş $R^2 = ,934$)

Çizelge 4.13'e göre; yapılan deneysel çalışmanın anlamlı olduğu, boya konsantrasyonu (A) ve inokulum miktarının (C) renk giderimi üzerinde istatistiksel olarak önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir (P değeri 0,05 den küçük olduğundan dolayı). Faktörler arası ikili ve üçlü etkileşimlerin renk giderimi üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür.

Boya konsantrasyonunun düzeyleri ile renk giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.14'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.14. Tukey testine göre boya konsantrasyonu ile renk giderimi arasındaki ilişki

Tukey HSD			Alt küme		
	A	N	1	2	3
-1	18	62,3783			
0	18			79,93	
+1	18				93,9889

0,3 g/l'lik boya konsantrasyonunda renk gideriminin 0,1 g/l'ye göre %14 daha yüksek olduğu, 0,05 g/l'ye göre ise %31,6 daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca 0,1g/l'lik boya konsantrasyonunda renk gideriminin 0,05 g/l'ye göre %17,5 daha yüksek olduğu görülmüştür.

İnokulum miktarı düzeyleri ile renk giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.15’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.15. Tukey testine göre inokulum miktarı ile renk giderimi arasındaki ilişki

Tukey HSD			Alt küme		
	C	N	1	2	3
-1	18		82,1106		
0	18			78,7106	
+1	18				75,4761

Çizelge 4.15’e göre, 1,2 g/l inokulum miktarında renk gideriminin 1,8 g/l’ye göre %3,4 daha yüksek olduğu, 2,4 g/L’ye göre ise %6,6 daha yüksek olduğu gözlenmiştir. 1,8 g/l inokulum miktarında renk gideriminin 2,4 g/l’ye göre %3,2 daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Faktörler arası ikili ve üçlü etkileşimlerin renk giderimi üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olmadığı belirlenmiştir.

4.3.2.2 KOİ giderimi açısından değerlendirme

İstatistiksel temelli çalışma sonucunda KOİ giderimi açısından elde edilen varyans analizi çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16. KOİ Giderimi için Varyans Analizi Tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	sd	Kareler Ortalaması	F	Sig.
Model	4340,501 ^a	26	166,942	2,495	,011
A	590,514	2	295,217	4,414	,022
B	447,327	2	223,663	3,343	,050
C	633,843	2	316,922	4,737	,017
A*B	1425,547	4	356,387	5,327	,003
A*C	172,996	4	43,249	,646	,634
B*C	616,652	4	154,163	2,304	,084
A*B*C	453,622	8	56,703	,848	,570
Hata	1806,248	27	66,898		
Toplam	53816,444	54			

a. $R^2 = ,706$ (Düzeltilmiş $R^2 = ,423$)

Boya konsantrasyonu (A), glukoz miktarı (B), inokulum miktarı (C) ve boya-glukoz etkileşiminin KOİ gideriminde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Boya konsantrasyonu ve glikoz miktarının farklı düzeyleri eşleştirildiğinde KOİ giderimini etkilendiği gözlemlenmektedir.

Boya konsantrasyonunun düzeyleri ile KOİ giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.17'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.17. Tukey testine göre boya konsantrasyonu ile KOİ giderimi arasındaki ilişki

Tukey HSD			Alt küme	
	A	N	1	2
	-1	18	25,1444	
	0	18	31,1233	31,1233
	+1	18		32,8667

0,3 g/l'lik boya konsantrasyonunda KOİ giderimi 0,05 g/l'ye göre % 7,7 daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Fakat 0,3 g/L'lik boya konsantrasyonun 0,1g/L'ye göre KOİ gideriminde belirgin bir değişiklik olmamıştır.

Glukoz düzeyleri ile KOİ giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.18'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.18. Duncan testine göre glukoz miktarı ile KOİ giderimi arasındaki ilişki

Duncan			Alt küme	
	B	N	1	2
	-1	18	25,6889	
	0	18	31,1844	31,1844
	+1	18		32,2611

3 g/l'lik glukoz miktarında KOİ giderimi 1 g/l'ye göre %6,5 daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Fakat 3 g/l glukoz miktarının 2 g/l'ye göre KOİ gideriminde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.

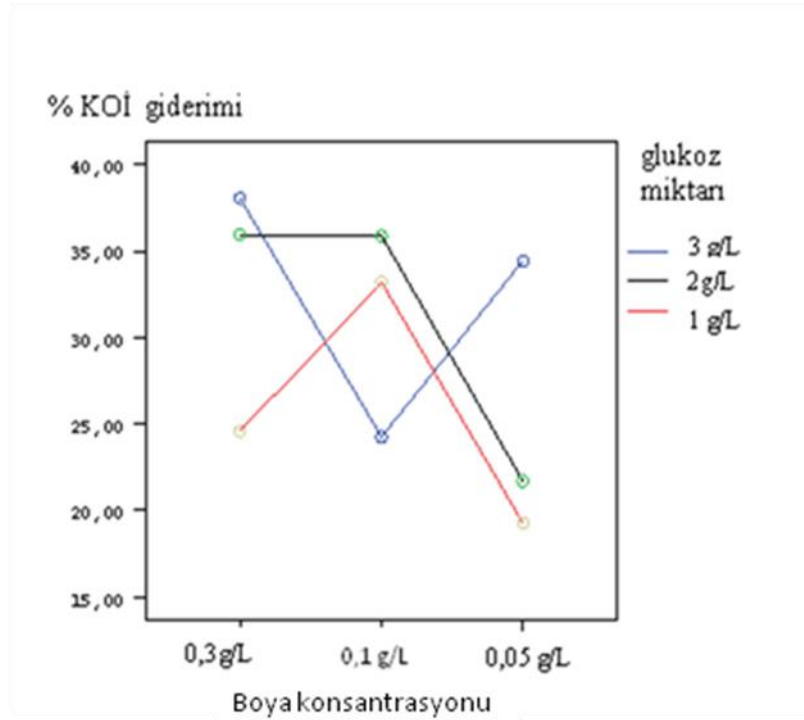
İnokulum düzeyleri ile KOİ giderimi arasındaki ilişki Çizelge 4.19'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.19. Tukey testine göre inokulum miktarı ile KOİ giderimi arasındaki ilişki

Tukey HSD			Alt küme	
	C	N	1	2
	-1	18	34,5056	
	0	18	27,9222	27,9222
	+1	18		26,7067

1,2 g/l'lik inokulum miktarında KOİ giderimi 2,4 g/l'e göre %7,7 daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Fakat 1,2 g/L'lik inokulum miktarında KOİ giderimi 1,8 g/L'ye göre belirgin bir artış gözlenmemiştir.

İstatistiksel çalışmalar sonucunda boya ve glukoz etkileşiminin KOİ giderimi üzerinde anlamlı bir etkisi olduğu görülmüştür. Şekil 4.2'de bu etkileşim görülmektedir.



Şekil 4.2. KOİ Gideriminde Boya-Glukoz Etkileşimi profil grafiği

Boya-glukoz etkileşiminin KOİ gideriminde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Boya konsantrasyonu ve glikoz miktarının farklı düzeyleri eşleştirildiğinde KOİ gideriminin etkilendiği gözlemlenmiştir. Boya konsantrasyonun 0,3 g/l ve glukoz miktarı 3 g/l olduğunda maksimum KOİ giderimi bulunmuştur.

4.4 Sürekli Reaktör Sonuçları

4.4.1 Remazol Red 3BS boyası anaerobik reaktör sonuçları

Toplam 178 gün süren Remazol Red 3BS boyası ile yapılan çalışmalar boyunca organik yük 0,715-1,098 g KOİ l⁻¹ gün aralığında değiştirilmiştir. Deneme süresince elde edilen veriler Çizelge 4.20'de verilmektedir.

Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'de 178 gün boyunca uygulanan hidrolik alıkonma süresi (HAS), giriş ve çıkış KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) değerleri, absorbans değerleri,

organik yükleme oranları (OYO), bikarbonat alkalinite değerleri (BA), çıkış UYA derişimleri, pH, oluşan metan ve TAA verilmektedir.

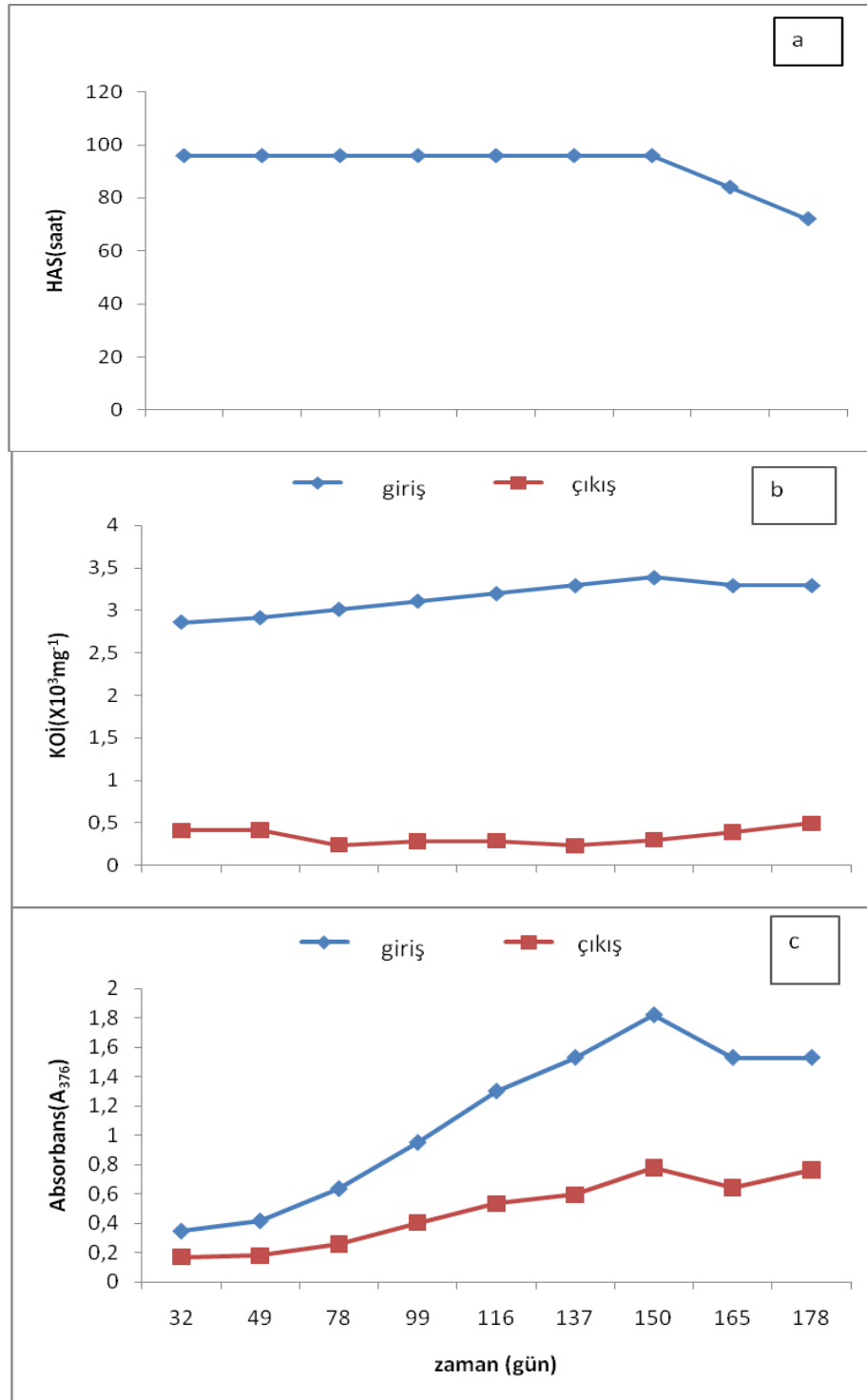
Remazol Red 3BS azo boyasının reaktör bulgularına göre, KOİ giderimi 166-178. günler arasında en düşük (%84,97), 117-137. günler arasında ise en yüksek (%92,95) olduğu görülmektedir. Bu süreç sırasında giriş parametreleri değiştirilerek optimum koşullara ulaşılmaya çalışılmıştır. Buna bağlı olarak HAS sabit tutularak (96 saat) OYO değiştirilerek KOİ ve renk giderimi takibi yapılmıştır. 117-137 günler arasında uygulanan işletme koşullarında en yüksek renk giderimine (%61,11) ve %92,95'lik KOİ giderim değerine ulaşılmıştır. Arıtım süreci boyunca UYA/Alkalinite oranı 0,4'den düşük olmuştur. Başlangıçta reaktörün hidrolik alıkonma süresinin 96 saat olarak ayarlanmış daha sonra optimum koşullara ulaşıncaya, renk gideriminin en iyi olduğu arıtım koşulunda hidrolik alıkonma süresi 96 saatten 84 saate, daha sonra 72 saate düşürülmüştür. Reaktörde metan üretimi ise en düşük $0,279 \text{ CH}_4 \text{ l}^{-1}\text{gün}^{-1}$ den en yüksek $0,911 \text{ CH}_4 \text{ l}^{-1}\text{gün}^{-1}$ arasında değişmiştir.

Çizelge 4.20. Remazol Red 3BS boyasının anaerobik arıtım sonuçları

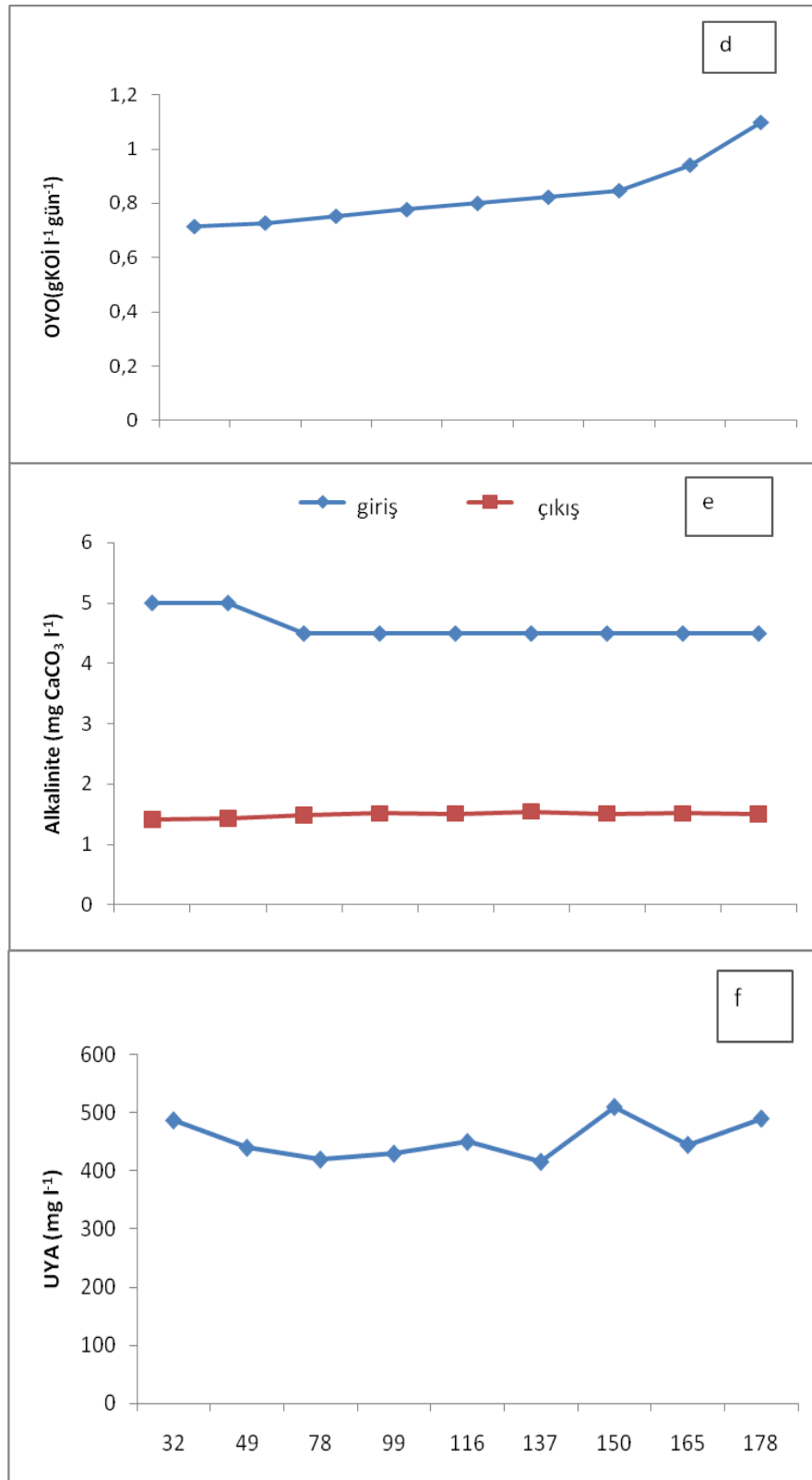
Giriş parametreleri							Çıkış parametreleri									
Gün	HAS (saat)	KOİ	Renk (A) /boya kons (ppm)	pH	OYO	Alk	KOİ	Renk (A)	pH	Biyogaz (Metan)	Alk	UYA	KOİ Gid. (%)	Renk Gid. %	U/A	TAA
1-32	96	2860	0,345/ 25	7	0,715	5000	410	0,171	7,9	0,279	1417	487	85,66	50,43	0,34	43
33-49	96	2912	0,415/ 50	7,1	0,728	5000	415	0,180	7,8	0,343	1436	440	85,74	56,62	0,3	50
50-78	96	3012	0,635/ 100	7,1	0,753	4500	241	0,258	7,9	0,398	1485	420	91,99	59,37	0,28	69
79-99	96	3110	0,95/ 150	7	0,777	4500	285	0,405	7,7	0,514	1515	430	90,83	57,36	0,28	79
100-116	96	3200	1,3/ 200	7,1	0,8	4500	290	0,535	7,8	0,875	1508	450	90,93	58,84	0,29	79
117-137	96	3295	1,53/ 250	7,1	0,823	4500	232	0,595	7,9	0,911	1545	416	92,95	61,11	0,26	87
138-150	96	3390	1,82/ 300	7,1	0,847	4500	300	0,78	8	0,472	1510	510	91,15	57,14	0,34	81
151-165	84	3295	1,53/ 250	7,1	0,941	4500	390	0,642	7,9	0,585	1512	445	88,16	58,03	0,29	68
166-178	72	3295	1,53/ 250	7,1	1,098	4500	495	0,763	8	0,335	1505	490	84,97	50,13	0,32	63

KOİ(mg l⁻¹); AKM (mg l⁻¹); OYO (g KOİ l⁻¹ gün⁻¹); alk :bikarbonat alkalitesi (mg CaCO₃l⁻¹); UYA (mg l⁻¹); metan*:l CH₄ l⁻¹ atık su gün⁻¹;

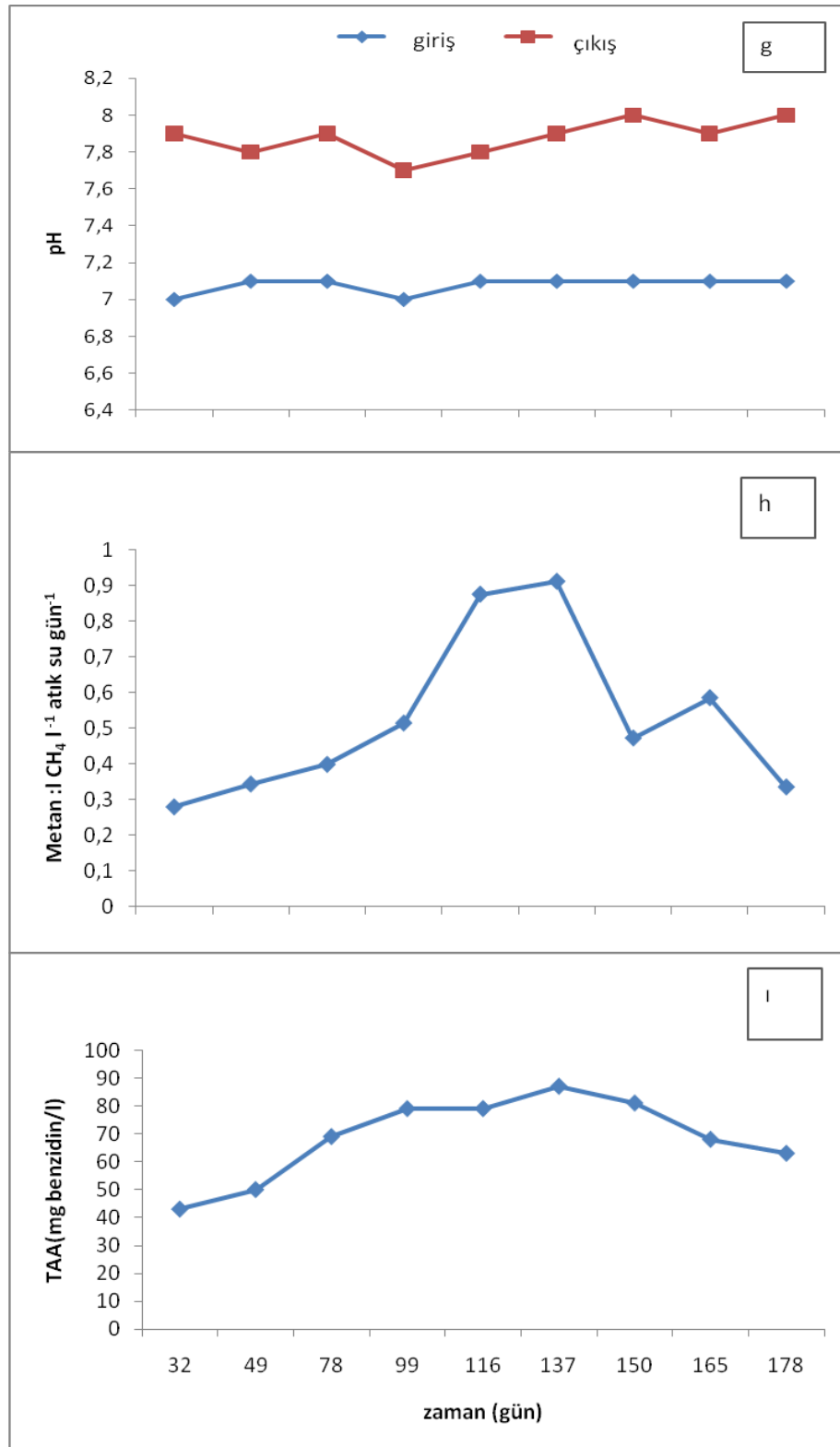
TAA:(benzidin)mg/L, A: absorbans



Şekil 4.3. Remazol Red 3 BS'nin yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları: a) HAS b) giriş ve çıkış KOİ, c) giriş ve çıkış renk absorbansı.



Şekil 4.4. Remazol Red 3 BS'nin yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları: d)OYO, e) giriş ve çıkış alkalinite, f) UYA



Şekil 4.5. Remazol Red 3BS'nin yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları: g) pH, h) Metan gazı, ı) TAA

4.4.2 Çıkış suyuna uygulanan aerobik arıtım sonuçları

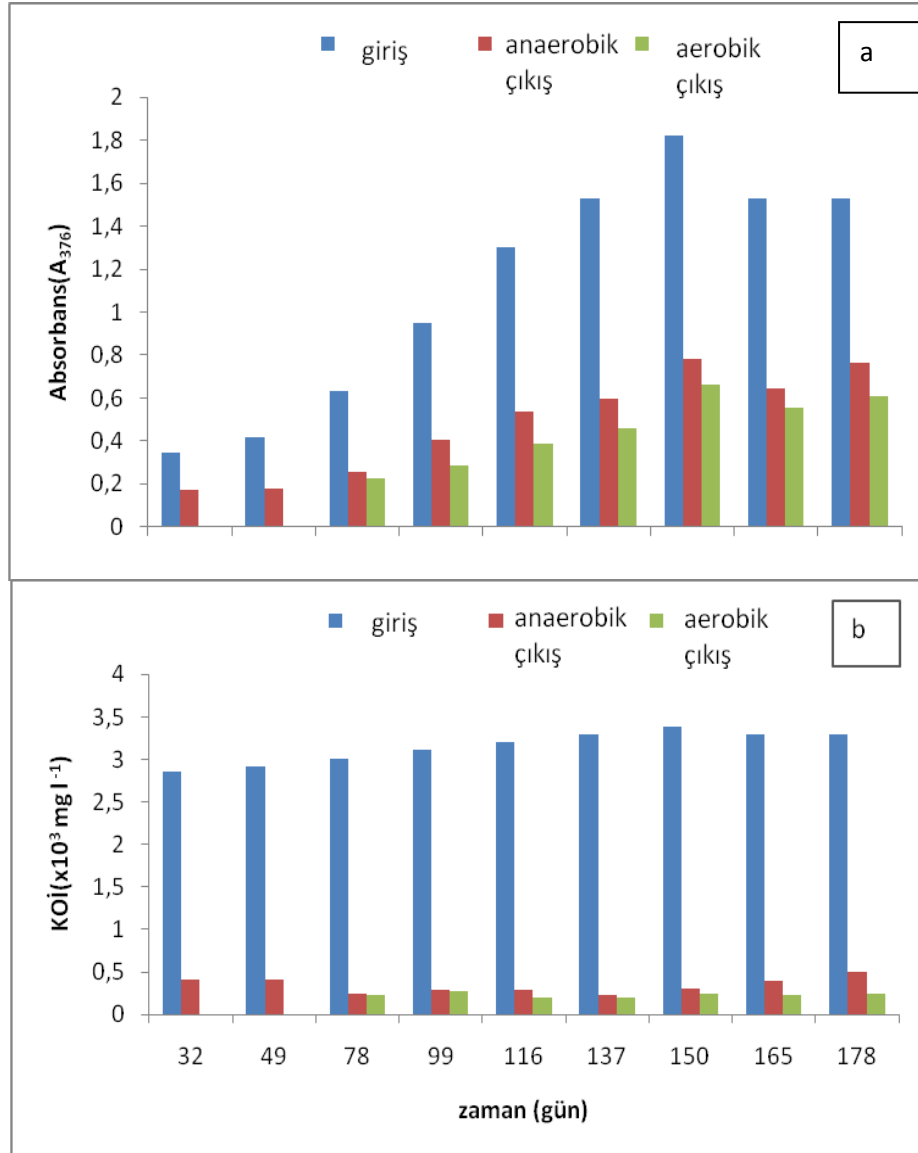
Aerobik arıtım çalışmaları 93 gün sürmüştür. Anaerobik reaktörde 96 saatlik hidrolik alıkonma süresine geçildikten sonra çıkan atık su aerobik reaktöre verilmeye başlanmıştır. Aerobik reaktörün hidrolik alıkonma süresi 24 saattir. İlk 78 günde aerobik reaktör devreye alınmamıştır. Arıtım sonuçları çizelge 4.21’de verilmektedir. Ardışık sistemin renk giderimi % 60-70 arasında değişirken, KOİ giderimi % 90-94 arasında değişmiştir.

Çalışmada ortalama olarak anaerobik reaktörde KOİ giderim verimi ortalama % 89 iken, anaerobik-aerobik ardışık sistemde ortalama %92,5 olarak elde edilmiştir. Renk giderimi açısından ise anaerobik reaktörde %56,5 iken, anaerobik-aerobik ardışık sistemde % 66 olarak bulunmuştur. Şekil 4.6’ da giriş, anaerobik çıkış ve anaerobik-aerobik ardışık reaktör çıkış boya konsantrasyonu ve KOİ miktarı verilmiştir. İlk 85 günde aerobik reaktör devreye alınmadığı için grafikte bu günlerin değerlendirilmesine alınmamıştır.

Çizelge 4.21. Remazol Red 3BS boyası için Anaerobik-Aerobik ardışık Reaktör Sonuçları

Anaerobik giriş parametreleri			Aerobik çıkış parametreleri				
Gün	Renk (A) /boya kons (ppm)	KOİ	Renk (A)	Renk giderimi %	KOİ	KOİ giderimi %	TAA
1-8	0,635/ 100	3012	0,225	64,56	235	92,19	27
9-25	0,95/ 150	3110	0,285	70	280	90,99	31
26-42	1,3/ 200	3200	0,385	70,38	205	93,59	33
43-53	1,53/ 250	3295	0,457	70,13	195	94,08	36
54-66	1,82/ 300	3390	0,665	63,46	250	92,62	37
67-81	1,53/ 250	3295	0,555	63,72	230	93,01	48
81-93	1,53/ 250	3295	0,61	60,13	245	92,56	51

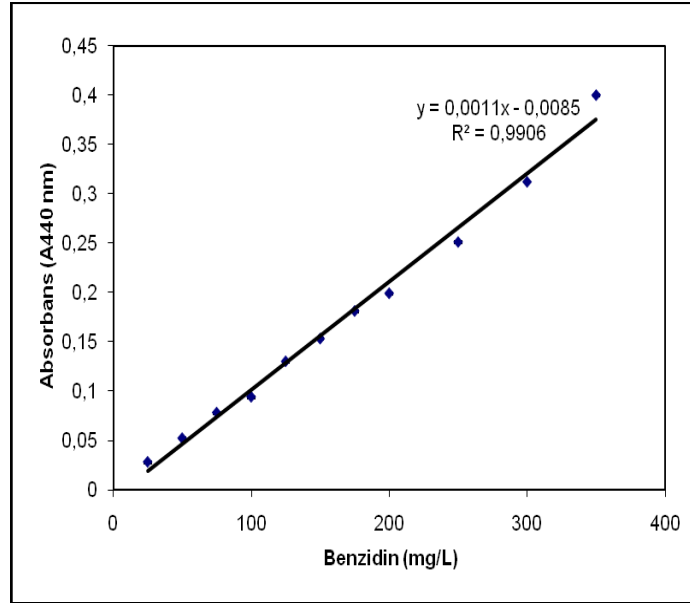
KOİ(mg l⁻¹); A: absorbans; TAA:(benzidin mg l⁻¹)



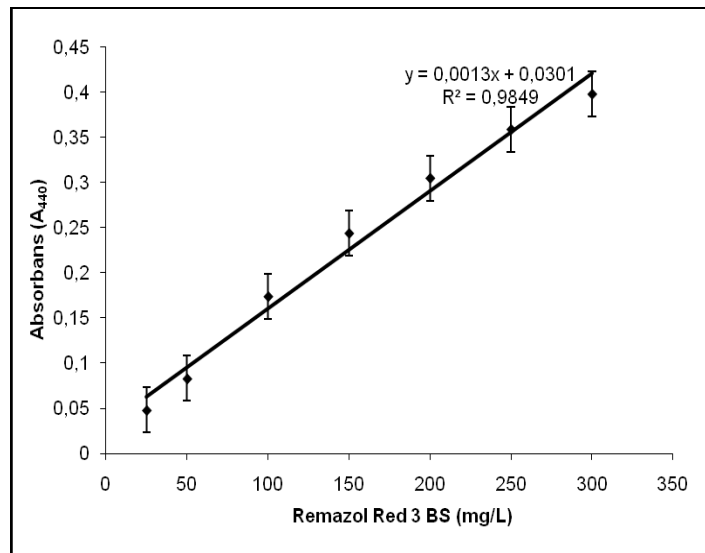
Şekil 4.6. Remazol Red 3BS'nin anaerobik-aerobik ardışık arıtım sonuçları: a) renk b) KOİ

4.4.2.1 Anaerobik-Aerobik ardışık sistemin toplam aromatik amin giderimi

Azo boyanın kimyasal indirgenmesi sonucunda elde edilen veriler ve benzidin cinsinden bu absorbansların dönüşümünü yapmak için saf benzidinle gerçekleştirilen kalibrasyon eğrisi şekil 4.7 ve 4.8’de gösterilmektedir.

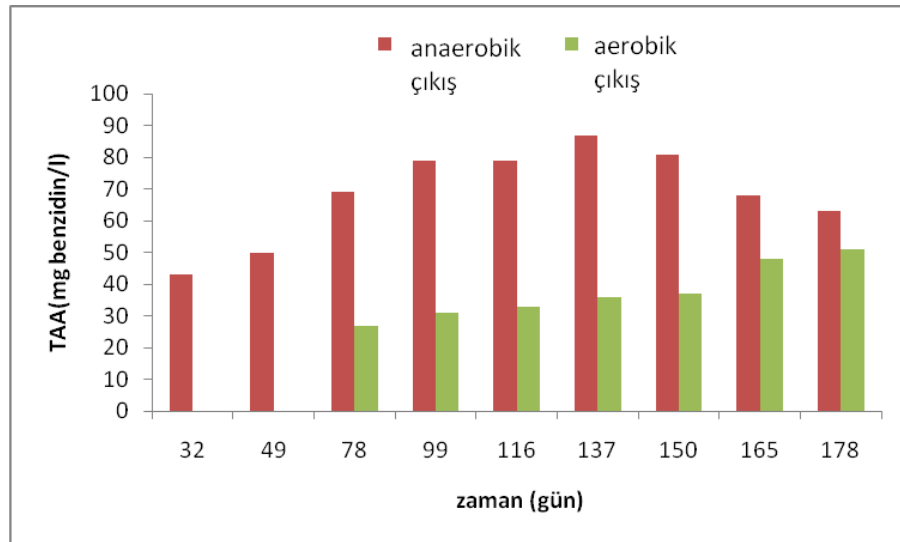


Şekil 4.7. Benzidin için test sonuçları



Şekil 4.8. Kimyasal indirgenmiş Remazol Red 3BS örneklerinden oluşan aromatik amin

Anaerobik/aerobik ardışık sistemin toplam aromatik amin giderim sonuçları şekil 4.16’da verilmiştir. Azo boyanın kimyasal indirgenmesi sonucunda elde edilen veriler başlangıç değeri kabul edilmiştir. Anaerobik reaktör çıkışında elde edilen TAA değerleri bu kademedeki TAA’ların biriktiğini gösterirken aerobik kademedeki yaklaşık olarak %46 olarak elde edilen giderim verimi kısmi olarak oluşan ara ürünlerin giderildiğini göstermektedir.



Şekil 4.9. Anaerobik-Aerobik Ardışık Sistemin Toplam Aromatik Amin Giderim sonuçları

4.4.3 Burazol blue ED boyası anaerobik reaktör Sonuçları

Toplam 266 gün süren Burazol blue ED boyası ile yapılan çalışmalar boyunca organik yük 0,74-1,48 g KOİ l⁻¹ gün aralığında değiştirilmiştir. Deneme süresince elde edilen veriler Çizelge 4.22’de verilmektedir.

Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de 266 gün boyunca uygulanan hidrolik alıkonma süresi (HAS), giriş ve çıkış KOİ değerleri, absorbans değerleri, organik yükleme oranları (OYO), bikarbonat alkalinite değerleri (BA), çıkış uçucu yağ asitleriderişimleri (UYA), pH, oluşturulan metan ve toplam aromatik amin (TAA) verilmektedir.

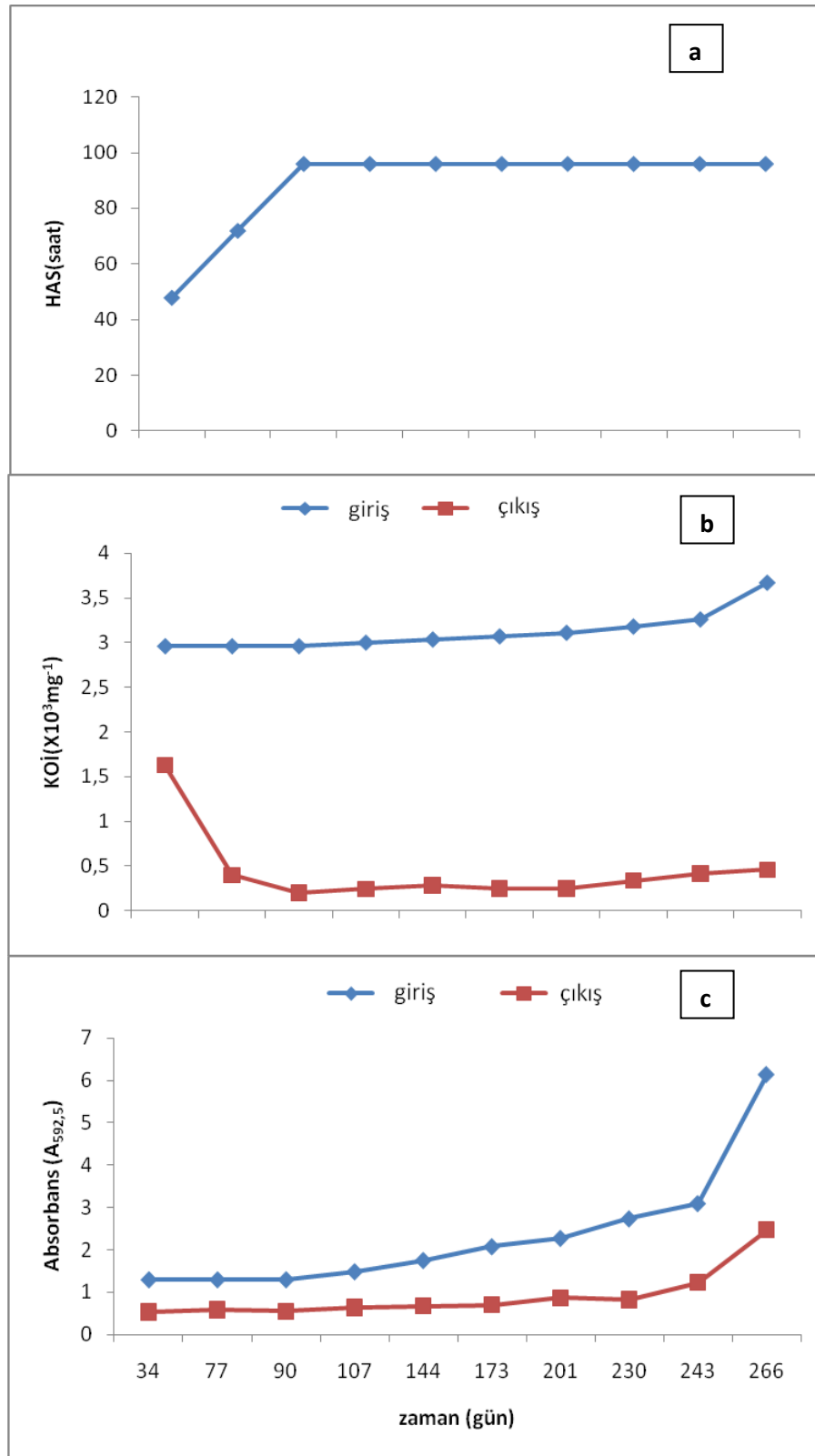
Burazol Blue ED boyası reaktör bulgularına göre, KOİ giderimi 0-34. günler arasında en düşük (%45), 78-90. günler arasında ise en yüksek (%93,2) olduğu görülmektedir. Bu süreç sırasında giriş parametreleri değiştirilerek optimum koşullara ulaşılmaya çalışılmıştır. Buna bağlı olarak HAS sabit tutularak (96 saat) OYO değiştirilerek KOİ ve renk giderimi takibi yapılmıştır. 202-230 günler arasında uygulanan işletme koşullarında en yüksek renk giderimine (%70) ve %89.4'lük KOİ giderim değerine ulaşılmıştır. Arıtım süreci boyunca UYA/Alkalinite oranı 0-34 ve 244-266 günler haricinde 0,4'den düşük olmuştur. Reaktörün ilk 34 gününde uygulanan hidrolik alıkonma süresinin 48 saat olması sebebiyle organik yükleme oranı fazla olmuş ve metanojenlerin aktif olmasına fırsat verilmediği anlaşıldığı için hidrolik alıkonma süresi 72 saate daha sonra 96 saate yükseltilmiştir. Reaktörde metan üretimi ise en düşük $0,280 \text{ CH}_4 \text{ l}^{-1}\text{gün}^{-1}$ den en yüksek $1,319 \text{ CH}_4 \text{ l}^{-1}\text{gün}^{-1}$ arasında değişmiştir.

Çizelge 4.22. Burazol Blue ED boyasının anaerobik reaktör sonuçları

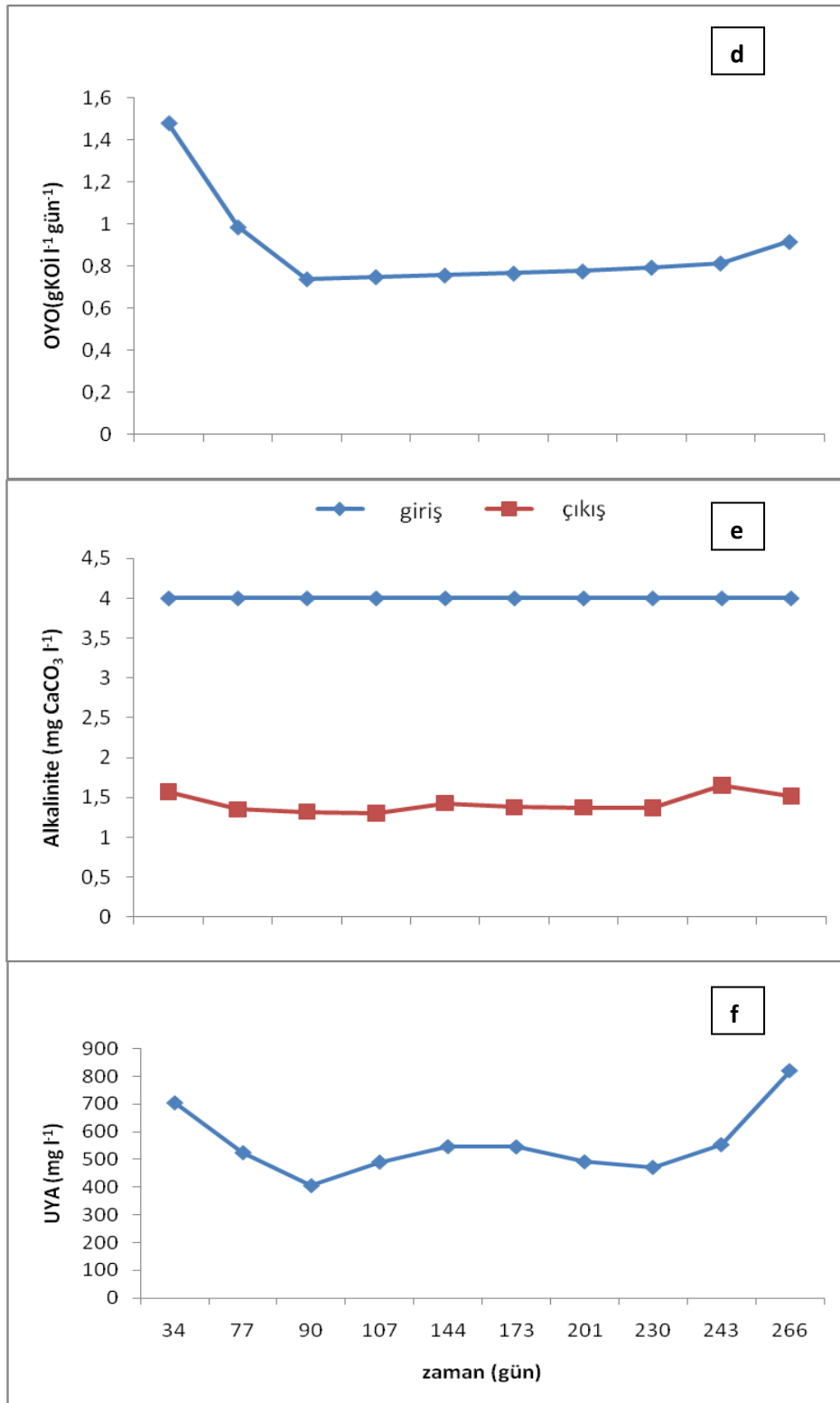
Giriş parametreleri							Çıkış parametreleri									
Gün	HAS (saat)	KOİ	Renk(A)/boya kons (ppm)	pH	OYO	Alk	KOİ	Renk (A)	pH	Biyogaz (CH ₄)	Alk	UYA	KOİ Gid. (%)	Renk Gid. %	U/A	TAA
1-34	48	2960	1,306/ 100	7,1	1,48	4000	1631	0,539	7,7	0,280	1569	704	44,89	58,72	0,448	62
35-77	72	2960	1,306/ 100	7,1	0,986	4000	400	0,589	7,8	0,557	1351	524	86,48	54,9	0,387	74
78-90	96	2960	1,306/ 100	7,1	0,74	4000	201	0,549	7,6	1,047	1320	405	93,2	57,96	0,306	80
91-107	96	3000	1,495/ 125	7,1	0,75	4000	244	0,632	7,8	1,233	1302	490	91,86	57,72	0,376	62
108-144	96	3035	1,760/ 150	7,1	0,758	4000	281	0,673	7,4	1,319	1428	546	90,74	61,76	0,382	70
145-173	96	3070	2,085/ 175	7,1	0,767	4000	249	0,7	7,7	1,303	1377	545	91,88	66,42	0,395	82
173-201	96	3110	2,28/ 200	7,1	0,777	4000	245	0,868	7,5	1,287	1375	491	92,12	61,92	0,357	75
202-230	96	3180	2,74/ 250	7,1	0,795	4000	337	0,82	7,7	1,257	1370	471	89,4	70,07	0,343	79
231-243	96	3260	3,1/ 300	7,1	0,815	4000	415	1,23	7,7	1,145	1655	553	87,26	60,32	0,334	80
244-266	96	3670	6,14/ 600	7,1	0,917	4000	460	2,47	7,6	0,872	1519	820	87,46	59,77	0,539	77

KOİ(mg l⁻¹); AKM (mg l⁻¹); OYO (g KOİ l⁻¹ gün⁻¹); alk :bikarbonat alkalitesi (mg CaCO₃l⁻¹); UYA (mg l⁻¹); metan*:l CH₄l⁻¹ atık su gün⁻¹;

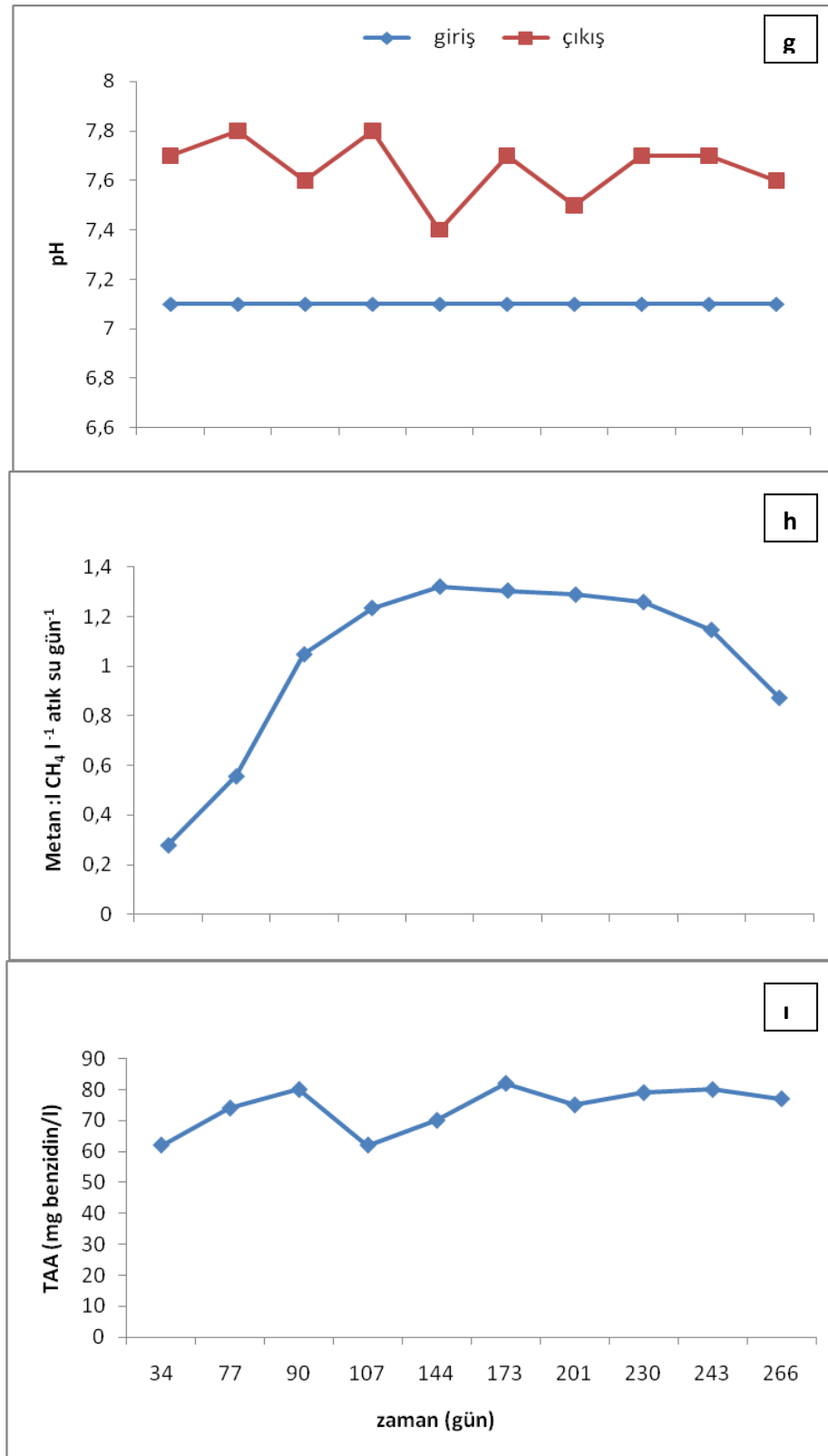
TAA:(benzidin)mg/L, A: absorbans



Şekil 4.10. Burazol Blue ED'nin yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları: a) HAS b) giriş ve çıkış KOİ, c) giriş ve çıkış renk absorbansı.



Şekil 4.11. Burazol Blue ED'nin yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları: d) OYO, e) giriş ve çıkış Alkalinite, f) UYA



Şekil 4.12. Burazol Blue ED'nin yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları: g) pH, h) metan gazı, i) TAA

4.4.4 Çıkış suyuna uygulanan aerobik arıtım sonuçları

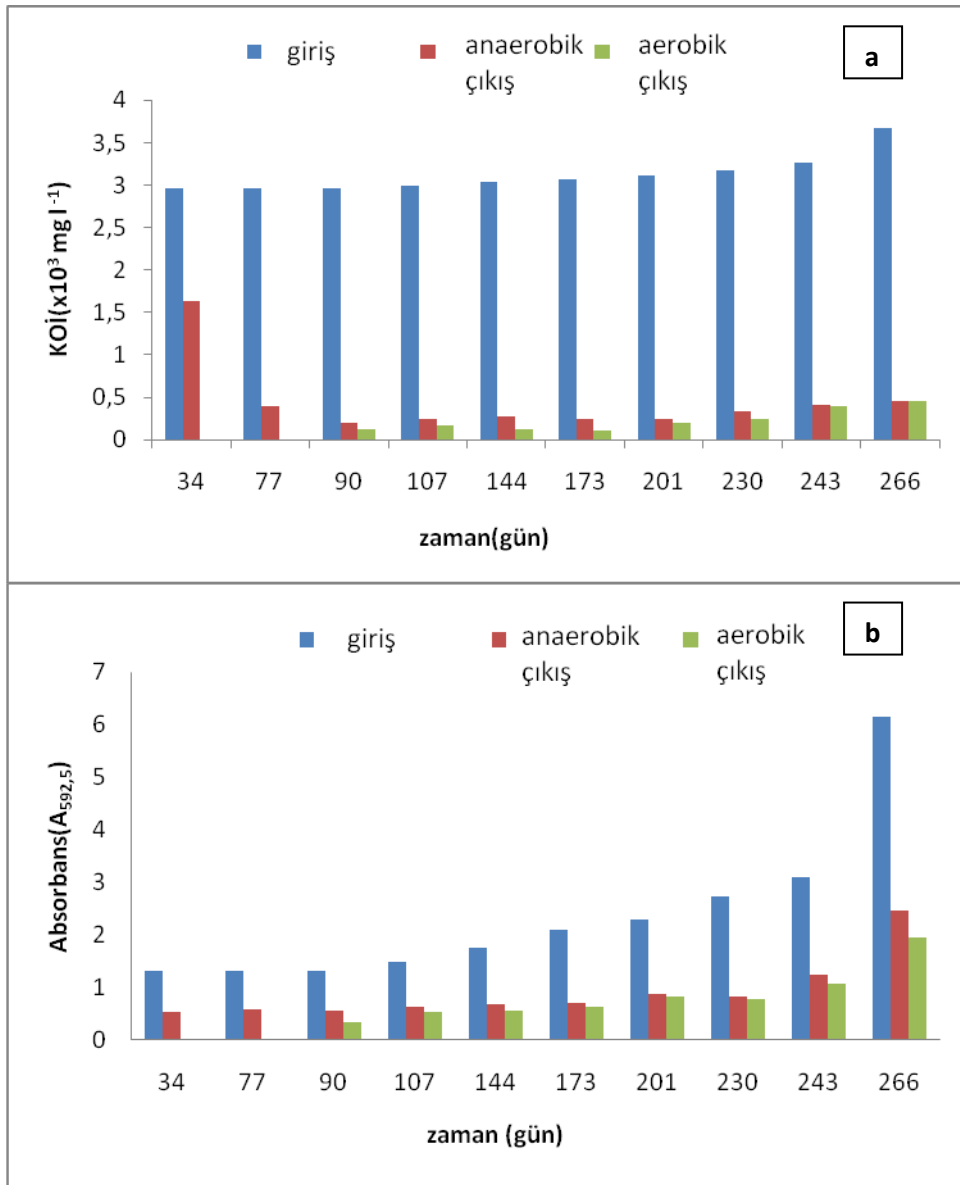
Aerobik arıtım çalışmaları 185 gün sürmüştür. Anaerobik reaktörde 96 saatlik hidrolik alıkonma süresine geçildikten sonra çıkan atık su aerobik reaktöre verilmeye başlanmıştır. Aerobik reaktörün hidrolik alıkonma süresi 24 saattir. İlk 90 günde aerobik reaktör devreye alınmamıştır. Arıtım sonuçları çizelge 4.23'te verilmektedir. Ardışık sistemin renk giderimi % 63-74 arasında değişirken, KOİ giderimi % 87-96 arasında değişmiştir.

Çalışmada ortalama olarak anaerobik reaktörde KOİ giderim verimi ortalama % 85 iken, anaerobik-aerobik kombine sistemde ortalama %93 olarak elde edilmiştir. Renk giderimi açısından ise anaerobik reaktörde %61 iken, anaerobik-aerobik ardışık sistemde % 68 olarak bulunmuştur. Şekil 4.13'de giriş, anaerobik çıkış ve anaerobik-aerobik ardışık reaktör çıkış boya konsantrasyonu ve KOİ miktarı verilmiştir. İlk 81 günde aerobik reaktör devreye alınmadığı için grafikte bu günlerin değerlendirilmesine alınmamıştır.

Çizelge 4.23. Burazol blue ED boyası için Anaerobik-Aerobik Ardışık Reaktör Sonuçları

Anaerobik giriş parametreleri			Aerobik çıkış parametreleri				
Gün	Renk (A) /boya kons (ppm)	KOİ	Renk (A)	Renk giderimi %	KOİ	KOİ giderimi %	TAA
1-42	1,306/ 100	2960	0,339	74,042	127	95,709	26
43-55	1,495/ 125	3000	0,533	64,347	169	94,366	25
56-80	1,76/ 150	3035	0,568	67,727	124	95,914	23
81-109	2,085/ 175	3070	0,635	69,544	110	96,416	31
110-138	2,28/ 200	3110	0,834	63,421	200	93,569	32
139-167	2,74/ 250	3180	0,774	71,751	243	92,358	37
168-180	3,1/ 300	3260	1,061	65,774	400	87,73	47
181-185	6,14/ 600	3670	1,947	68,289	457	87,547	53

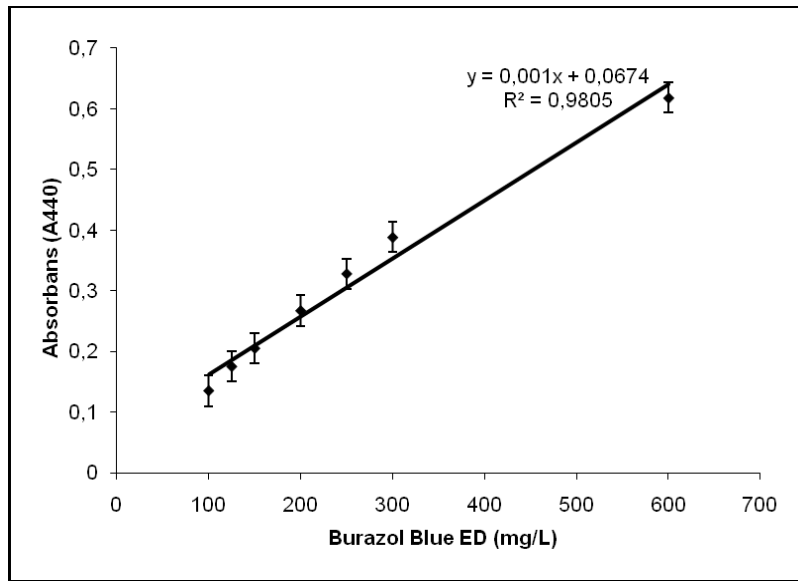
KOİ(mg l⁻¹); A: absorbans; TAA:(benzidin mg l⁻¹)



Şekil 4.13. Azo boyası burazol Blue ED'nin anaerobik-aerobik ardışık arıtım sonuçları:
a)KOİ b) renk

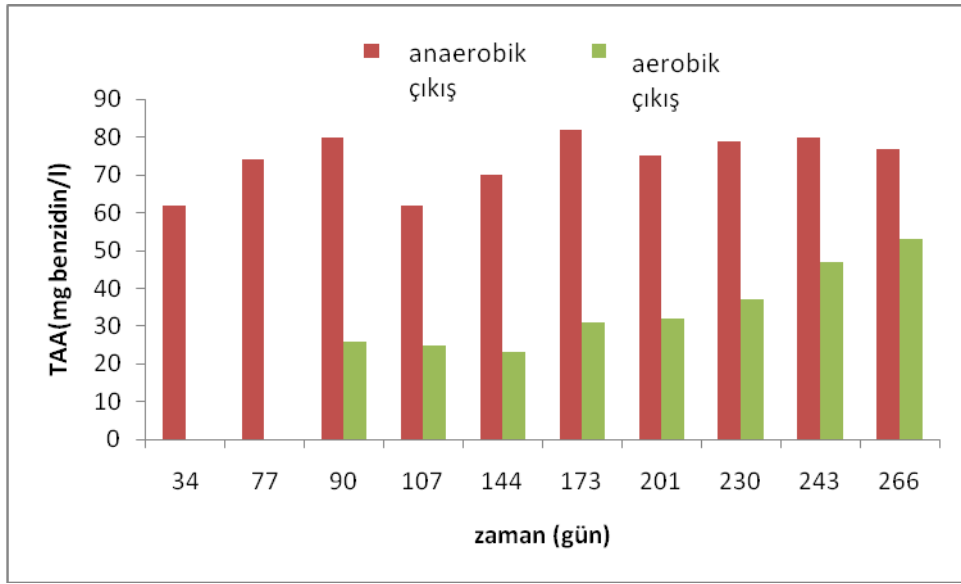
4.4.4.1 Anaerobik-Aerobik ardışık sistemin toplam aromatik amin giderimi

Azo boyanın kimyasal indirgenmesi sonucunda elde edilen veriler ve benzidin cinsinden bu absorbansların dönüşümünü yapmak için saf benzidinle gerçekleştirilen kalibrasyon eğrisi şekil 4.14’de gösterilmektedir. Benzidin sonuçları şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.14. Kimyasal indirgenmiş Burazol Blue ED örneklerinden oluşan aromatik amin

Anaerobik/Aerobik ardışık sistemin toplam aromatik amin giderim sonuçları şekil 4.15’de verilmiştir. Azo boyanın kimyasal indirgenmesi sonucunda elde edilen veriler başlangıç değeri kabul edilmiştir. Geri kazanım değerleri bulunmuştur. Anaerobik reaktör çıkışında elde edilen TAA değerleri bu kademedeki TAA’ların biriktiğini gösterirken aerobik kademedeki %54 olarak elde edilen giderim verimi kısmi olarak oluşan ara ürünlerin giderildiğini göstermektedir.



Şekil 4. 15. Anaerobik-Aerobik Ardışık Sistemin Toplam Aromatik Amin Giderim sonuçları

4.5 Ekotoksikolojik çalışma sonuçları

Giriş Burazol Blue ED sentetik atık suyunun toksisite değeri ortalama olarak $EC_{50} = 112 \pm 0,2$ ile $114 \pm 0,4$ mg/l bulunmuştur. Anaerobik arıtım sonrası toksisite oranının ana forma göre arttığı gözlenmiştir (ortalama değerler $EC_{50} = 39 \pm 0,8$ ile $34 \pm 0,4$ mg/l). Aerobik arıtım sonrası ise çıkış suyunun toksisitesinin ana forma göre azaldığı belirlenmiştir (ortalama değerler $EC_{50} = 148 \pm 0,5$ ile $149 \pm 0,4$ mg/l).

Giriş Remazol Red 3BS sentetik atık suyunun giriş toksisite değeri $EC_{50} = 107 \pm 0,2$ ile $106 \pm 0,6$ mg/l'dir. Anaerobik arıtım sonrası toksisite oranının ana forma göre arttığı gözlenmiştir (ortalama değerler $EC_{50} = 18 \pm 0,2$ ile $15 \pm 0,3$ mg/L). Aerobik arıtım sonrası ise çıkış suyunun ana forma göre toksisitesinin azaldığı belirlenmiştir (ortalama değerler $EC_{50} = 125 \pm 0,7$ ile $122 \pm 0,4$ mg/L).

Çizelge 4.24. Azo boyalarının toksisite değerleri

	Anaerobik reaktör				Aerobik reaktör	
	Giriş		Çıkış		Çıkış	
	5 dakika	15 dakika	5 dakika	15 dakika	5 dakika	15 dakika
Burazol Blue ED	$112 \pm 0,2$	$114 \pm 0,4$	$39 \pm 0,8$	$34 \pm 0,6$	$148 \pm 0,5$	$149 \pm 0,4$
Remazol Red 3BS	$107 \pm 0,2$	$106 \pm 0,6$	$18 \pm 0,2$	$15 \pm 0,3$	$125 \pm 0,7$	$122 \pm 0,4$

5.TARTIŞMA

Ülkemiz endüstrisinin itici gücü konumundaki tekstil endüstrisi Türkiye'nin ihracat potansiyeli içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu endüstri dalının sağlıklı gelişimini tamamlayabilmesi için çevre faktörünün de göz önünde tutulması gerekmektedir. Tekstil endüstrisi atık sularının deşarjı sonucu alıcı sulara karışan azo boyar maddeler, kanserojen ve mutajenik özellikte olmalarından dolayı atık su arıtımında gün geçtikçe daha fazla önem kazanmaktadır. Alman cilt kliniklerinde yapılan araştırmalar, alerjik reaksiyonların % 2' sinin tekstil kaynaklı olduğunu göstermektedir. Ayrıca yapılan araştırmalar sonucu aromatik aminlere parçalanabilen azo boyar maddelerde bulunan p-fenilendiamin alerjik reaksiyonlara neden olmaktadır. Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan boyar madde gruplarından bazıları indirgenerek parçalanıp alerjik ve karsinojenik etkilere yol açabileceklerinden bazı azo boyar maddeler sağlık açısından tehlike yaratabilmektedir (Kurtoğlu ve Şenol, 2004).

Tekstil atık sularının arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal yöntemler, düşük oranda atık su oluşturan işletmelerde tercih edilmektedir. Membran filtrasyon gibi yöntemler ile laboratuvar çalışmalarında verimli sonuçlar elde edilmesine rağmen uygulamada büyük tesislerin atık sularının arıtımında maliyeti yükseltmektedirler. Ülkemizde yaygın olan tekstil endüstrisinin oluşturduğu atık suların arıtımında aktif çamur ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle atık su içerisindeki KOİ giderimi amaçlanmakta; renk giderimi ise pek düşünülmemektedir. Tekstil endüstrisi için deşarj standardında 'renk' parametresi olmamasına rağmen, gelecekte bu standardın Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliğine dahil edilmesiyle, tekstil endüstrisinin en önemli bileşeni olan rengin giderilmesine yönelik çalışmaların yapılması zorunlu hale gelecektir. Türkiye tekstil endüstrisi açısından zengin bir ülke olmasına rağmen oluşan atık suların arıtımında yeni teknolojilerin kullanıldığı söylenemez.

Günümüzde yoğun olarak kullanılan klasik aktif çamur sistemlerinde giderilemeyen rekalsitran özellik gösteren azo boyar maddelerinin gideriminde anaerobik/aerobik sistemlerin kullanılabilirliğinin ortaya konmasının bu endüstrinin

sorununa çözüm getirebileceği düşünülmektedir. Kullanılan klasik aerobik sistemlerin başına anaerobik bir reaktörün ilavesi ile atık su içindeki renk ve KOİ'nin neden olduğu zararlı etkiler azaltılmış olacaktır.

Azo boyaları aşırı elektron alma eğiliminde oldukları için klasik aerobik süreçlerle parçalanamamakta ve anaerobik süreçlere ihtiyaç duyulmaktadır. Oluşan ara ürünler (aromatik aminler) aerobik kademede giderilebilmektedir. Bazı araştırmacılar atık sudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmişler ve azo boyar madde içeren tekstil atık sularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamışlardır (O'Neill, et al., 2000).

Bu çalışmanın amacı, yaygın olarak kullanılan azo boyalarının anaerobik/aerobik ardışık sistemlerde arıtılabilirliklerini ortaya koyarak, bu tip atık suları oluşturan işletmelere alternatif arıtım yöntemleri sunmaktır. Bu çalışma kapsamında bir tekstil fabrikasından temin edilen azo boyalar kullanılarak ilk olarak kesikli anaerobik reaktör çalışması yapılmıştır. Azo boyar maddelerinin renginin giderilmesinde birinci adım olan kesikli çalışmalardan elde edilen veriler sürekli sistemde çalışmaların temelini oluşturmuştur. Bu aşamadan elde edilen sonuçlara göre sürekli arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sürekli çalışmalarda anaerobik/aerobik (yukarı akışlı dolgulu yatak reaktör-YADYR/sürekli karıştırmalı tank reaktör-SKTR) ardışık reaktör sistemi ile biyolojik yolla renk ve KOİ giderimi öncelikli olarak değerlendirilmiştir.

Remazol Red 3 BS azo boyasının anaerobik kesikli ve anaerobik-aerobik ardışık sürekli reaktör çalışması

Deneyel tasarımın kullanıldığı kesikli çalışmalar sonucunda, en yüksek renk giderimi 0,3 g/l'lik boya konsantrasyonunda, 10 günlük deney süresinde, kosubstrat olarak glukoz kullanıldığında bulunmuştur. En yüksek KOİ giderimi ise 15 günlük deney süresinde aynı koşullarda belirlenmiştir. Yapılan kesikli reaktör çalışmalarında kosubstratın önemli bir faktör olduğu ve kosubstrat olarak glukoz kullanıldığında gideriminin arttığı gözlenmiştir ve sürekli reaktör çalışmaların da kosubstrat olarak

glukoz kullanılmaya devam edilmiştir. Benzer bir çalışmada, Méndez-Paz ve diğerleri (2005) Acid Orange 7 azo boyasıyla kesikli anaerobik arıtım çalışmasında en yüksek giderim oranlarını kosubstrat olarak asetat, propiyonik ve butirik asit karışımı ya da propiyonik asit kullanımı yerine glukozun kullanılması olarak bulmuşlardır.

Anaerobik arıtımın verimli ve ekonomik olabilmesi için yapılan optimizasyon çalışmalarının başlatılmasında, kesikli reaktör denemelerinde belirlenen en uygun KOİ esas alınmış ve parametreler değiştirilerek 178 gün boyunca renk ve KOİ giderimi başta olmak üzere çizelge 4.20’de belirtilen parametreler takip edilmiştir.

Bu süreç sırasında giriş parametreleri değiştirilerek optimum koşullara ulaşılmaya çalışılmıştır. Başlangıçta reaktörün hidrolik alıkonma süresin 96 saatte sabit tutulmuş, diğer parametrelerin takibi yapılmış daha sonra optimum koşullara ulaşınca, renk gideriminin en iyi olduğu arıtım koşulunda hidrolik alıkonma süresi 96 saatten 84 saate, daha sonra 72 saate düşürülmüştür. Buna bağlı olarak organik yükleme günde 0,715-1,098 g KOİ l⁻¹ arasında olup, KOİ giderimi %84-92 arasında değişmiştir. Organik yükleme günde 1,098 g KOİ l⁻¹ olduğunda KOİ giderimi %84’tür. Bu aşamada UYA miktarında yükseliş gözlenmekte olup inhibisyon etkisi buradan kaynaklanabilir. Atık suyun reaktöre verilmiş hızıyla orantılı olarak çıkış KOİ’sindeki yükseliş, HAS’ nin kısa olduğunu göstermektedir. HAS’ nin azalması, atık suyun etkili arıtımı için reaktörde kalma süresinin yetersiz olduğunu ifade etmektedir.

HAS 96 saatte sabit tutulan, atık suyun giriş boya konsantrasyonu 250 mg/l’den 300 mg/l’ ye kadar yükseltilmiştir. Anaerobik reaktörde 117-137 günler arasında uygulanan 250 mg/l’lik işletme koşullarında en yüksek renk giderimine (%61,11) ve %92,95’lik KOİ giderim değerine ulaşılmıştır. Bu koşullarda oluşan metan gazı ve aromatik amin miktarları da yüksek seviyededir. Boya konsantrasyonun 250 mg/l’den daha yüksek değerlerinde renk giderimi azalmaktadır. Bu azalma, boyanın yüksek konsantrasyonlarında bakteri aktivitesini inhibe etmesinden kaynaklanabilir. Toksikite test sonuçlarına göre, giriş Remazol Red 3BS boyasının bulunduğu sentetik atık suyun toksisite değeri ortalama EC₅₀ = 107 (5 dakikalık sonuç) ile 106 mg/l’dir (15 dakikalık sonuç). 250 mg/l’den yüksek boya konsantrasyonu reaktöre verildiğinde, boya reaktördeki anaerobik çamurla karışarak seyrelmekte ve bakteri inhibisyonunun başladığı derişime ulaştığı düşünülmektedir.

Anaerobik artımdan sonra sentetik atık su aerobik reaktöre ardışık olarak verilmiştir. Çalışmada ortalama olarak anaerobik reaktörde KOİ giderim verimi ortalama %89 iken, anaerobik-aerobik ardışık sistemde ortalama %92,5 olarak elde edilmiştir. Renk giderimi ise anaerobik reaktörde %56,5 iken, anaerobik-aerobik ardışık sistemde %66 olarak bulunmuştur. Benzer bir çalışmada, Kapdan ve diğerleri, 1000-8000 mg KOİ/l ve 50-400 mg/l arasında boyar madde konsantrasyonu içeren tekstil endüstrisi atık suyunun, 12-72 saat HAS'ne sahip ardışık anaerobik-aerobik sistem ile oda sıcaklığında fakültatif mikroorganizmalar kullanarak arıtılabilirliğini araştırmışlar ve en yüksek verimi 3000 mg/l başlangıç KOİ konsantrasyonu ve 100 mg/l boyar madde konsantrasyonu ile elde etmişlerdir. Bu durumda, anaerobik reaktörde %85 renk giderimi elde edilirken, aerobik şartlar altında renk giderimi %15 bulunmuş ve buna karşılık aerobik aşamada %90 KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Kapdan vd., 2003)

Azo boyar maddeleri anaerobik koşullarda azo çekirdeğinin kırılması sonucunda rengini kaybetmekte ve ara ürün olarak aromatik aminler oluşmaktadır. Oluşan ara ürünler ancak aerobik kademedede giderilebilmektedir. Anaerobik/Aerobik ardışık sistemin toplam aromatik amin giderim sonuçları şekil 4.9'da verilmiştir. Azo boyanın kimyasal indirgenmesi sonucunda elde edilen TAA verileri başlangıç değeri kabul edilmiştir. Anaerobik reaktör çıkışında elde edilen TAA miktarı bu kademedede TAA'ların biriktiğini göstermektedir. Aerobik kademedede TAA giderim veriminin %46 olarak belirlenmesi oluşan ara ürünlerin kısmen giderildiğini ifade etmektedir.

Anaerobik arıtımın kararlılığı hakkında bilgi edinmemizi sağlayan pH, alkalinite ve uçucu yağ asit değişimi çalışma süresince takip edilmiştir. pH değerleri incelendiğinde reaktörde uygulanan tüm HAS ve OYO denemelerinde pH 7,7 ile 8 arasında değişmiştir. Bu kararlılık bikarbonat tamponlanmasından kaynaklanmaktadır (Jimenez, et al., 2003). 1000 mg l⁻¹ altındaki alkalinite değerlerinde tamponlama yetersizdir. Bu yüzden, düşük alkaliniteye sahip bu atık suya 4,5-5 g l⁻¹ NaHCO₃ ilave edilmiştir. Tamponlama işlemi, reaktörde metanojenik bakterilerin en iyi geliştiği pH aralığını korumaktadır ve reaktörün asitlenmesine karşı bir önlemdir.

Süreç kararlılığının takibinde kullanılan UYA/alkalinite oranlarının 0,4'den küçük olması reaktörün kararlı 0,4-0,8 arasında olması kısmen kararlı, 0,8'den büyük olması ise kararsız olduğunu göstermektedir (Behling, et al., 1997). Çıkış suyunun UYA/BA

oranının artması reaktörde asit üreten bakterilerin daha aktif hale geldiğini göstermektedir. Anaerobik reaktörde toplam uçucu yağ asit derişimi asetik asit cinsinden 416-510 mg l⁻¹ arasında değişmiştir (Şekil 4.4). Tüm optimizasyon çalışmaları boyunca UYA/alkalinite değeri önerilen sınır aralığı içerisinde 0,26-0,34 arasında değişmiştir. bu süreç içerisinde HAS'nin azaltılması UYA/alkalinite oranında dalgalanmalara neden olmuş ve bu dalgalanmaların KOİ giderimi ve gaz üretim veriminde olumsuz yönde etkilendiği gözlemlenmiştir.

Anaerobik arıtımın optimizasyon sürecinin izlenmesinde önemli bir parametre olan metan üretimi değerleri çizelge 4.20'de verilmiştir. Reaktörde metan üretimi en düşük 0,279 CH₄ l⁻¹gün⁻¹ den en yüksek 0,911 CH₄ l⁻¹gün⁻¹ arasında değişmiştir. optimum koşullara ulaşıncaya kadar metan üretiminde, toksisiteye ve OYO ya bağlı olarak artış gözlenmiştir. OYO arttığında, metan üretiminde azalma gözlenmiştir.

Remazol Red 3 BS azo boyasının toksisite değeri, anaerobik çıkış ve aerobik çıkış toksisite değerleri çizelge 4.24'de verilmiştir. Giriş Remazol Red 3 BS içeren sentetik atık suyunun toksisite değeri 5 dakika için EC₅₀ = 107 mg/l, 15 dakika için 106 mg/l bulunmuştur. Anaerobik arıtım sonrası toksisite oranının ana forma göre arttığı gözlenmiştir (ortalama değerler 5 dakika için EC₅₀ =18 mg/l, 15 dakika için 15 mg/l). Boyanın anaerobik arıtım sonrasında oluşturduğu aromatik aminlerin toksisiteyi arttırdığı düşünülmektedir. Aerobik arıtım sonrası ise çıkış suyunun toksisitesinin ana forma göre azaldığı belirlenmiştir (ortalama değerler 5 dakika için EC₅₀ =125 mg/l, 15 dakika için 122 mg/l). Aerobik arıtım sonrasında aromatik aminlerin kısmen giderilmesiyle toksisite azalmıştır.

Burazol Blue ED azo boyasının anaerobik kesikli ve anaerobik-aerobik sürekli reaktör çalışması

Kesikli çalışmalarda, birçok faktör ve düzeylerini bir arada araştırma fırsatı sağlayan deneysel tasarım sonucunda en yüksek renk ve KOİ giderimi 0,3 g/l'lik boya konsantrasyonunda ve 1,2 g/l inokulum miktarında bulunmuştur. Ancak inokulum düzeyleri arasındaki KOİ giderimi farklılığı, kayda değer değildir. Ortama aşu olarak

ilave edilen mikroorganizmalar ortamdaki C ve enerji kaynaklarını kullanarak, ortama adapte olarak çoğalırlar. Bu yüzden az miktarda inokulum kullanmak avantaj olabilir. Azo boyar maddelerin elektron eksikliği göstermesi nedeniyle aerobik ortamda parçalanmasını oksijen engellemektedir. Dolayısıyla azo bağı anaerobik bir ortamda yardımcı besi maddesi varlığında ve boyanın da son elektron alıcısı olarak rol oynaması sonucu kırılmakta, renk giderimi sağlanmakta ve oluşan ara ürünler de aerobik kademedeki ayrışmaktadır. Renk giderimi glukozun anaerobik parçalanması sırasında oluşan elektronlarla gerçekleştiğinden, besi maddesinden koparılan elektronlarla boya molekülleri arasındaki gerçekleşecek reaksiyonda elektron sayısı da etkilidir. Üretilen elektron sayısı da ortamdaki glukoz miktarı ile doğru orantılıdır. Kesikli çalışmada elde ettiğimiz istatistiksel verilere göre renk giderimi için glukozun 1 g/l'lik miktarı yeterlidir ve daha fazlası renk giderim verimini değiştirmemektedir. Ancak KOİ giderimi için 3 g/l'lik glukoz miktarı en iyi sonucu verdiği için sürekli reaktör çalışmalarında bu miktarlar denenmiştir. Boya konsantrasyonunun 0,3 g/l'lik konsantrasyonda en iyi arıtım koşullarının gözlenmesi sürekli reaktör çalışmalarında bu konsantrasyonları deneme açısından bir temel oluşturmuştur. Méndez-Paz ve ark. Acid Orange 7 azo boyasıyla kesikli anaerobik arıtım çalışmasında yüksek giderim oranlarının glukozun ve boya konsantrasyonunun yüksek miktarlarında bulmuşlardır (Méndez-Paz, et al., 2005).

Anaerobik arıtımın ekonomik ve verimli olabilmesi için başlıca organik yükleme oranı (OYO), hidrolik alıkonma süresi (HAS), giriş KOİ değeri gibi parametrelerin optimizasyonu gerekmektedir. Optimizasyon çalışmalarının başlatılmasında, kesikli reaktör denemelerinde belirlenen en uygun KOİ esas alınmış ve parametreler değiştirilerek 266 gün boyunca renk ve KOİ giderimi başta olmak üzere çizelge 4.22'de belirtilen parametreler takip edilmiştir.

Bu süreç içerisinde; reaktörde optimum koşullara ulaşıncaya kadar HAS 48 saatten 96 saate kadar artırılmıştır. Daha sonra HAS sabit tutularak (96 saat) OYO değiştirilerek KOİ ve renk giderimi takibi yapılmıştır. Buna bağlı olarak organik yükleme günde 0,74-1,48 g KOİ l⁻¹ arasında değişmiş olup, KOİ giderimi %45-93 arasında değişmiştir. Organik yüklemenin günde 1,48 g KOİ l⁻¹ olduğunda KOİ giderimi %45'tir. Bu aşamada UYA miktarında yükseliş gözlenmekte olup inhibisyon etkisi buradan kaynaklanabilir. Atık suyun reaktöre verilmiş hızıyla orantılı olarak çıkış

KOİ'indeki yüksek değer HAS' nin yetersiz olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, giriş suyunun hızı, atık suyun etkili arıtımı için reaktörde yeterli süre kalmasını engellemektedir. Benzer bir çalışmada, Santos ve diğerleri (2005), HÇYR kullanarak farklı HAS'lerinde sentetik hazırlanmış tekstil endüstrisi atık suyunu arıtmışlar ve HAS'nin 100 saatten 6 saate inmesi halinde KOİ giderim verimi %80'den %59'a düştüğünü tespit etmişlerdir.

Anaerobik reaktör çalışmalarında HAS 96 saat olarak sabit tutulduktan sonra atık suyun giriş boya konsantrasyonu 100 mg/l'den 600 mg/l' ye kadar yükseltilmiştir. Reaktörde 202-230 günler arasında uygulanan 250 mg/l'lik işletme koşullarında en yüksek renk giderimine (%70) ve %89,4'lük KOİ giderim değerine ulaşılmıştır. Bu koşullarda oluşan metan gazı ve aromatik amin miktarları da yüksek seviyededir. Boya konsantrasyonunun 250 mg/l'den daha yüksek değerlerinde renk giderimi azalmaktadır. Bu azalma, boyanın yüksek konsantrasyonlarında bakteri aktivitesini inhibe etmesinden kaynaklanabilir. Toksikite test sonuçlarına göre, giriş Burazol Blue ED boyasının bulunduğu sentetik atık suyunun toksik değeri ortalama $EC_{50} = 116$ (5 dakikalık sonuç) ile 121 mg/l (15 dakikalık sonuç) bulunmuştur. 250 mg/l'den yüksek boya konsantrasyonu reaktöre verildiğinde, boya reaktördeki anaerobik çamurla karışarak seyrelmekte ve bakteri inhibisyonunun başladığı derişime ulaştığı düşünülmektedir. Anaerobik artımdan sonra sentetik atık su aerobik reaktöre ardışık olarak verilmiştir. Çalışmada ortalama olarak anaerobik reaktörde KOİ giderim verimi yaklaşık % 85 iken, anaerobik-aerobik kombine sistemde %93 olarak elde edilmiştir. Renk giderimi açısından ise anaerobik reaktörde %61 iken, anaerobik-aerobik kombine sistemde %68 olarak bulunmuştur. O'Neill ve diğerleri (2000) tarafından yapılan bir çalışmada 3343 mg/l'lik giriş KOİ'si YAÇYR'de 1 günlük HAS'de %72,9 giderim oranıyla 906 mg/l'ye düşerken, %12 giderim oranıyla aerobik reaktörle 16 saat'lik HAS'de 507 mg/l'ye düşürülerek toplamda 84,8'lik bir KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Renk giderim verimleri ise anaerobik reaktörde %64 olurken, anaerobik-aerobik ardışık sistemde % 75,1 olarak gerçekleşmiştir.

Azo boyar maddeleri anaerobik koşullarda azo çekirdeğinin kırılması sonucunda rengini kaybetmekte ve ara ürün olarak aromatik aminler oluşmaktadır. Oluşan ara ürünler ancak aerobik kademedede giderilmektedir. Anaerobik/Aerobik ardışık sistemin toplam aromatik amin giderim sonuçları şekil 4.9'da verilmiştir. Azo boyanın kimyasal

indirgenmesi sonucunda elde edilen veriler başlangıç değeri kabul edilmiştir. Anaerobik reaktör çıkışında elde edilen TAA değerleri bu kademedede TAA'ların biriktiğini gösterirken aerobik kademedede %54 olarak elde edilen giderim verimi kısmi olarak oluşan ara ürünlerin giderildiğini göstermektedir. Benzer bir çalışmada, Işık ve Sponza (2004), sentetik olarak hazırlanmış pamuklu tekstil atık suyunu HÇYR/aerobik tam karışimli reaktör (TKR) düzeninde ardışık reaktör sistemi kullanarak toplam %92 KOİ giderimi ve tam renk giderimi ile arıtmışlardır. Çalışmada, anaerobik reaktör 2,8 günlük bir hidrolik bekleme süresine sahip olup %67 KOİ giderimi sağlarken, aerobik reaktörde 10 günlük bekleme süresinde %77 KOİ giderimi sağlanmıştır. Ayrıca, anaerobik adımda meydana gelen aromatik aminler, aerobik kademedede %50 civarında giderilmiştir.

Çalışma boyunca sürekli izlenen pH, alkalinite ve uçucu yağ asit değişimi anaerobik arıtım sürecinin kararlılığı hakkında önemli bilgiler sağlar. pH değerleri incelendiğinde reaktörde uygulanan tüm HAS ve OYO denemelerinde pH 7,4 ile 7,8 arasında değişmiştir. Bu kararlılık karbonat/bikarbonat tamponlanmasından kaynaklanmaktadır (Jimenez, et al., 2003). 1000 mg l⁻¹ altındaki alkalinite değerlerinde tamponlama yetersizdir. Bu yüzden, düşük alkaliniteye sahip bu atık suya 4 g l⁻¹ NaHCO₃ ilave edilmiştir. Tamponlama işlemi, reaktörde metanojenik bakterilerin en iyi geliştiği pH aralığını korumaktadır. Yüksek pH değerleri ve tamponlama kapasitesi reaktörün asitlenmesine karşı bir garantidir.

UYA/alkalinite oranları süreç kararlılığının takibinde kullanılmaktadır. Çıkış suyunun UYA/BA oranının artması reaktörde asit üreten bakterilerin daha aktif hale geldiğini göstermektedir. Toplam uçucu yağ asit derişimi asetik asit cinsinden 405-820 mg l⁻¹ arasında değişmiştir (Şekil 4.11). UYA/ Alkalinite oranının 0,3-0,54 arasında değiştiği görülmektedir (Çizelge 4.22). Arıtım süreci boyunca UYA/Alkalinite oranı 0-34 günler ve 244-266 günler haricinde Behling ve diğerleri tarafından belirtilen kararlı değer olan 0,4'den düşük olmuştur. (Behling, et al., 1997). Reaktörün ilk 34 gününde uygulanan HAS'ın 48 saat olması sebebiyle organik yükleme oranı yüksek olmuş ve metanojenlerin aktif olmasına fırsat verilmediği anlaşıldığı için hidrolik alıkonma süresi 72 saate daha sonra da 96 saate yükseltilmiştir. Son 20 günde ise giriş boya konsantrasyonu 600 mg/l olduğunda metanojenlerin büyümelerinin inhibe olduğu

düşünülmektedir. Süreç kararlılığının korunmasında önemli bir faktör olan HAS'ın belirlenmesinde UYA/alkalinite oranındaki değişimden de yararlanılmıştır.

Her bir organik yükleme çalışmasında anaerobik dolgulu yatak reaktörde elde edilen metan üretim değerleri çizelge 4.22'de görülmektedir. Reaktörde metan üretimi en düşük $0,280 \text{ CH}_4 \text{ l}^{-1}\text{gün}^{-1}$ den en yüksek $1,319 \text{ CH}_4 \text{ l}^{-1}\text{gün}^{-1}$ arasında değişmiştir. Metan verimi, organik yükleme günde $1,48 \text{ g KOİ l}^{-1}$ olduğunda $0,281 \text{ CH}_4 \text{ l}^{-1}$ atık su gün^{-1} olarak göstermiştir. Organik yükleme günde $0,758 \text{ g KOİ l}^{-1}$ 'e düşürüldüğünde metan veriminde artış gözlenmiştir. Metan üretimi sürecin izlenmesinde önemli bir parametredir.

Burazol Blue ED azo boyasının toksisite değeri, anaerobik çıkış ve aerobik çıkış toksisite değerleri çizelge 4.24'de verilmiştir. Giriş Burazol Blue ED sentetik atık suyunun toksisite değeri ortalama olarak $EC_{50} = 112 \pm 0,2$ ile $114 \pm 0,4 \text{ mg/l}$ bulunmuştur. Anaerobik arıtım sonrası toksisite oranının ana forma göre arttığı gözlenmiştir (ortalama değerler $EC_{50} = 39$ ile 34 mg/l). Aerobik arıtım sonrası ise çıkış suyunun toksisitesinin ana forma göre azaldığı belirlenmiştir (ortalama değerler $EC_{50} = 148$ ile 149 mg/l). Boyanın anaerobik arıtım sonrasında oluşturduğu aromatik aminlerin toksisiteyi arttırdığı düşünülmektedir. Aerobik arıtım sonrası ise toksisite, aromatik aminlerin kısmen giderilmesiyle azalmıştır. Benzer bir çalışmada, Gottlieb ve diğerleri azo boyaların renk giderimi sonrası toksisite çalışmalarında, Reactive Black 5 azo boyasının anaerobik arıtım sonrası toksisitesinin arttığı, aerobik arıtım sonrası ise azaldığı belirlenmişlerdir (Gottlieb, et al., 2003).

Sonuç olarak çalışmada kullanılan Remazol Red 3 BS ve Burazol Blue ED azo boyaların anaerobik kademedede, yapılarındaki azot bağlarının kopmasıyla renk giderimi gerçekleşmiş ve aromatik aminler oluşmuştur. Oluşan bu ara ürünler ise aerobik kademedede kısmen giderilmiştir. Sonuçlar, her iki boya için karışık bakteriyel kültürün yüksek renk giderici etkinliği olduğunu göstermektedir. Yapısal olarak farklı olan iki azo boyanın karışık bakteri kültürü ile renginin giderilmesi, anaerobik şartlarda renk gideriminin spesifik bir proses olmadığı düşüncesini ortaya çıkarmaktadır. Bu bilgiler ışığında, biyolojik renk giderim mekanizması ileride çalışılması gereken konulardan birisidir. Ayrıca anaerobik/aerobik ardışık sistemlerde tekstil atık sularının pilot çapta

uygulanmasına yönelik çalışılması, sistemin büyük çapta uygulanabilirliğini ortaya koyması açısından yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Angenent, L.T., Karim, K., Al-Dahhan, M.H., Wrenn, B.A. and Domiguez-Espinosa R., 2004, Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater, *TRENDS in Biotechnology*, 22 (9), 477-485.
- APHA-AWWA-WPCF., 1992, Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th Ed., Washington DC., American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, 10-137 p
- Baltacı, F., 2000, Su Analiz Metotları, İçme suyu ve Kanalizasyon Dairesi Başkanlığı, 333 s.
- Behling, E., Diaz, A., Colina, G., Herrera, M., Gutierrez, E., Chacin, E., Fernandez, N. and Forster, C., 1997, Domestic wastewater treatment using a UASB reactor, *Bioresource Technology*, 61, 239-245.
- Cariell, C., Barclay, S., Naidoo, N., Buckley, C., Mulholland, D. and Senior, E., 1995, Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions, *Water SA*, 21, 61-69.
- Cervantes, F., Van der Zee, F., Lettinga, G. and Field, J., 2001, Enhanced decolourisation of acid orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators, *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 44, 123.
- Chávez, P., 2005, Poultry slaughter wastewater treatment with an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor, *Bioresource Technology*, 96, 1730-1736.
- Çömlekçi, N., 2003, Deney Tasarımı İlke ve Teknikleri, Alfa Basım Yayım Dağıtım Ltd. Şti., 465 s.
- Demirer, G., Duran, M., Güven, E., Ugurlu, Ö., Tezel, U. and Ergüder, T., 2000, Anaerobic treatability and biogas production potential studies of different agro-industrial wastewaters in Turkey, *Biodegradation*, 11, 401-405.
- Demirer, G. and Speece, R., 1998, Anaerobic biotransformation of four 3-carbon compounds (acrolein, acrylic acid, allyl alcohol and n-propanol) in UASB reactors, *Water Research*, 32, 747-759.
- dos Santos, A.B., Cervantes, F.J. and van Lier, J.B., 2007, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresour Technol*, 98, 2369-2385.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Eltem, R., 2001, Atık Sular ve Arıtım, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No:172, 188s.
- Gingell, R. and Walker, R., 1971, Mechanisms of azo reduction by *Streptococcus faecalis* II. The role of soluble flavins, *Xenobiotica*, 1, 231-239.
- Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A. and Forsythe, S., 2003, The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation, *Journal of biotechnology*, 101, 49-56.
- Gönenç, İ.E., Timur, A. ve Çiler, M., 1985, Havasız biyolojik yöntemlerle kuvvetli atık suların arıtım esasları ve tasarımı, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Çevre Araştırma Grubu, Proje No: ÇAG 88, 137s.
- Gülen, J. and Arslan, H., 2005, Biogas, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 4, 121-129.
- Haug, W., Schmidt, A., Nortemann, B., Hempel, D., Stolz, A. and Knackmuss, H., 1991, Mineralization of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by a 6-aminonaphthalene-2-sulfonate-degrading bacterial consortium, *Applied and environmental microbiology*, 57, 3144.
- Işık, M., Sponza, D., 2003, Effect of different oxygen conditions on decolorization of azo dyes by *Escherichia coli*, *Pseudomonas* sp. and fate of aromatic amines, *Process Biochemistry*, 38, 1183-1192.
- Işık, M., Sponza, D.T., 2004, Simüle tekstil atık suyunun anaerobik/aerobik arıtımı, *Ekoloji Dergisi*, 14, 53, 1-8.
- İşçen, F., 2006, Eskişehir’de yer alan tarıma dayalı sanayilere ait yüksek organik madde içerikli atık suların anaerobik arıtılabilirliklerinin ve metan üretim potansiyellerinin araştırılması, doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 112 s.
- Jimenez, A., Borja, R. and Martn, A., 2003, Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater, *Process Biochemistry*, 38, 1275-1284.
- Johnson, E.A., 1999, Anaerobic Fermentations, *Manual of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 830 p.
- Kapdan, I. and Oztekin, R., 2003, Decolorization of textile dyestuff Reactive Orange 16 in fed-batch reactor under anaerobic condition, *Enzyme and Microbial Technology*, 33, 231-235.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kapdan İ.K., Tekol M., Sengul F., 2003, Decolorization of simulated textile wastewater in anaerobic-aerobic sequential treatment system, *Process Biochemistry*, 38, 1031-1037.
- Kapdan İ.K ve Alparslan S., 2004, Tekstil endüstrisi atıksularından anaerobik-aerobik ardışık reaktör sisteminde KOI ve renk giderimi, *ÇEVRE 2004 I. Ulusal Çevre Kongresi Cumhuriyet Üniversitesi*, 217-223.
- Karaca, H., 2007, Tekstil boyar maddelerin mikrobiyal renk giderimi, Yüksek lisans tezi, Anadolu üniversitesi, 73 s.
- Kocaer, F., Alkan, U., 2002, Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 1.
- Kurtoğlu, N., Şenol, D., 2004, Tekstil ve Ekolojiye Genel Bakış, Karsinojen ve Allerjik Etki Yapabilen Tekstil Kimyasalları, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi* 7, 26-31.
- Li, Z. and Wrenn, B., 2004, Effects of ferric hydroxide on the anaerobic biodegradation kinetics and toxicity of vegetable oil in freshwater sediments, *Water Research*, 38, 3859-3868.
- Machenbach, I., 1998, Membrane technology for dyehouse effluent treatment, *Membrane Technology*, 1998, 7-10.
- Manu, B. and Chaudhari, S., 2002, Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes, *Bioresource Technology*, 82, 225-231.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I., Marchant, R. and Smyth, W., 2001, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, 81-87.
- Méndez-Paz, D., Omil, F. and Lema, J., 2005, Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under batch conditions, *Enzyme and Microbial Technology*, 36, 264-272.
- Montgomery, D., 2001, *Design and analysis of experiments* John Wiley & Sons, New York.
- Muluk, Z., Kurt, S., Karağaoğlu, E., Toktamış, Ö., 2009, Deney düzenlemede istatistiksel yöntemler, gazi kitabevi Ankara, 363 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F., Hawkes, D. and Wilcox, S., 2000, Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 249-254.
- Oren, A., Gurevich, P. and Henis, Y., 1991, Reduction of nitrosubstituted aromatic compounds by the halophilic anaerobic eubacteria *Haloanaerobium praevalens* and *Sporohalobacter marismortui*, *Applied and environmental microbiology*, 57, 3367.
- Özdemir, G. ve Eltem, R., 2001, Su ve atık suların mikrobiyolojik incelenmesi ve arıtım uygulamaları, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:167, 214 s.
- Pielesz, A., 1999, The process of the reduction of azo dyes used in dyeing textiles on the basis of infrared spectroscopy analysis, *Journal of Molecular Structure*, 511, 337-344.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Santos, AB., Bisschops, I.A.E., Cervantes, F. J., 2005, The transformation and toxicity of anthraquinone dyes during thermophilic (55 °C) and mesophilic (30 °C) anaerobic treatments, *Journal of Biotechnology*, 115, 345–353.
- Slokar, Y. and Majcen Le Marechal, A., 1998, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37, 335-356.
- Socha, K., 1991, Treatment of textile effluents, *Textile Month*.
- Soto, M., Méndez, R. and Lema, J., 1993, Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up, *Water Research*, 27, 1361-1376.
- Sponza, D. ve Işık, M., 2002, Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process, *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 102-110.
- Vidal, G., Carvalho, A., Méndez, R. and Lema, J., 2000, Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters, *Bioresource Technology*, 74, 231-239.
- Vlyssides, A., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, P. and Zorpas, A., 2000, Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, *Waste Management*, 20, 569-574.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Weisburger, J., 2002, Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health* 1, Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 506, 9-20.

Welham, A., 2000, The theory of dyeing(and the secret of life), Journal of the Society of Dyers and Colourists, 116, 140-143.

Zee, F., 2002, Anaerobic azo dye reduction, Doktoral thesis, Universty of Wageningen, Germany, 142 p.