

Sentetik Tekstil Atık Sularının Anaerobik-Aerobik Ardışık Sistemde Arıtımı

Banu Oben Temur

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyoloji Anabilim Dalı

Ağustos 2012

Synthetic Textiles Wastewater Treatment By Anaerobic-Aerobic Sequential Process

Banu Oben Temur

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Biology

August 2012

Sentetik Tekstil Atıksularının Anaerobik-Aerobik Ardışık Sistemlerde Arıtımı

Banu Oben Temur

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

Danışman: Prof. Dr. Semra İLHAN

Ağustos 2012

ONAY

Biyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Banu Oben TEMUR'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Sentetik Tekstil Atık Sularının Anaerobik-Aerobik Ardışık Arıtımı" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Semra İLHAN

İkinci Danışman : Doç. Dr. Cansu FİLİK İŞÇEN

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Semra İLHAN

Üye : Doç. Dr. Cansu FİLİK İŞÇEN

Üye : Doç. Dr. Ahmet ÇABUK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Buket KUNDUHOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yeliz AŞÇI

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Günümüzde hızlı bir artış gösteren endüstriyel gelişme, çevre sorunlarının ortaya çıkmasına ve tüm canlıları olumsuz yönde etkilenmesine neden olmuştur. Özellikle endüstrilerden kaynaklanan atıksular bu sorunları oluşturan en büyük etkindir. Bu sebeple son yıllarda endüstriyel atık suların arıtılması ile ilgili çalışmalar yoğunluk kazanmış ve farklı yöntemler geliştirilmiştir. Kullanılacak arıtma yönteminin yüksek verimde arıtım sağlamasıyla beraber ekonomik olarak da uygun olması gerekmektedir.

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan 3 azo boya (Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R) içeren sentetik atıksuyunun ardışık anaerobik- aerobik sürekli sistemde arıtımı amaçlanmıştır.

Sürekli sistemde Yukarı Akışlı Anaerobik Dolgulu Yatak Reaktör (YADYR) ve Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör (SKTR) ardışık olarak kullanılmıştır. Reaktör 0,01-0,15 g/l arasında değişen konsantrasyonlarda azo boya karışımı içeren sentetik atık su ile 177 gün boyunca beslenmiştir. Sürekli çalışmalar sırasında anaerobik prosesinde en yüksek renk giderimi 50 mg/l'de %83,1 olarak bulunmuştur. En yüksek KOİ giderimi ise 100 mg/l'de %97,3 olarak bulunmuştur. Aerobik prosesinde en yüksek renk giderimi 100mg/l'de %81,7 olarak bulunmuştur. En yüksek KOİ giderimi ise 100 mg/l'de %97,5 olarak bulunmuştur. Anaerobik safhada oluşan aromatik aminler nedeniyle artan toksisite düzeyi ardışık aerobik prosesle azalmıştır. Elde edilen sonuçlar anaerobik-aerobik arıtım sonucunda azo boyaların indirgendiğini göstermektedir.

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

SUMMARY

Recently, industrial development which is increasing fast gave rise to environment problems and had negative impact on all living organisms. Particularly waste waters which are originated from industries are the biggest factor of that issue. For that reason studies about treating industrial waste waters have been increasing and different methods were developed. The using treatment method must afford high efficiency and also should be available economically.

This study focused on the treatment of mixed three azo dyes, Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R, using a sequential anaerobic-aerobic system.

In continuous system, up-flow anaerobic packed bed reactor (YADYR) and stirred tank reactor (SKTR) was used as sequential. From 0,01-0,15 g/l with varying concentrations of containing a mixture of azo dyes were used as the synthetic wastewater. As a result of constant researches the highest colour reduction is found as %83,1 in 50 ppm of 16,5 mg/l colour concentration. And the highest KOI reduction is found as %97,5 in 100 ppm of 33 mg/l colour concentration. Effects of operating parameters on removal of colour and COD were evaluated. With the sequential anaerobic-aerobic treatment system; color and chemical oxygen demands (COD) of synthetic textiles wastewater largely fixed by the anaerobic process. The rising level of toxicity due to the becoming of aromatic amines in the anaerobic stage decreased by the sequential aerobic process. According to the obtained results at the end of the anaerobic-aerobic treatment shows that the azo dyes are reduced.

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

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca bize hertürlü fedakarlığı gösteren, desteğini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Semra İLHAN'a,

Deneyisel çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, ilgi ve desteğini gördüğüm, danışman 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,

Deneyisel çalışmalarım sırasında hertürlü ilgi ve yardımı gösteren çalışma arkadaşım Burcu AKÇAL'a,

Laboratuvar'daki çalışma arkadaşlarım Ceren ÖZKAN ve Aysel KAYA'ya

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

Yaşamımın her döneminde yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Boyar maddelerin özellikleri	3
2.2 Tekstil atıksularının özellikleri.....	4
2.3 Tekstil atıksularının arıtım yolları.....	4
2.3.1 Kimyasal Yöntemler	5
2.3.1.1 Oksidasyon	5
2.2.1.2 Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi	7
2.2.1.3 Kukurbituril	7
2.3.2 Fiziksel yöntemler.....	7
2.3.2.1 Adsorpsiyon	7
2.3.2.2 Membran filtrasyonu	8
2.3.2.3 İyon değişimi	8
2.3.3 Biyolojik arıtım.....	8

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.3.1 Aerobik arıtım.....	9
2.3.3.2 Anaerobik arıtım.....	10
2.3.4 Çalışmada kullanılan reaktörler	12
2.3.4.1 Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktör (YAADYR)	12
2.3.4.2 Sürekli karıştırmalı tank reaktör	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
3.1 Materyal.....	14
3.1.1 Azo boyalar	14
3.1.1.1 Azo boyaların kimyasal yapısı	14
3.1.2 İnolulum çeşitleri.....	15
3.1.2.1 Anaerobik çamur	15
3.1.2.2 Aktif çamur	15
3.1.3 Besiyerleri ve kimyasallar.....	16
3.2 Yöntemler	20
3.2.1 Azo boyaların absorpsiyon spektrumun taranması.....	20
3.2.2 Sentetik tekstil atık suyun hazırlanışı	20
3.2.3 Renk giderimi belirleme yöntemi.....	20
3.2.4 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	21
3.2.5 Askıda katı madde (AKM).....	22
3.2.6 pH	23
3.2.7 Alkalinite.....	23
3.2.8 Uçucu yağ asitleri.....	24
3.2.9 Aromatik aminlerin tayini.....	25
3.2.10 Anaerobik arıtım çalışmaları.....	25

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.11 Aerobik arıtım çalışmaları	26
3.2.12 Toksikite çalışmaları	26
4. SONUÇLAR	27
4.1 İnokulumların özellikleri.....	27
4.1.1 Anaerobik çamur	27
4.1.2 Aktif çamur.....	27
4.2 Azo boyaların absorpsiyon spektrum taranması.....	27
4.3 Anaerobik arıtım sonuçları	28
4.4 Aerobik arıtım sonuçları.....	33
4.5 Anaerobik-Aerobik ardışık sistemin toplam aromatik amin giderimi	34
4.6 Ekotoksikolojik çalışma sonuçları.....	35
5. TARTIŞMA	37
KAYNAKLAR	42

ŞEKİLLER

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktör (YAADYR).....	12
2.2 Sürekli karıştırılmalı tank reaktör.....	13
3.1 Azo boyaların kimyasal yapısı	14
4.1 Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R azo boya karışımının yukarı akışlı dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları.....	30
4.2 Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R azo boya karışımının yukarı akışlı dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları.....	31
4.3 Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R azo boya karışımının yukarı akışlı dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları.....	32
4.4 Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R azo boya karışımının anaerobik-aerobik arıtım sonuçları	34
4.5 Anaerobik-aerobik sistemin toplam aromatik amin giderim sonuçları	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Örneğin alkalinite miktarının hesaplanması.....	23
4.1 Sürekli çalışmalarda kullanılan anaerobik çamurun özellikleri.....	27
4.3 Boya karışımının anaerobik sonuçları.....	29
4.4 Anaerobik giriş ve aerobik çıkış parametreleri.....	33
4.5 Azo boya karışımının toksisite değerleri.....	36

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

Açıklama

KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Madde
UYA	Uçucu Yağ Asitleri
HAS	Hidrolik Alıkonma Süresi
OYO	Organik Yükleme Oranı
TAA	Toplam Aromatik Amin
BO	Bazal Ortam
BA	Bikarbonat Alkalinitesi
YAADYR	Yukarı Akışlı Anaerobik Dolgulu Yatak Reaktör
SKTR	Sürekli Karıştırılmalı Tank Reaktör

1. GİRİŞ

Hızlı bir artış ve gelişme gösteren sanayileşmede tekstil endüstrisi önemli bir yer tutmaktadır (Üstün vd., 2004). Buna bağlı olarak tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular da miktar olarak çok fazladır. Tekstil endüstrisi diğer endüstriyel sektörlere nazaran deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonu göz önüne alındığında çevreyi en çok kirleten endüstri olarak nitelendirilmektedir (Uzal vd., 2005; Şen ve Demirer, 2003).

Dünyada 100.000'nin üzerinde ticari boya vardır ve her yıl 7×10^5 tonun üzerinde boyarmadde üretilmektedir. Üretilen yıllık boya miktarının yarısından fazlasını oluşturan boyar madde türü, bir veya daha fazla azo bağı (-N=N-) içermeleri ile karakterize edilen azo boyalardır (Yılmaz vd., 1999). Azo boyar maddeleri tekstil ürünlerinin boyamasında yaygın olarak kullanılmakta olup renkleri, biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlılar üzerinde potansiyel bir toksisite nedeni olmaları ile atık su arıtımında problem yaratmaktadırlar. Azo boyaların 10–50 mg/l gibi çok düşük derişimlerde bile renk vermesi, alıcı ortamlarda estetik görünümün bozulmasına ve suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olmaktadır. Azo grubundaki boyarmaddelerin bir kısmı anaerobik ortamda parçalanarak benzidin gibi insanlar üzerindeki toksik etkisi bilinen aromatik aminlere dönüşmektedir. Oluşan bu aromatik aminlerin arıtma tesislerindeki mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkileri de bilinmektedir (Sponza and Işık, 2002).

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, çamur problemi, yüksek maliyet, tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığı gibi dezavantajları nedeni ile çok yoğun kullanım alanı bulamamaktadır. Yapılan çalışmalar azo bileşiklerinin biyolojik olarak parçalanması ve renksizleştirilmesinin indirgeyici anaerobik biyosüreçlerle gerçekleştiğini göstermiştir (Cariell, et al., 1995). Azo indirgenmesi elektrokimyasal bir

reaksiyon olup azo boyar maddeler mikroorganizmalar tarafından elektron taşıma zincirinde son elektron alıcısı olarak kullanılmaktadır. 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 aynı koşullarda daha ileri bir kademeye ayrışmamakta, oluşan aromatik bileşikler ancak aerobik koşullarda 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 and Sponza, 2004).

Bu çalışmada üç farklı azo boyarmadde içeren (Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R) sentetik atık suyun YADYR ve SKTR'ler kullanılarak anaerobik-aerobik ardışık biyolojik arıtımı sırasında optimum KOİ giderim koşullarının belirlenmesi ve anaerobik arıtım sürecinde oluşan toksik özellikteki aromatik aminlerin giderilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Boyar Maddelerin Özellikleri

Boya molekülleri kromofor ve oksokromlardan oluşur. Boyarmadde molekülleri, aromatik yapı gibi, görünür ışığı (400-750 nm dalga boyunda) absorbe eden ve boyanın elyafın üzerine ve içine tutunması sağlayan kromojen gruplar içerir. Kromojen gruplar, kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapıdır. Kromofor renk verici anlamındadır, bir ya da birden çok bağ içermektedirler. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar. En yaygın kromofor grubu üretilen boyaların %80-90'ını oluşturan azo (-N=N-) sınıfıdır (Vandevivere vd., 1998; Sarıoğlu and Dean, 1998).

En önemli kromoforlar, azo (-N=N-), karbonil (-C=O-), metil (-CH=), nitro (-NO₂) ve guanid gruplarıdır. Önemli oksokromlar ise amin (-NH₃), karboksil (-COOH), sulfonat (-SO₃H), ve hidroksil (-OH)'dir (Zee, 2002).

Yukarıdaki boya grupları arasında en yaygını azo tipidir ve üretilen boyaların %60-70'ni oluşturur. Bu boyar maddeler yapılarındaki çift bağlı azo grubu (-N=N-) ile karakterize edilirler (Supaka, et al., 2001).

Oksokrom kısmı ise moleküle elektrolitik çözünme özelliği ve boya molekülünün tuz meydana getirmesini sağlar. Ayrıca boyanın renk tonunu da değiştirebilir fakat gerçek rengin ortaya çıkmasını sağlayamaz (Temiz, 1994).

Boyar maddeler içinde en fazla kayıp veren bu boya türünün, tekstil boyama süreci sırasında sıvıya karıştığı tahmin edilmektedir. Boyama prosesinde elyafa yapışmayan boyaların oranı %50'ye kadar boya tipine bağlı olarak değişebilir (Supaka, et al., 2001).

Azo boyalar karıştıkları atık sularda düşük konsantrasyonlarda daha ciddi boyutlarda çevre kirlenmesine neden olurlar (Supaka et al., 2001).

Bu maddeler içerdikleri kompleks aromatik moleküler yapıdan dolayı biyolojik olarak parçalanmalarının zor olması ve canlılar üzerinde toksik etki oluşturmaları nedeni ile atıksu içinde arıtılmaları zorunlu ve problemlidir (Işık ve Sponza 2001).

10-50 mg/l gibi çok düşük derişimdeki azo boyalar alıcı ortama karışıklarında;

- Renklerinden dolayı estetik açıdan probleme neden olmaktadır (Işık ve Sponza 2004).
- Canlılar üzerinde toksik etki oluşturmaktadır (Işık ve Sponza 2004).
- Besin zincirine kadar giren boya kompleksi besin maddesi olarak kullanılması sonucu sucul canlıların yanı sıra insan vücuduna kadar ulaşır (Chung and Stevens, 1993).
- Bazı azo boyaların aktif çamur ve akarsulardaki mikrobiyal oksidasyon sürecini inhibe ettiği belirtilmiştir (Kalemtaş, 2002).

2.2. Tekstil Atık Sularının Özellikleri

Tekstil endüstrisi tarafından oluşturulan atık suların ana kaynağı, doğal liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması basamaklarıdır. Bu basamakların yanı sıra haşılama ve haşıl sökme işlemleri de içerdikleri nişasta yüzünden atık sulara oldukça yüksek miktarda KOİ kazandırmaktadırlar. Kullanılan liflerin, boyarmaddelerin işletim sırasında kullanılan kimyasalların ve son ürünlerin çok çeşitli olmasından dolayı meydana gelen atık sular kimyasal kompleksliğe ve farklılığa sahiptir. Bu nedenle, bu tür atık sular alışlagelen atık su arıtım tesisleri ile yeterli derecede arıtılamamaktadır (Pagga and Brown, 1986; Donlon, et al., 1997; Rajaguru, et al., 2000).

2.3 Tekstil Atık Sularının Arıtım Yolları

Tekstil atık suyunu arıtmak için geçmişte ve günümüzde kullanılan yöntemler genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılır:

2.3.1 Kimyasal yöntemler

Atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olması sebebiyle kimyasal yöntemler tekstil atık sularının arıtımında kullanılmaktadır (Socha, 1991).

2.3.1.1 Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar madde giderilir (Robinson, et al., 2001).

Fenton ayıracı (H_2O_2 -Fe(II) Tuzları)

Fenton ayıracı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atık suların oksidasyonu için uygundur. Atık suların fenton ayıracı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi absorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayıracı ile arıtımın dezavantajı ise floklaşma işlemi de içerdiği için atık sudaki kirleticilerin çamura geçmesiyle çamur probleminin oluşmasıdır (Robinson, et al., 2001).

Ozonlama

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. Ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve atık çamur oluşmaması önemli bir avantajdır. Ozonlamanın dezavantajları ise yarı ömrünün kısa oluşu, kısa ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyetidir

(Robinson, et al., 2001).

Fotokimyasal Yöntem

Bu yöntemle boya molekülleri, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'ya dönüşür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Boyar maddelerin giderim hızı, UV radyasyonun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır (Robinson, et al., 2001).

Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Bu yöntem ile, CF boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar (Slokar and Marechal, 1998).

Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal bir reaktörde bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından bulunmaktadır. 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 formların değişmesine neden olur. Kimyasal madde tüketiminin çok az olması, çamur oluşumunun olmaması, oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlaması, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim göstermesi elektrokimyasal yöntemin avantajlarından. Tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığı, yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması yöntemin dezavantajlarından (Vlyssides, et al., 2000).

2.3.1.2 Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde flokleştirme ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atık

suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

2.3.1.3 Kukurbituril ile arıtım

Kukurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Kukurbituril aromatik bileşiklerle kompleks oluşturmaktadır ve reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım da giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünmez kukurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrudur (Robinson, et al., 2001).

2.3.2 Fiziksel yöntemler

2.3.2.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon ekonomik açıdan uygun bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon süreci, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Yöntemin performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun özelliğine bağlıdır (Robinson, et al., 2001).

2.3.2.2 Membran filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır (Machenbach, 1998). Membran teknolojiler ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığının olması ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir (Robinson, et al., 2001).

2.3.2.3 İyon değişimi

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle yapılan arıtımda kullanılabilen 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. Dezavantajı ise maliyetli olmasıdır (Robinson, et al., 2001).

2.3.3 Biyolojik arıtım

Günümüzde biyoteknoloji alanında özellikle atık suların arıtılması konusunda pek çok çalışmalar yapılmaktadır. Atık ve evre biyoteknolojisinin en önemli amaçlarından birisi atıkların içeriğini doğanın özümleyeceği düzeye indirmektedir. Normalde kullanılan arıtım sistemleri doğadakilerin modifiye Őeklidir. Biyolojik arıtım da bunu hedeflemektedir. Çünkü doğada mikroorganizmalar belirli bir hızda organik molekülleri yıkıma uğratar. Biyoteknoloji bu modelleri erlenlere, havuzlara, fermentörlere uygular. Yürütölen alışmalar arasında tekstil boya fabrikası atıklarının arıtılması ve renginin giderilmesi sayılabilir (Yeşilada, 1995).

İçerdikleri kompleks aromatik moleküler yapıdaki boyarmaddelerden dolayı arıtılması pahalı ve zor olan tekstil atık suları için bazı fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerin uygulanmasında yaşanan dezavantajlar ve maliyetlerinin yüksek oluşu, çevreye daha az zarar verecek, işletmesi kolay ve ucuz yeni arıtma tekniklerinin araştırılmasına neden olmuştur. Bu amaçla tekstil atık sularının uzaklaştırılmasında biyolojik arıtma yöntemlerinin kullanılması yaygınlaşmıştır (Yeşilada, 1995).

Biyolojik arıtma sistemlerinin kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha

az çamur oluşturması, daha düşük kurulum ve işletme maliyeti gibi avantajlarından dolayı tekstil atık sularının arıtımı için daha uygun bir çözüml olarak kabul edilmektedir (Yeşilada, 1995).

Biyolojik arıtımda mikroorganizmaların önemi büyüktür. Biyolojik arıtımda mikroorganizmalar (bakteriler, mantarlar, algler, protozoalar) atık suda bulunan organik maddeleri besin ve enerji kaynağı olarak kullanmaktadırlar. Mikroorganizmalar atık suların arıtımında anahtar rol oynayan bazı katabolik enzimler sentezleyerek arıtımın mineralizasyon seviyesine kadar gerçekteşmesini sağılamaktadırlar. Biyolojik yöntemler aerobik ve anaerobik olarak kendi aralarında ikiye ayrılmakta olup, azo boyar madde içeren tekstil atık sularının aerobik olarak arıtılması çalışmalarında aerobik ve anaerobik şartların tek başına yeterli olmadığı ve arıtımın tam olarak sağılanamadığı gözlenmiştir (Yeşilada, 1995).

2.3.3.1 Aerobik arıtım

Aerobik arıtım 1970'li yıllarda uygulanmaya başlamıştır. İşletilmesinin kolay olması ve maliyetinin düşük olması nedeniyle o yıllarda insanların oldukça dikkatini çekmiştir ve yoğun uygulama alanları bulmuştur. O yıllarda özellikle katı atıkların gideriminde kullanılmış ve etkili olmuştur. Atık su arıtımında da toksik etkileri gidermede başarı göstermektedir ancak atık su içerisindeki renk gideriminde fazla başarılı olamadığı görülmüştür. Aerobik aktif çamur çözünen bazik ve direkt boyaların önemli bir kısmının rengini giderir. Fakat geniş oranda kullanılan reaktif ve asit boyar maddeleri çok az uzaklaştırılabilir (Yeşilada, 1995).

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 sağılayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyoyıkımını zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Aerobik yöntem tek başına kullanıldığında, 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 sağlanmaktadır (Willmott, et al., 1998).

2.3.3.2 Anaerobik arıtım

Anaerobik atıksu arıtımı, organik maddelerin oksijensiz ortamda metan (CH₄), karbondioksit (CO₂) ve amonyak (NH₃) gibi inorganik maddelere dönüştürüldüğü bir işlemdir. Biyolojik olarak ayrışabilen organik maddelerin anaerobik olarak parçalanması farklı bakteri grupları tarafından gerçekleştirilen bir arıtım yöntemidir. Zorunlu anaerobik mikroorganizmalar oksijenden bağımsız bir enerji metabolizmasına sahiptir ve yaşam döngülerini oksijen 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 yoksunlardır (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).

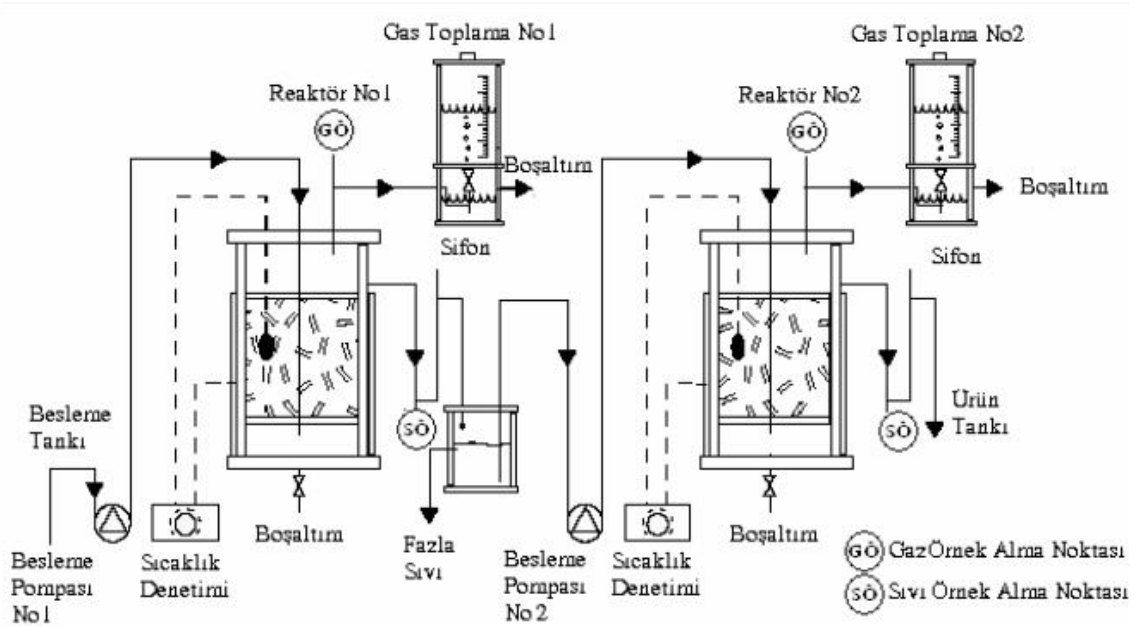
Anaerobik koşullarda boyarmaddelerin giderimi bir yükseltgenme-indirgenme reaksiyonudur. İşlemi sınırlayıcı en önemli basamaklardan bir tanesi de elektron alışverişidir. Süreçte boyalar elektron alıcı olarak görev almaktadır. Organik maddelerin parçalanması sonucu açığa çıkan elektronlar azo boyaya giderler ve azo çift bağı kırılır. Anaerobik arıtımdaki ilk basamak azo bağlarının indirgenerek kopmasıdır ve bu indirgenme sonucunda azo boyalarının rengi kaybolur ve renksiz, toksik etkileri yüksek aromatik aminler oluşur. Bu proses “azoredüktaz” adı verilen mikroorganizmaların çözülmüş sitoplazmik enzimler tarafından gerçekleştirilir. Son

zamanlarda tekstil atık sularının renk gideriminde anaerobik ve aerobik sistemlerin beraber kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Aerobik süreç tek başına azo boyalarının parçalanması için yetersizdir. Azo boyalarının parçalanmasında ilk basamak boyaya rengini veren elektrofilik azo bağının anaerobik ortamda kırılması ve renksiz hale gelmesidir. Anaerobik koşullarda azo boyalarının parçalanması ile aromatik aminlere kolaylıkla parçalanabilmektedir. Ancak oluşan bu aromatik aminler genellikle anaerobik koşullarda daha ileri parçalanmaya dirençlidir (Kuai, et al., 1998). Oluşan bu aromatik aminlerin aerobik kademede giderimi ile boyar maddelerin anaerobik/aerobik süreçlerle mineralizasyonu gerçekleştirilmiştir (An, et al., 1996). Bu yüzden ki anaerobik/aerobik ardışık sistemlerde hem etkili bir renk giderimi gerçekleşir hem de KOİ ve toksik madde giderimi gerçekleşir.

2.3.4 Çalışmada Kullanılan Reaktörler

2.3.4.1. Yukarı Akışlı Anaerobik Dolgulu Yatak Reaktör (YADYR)

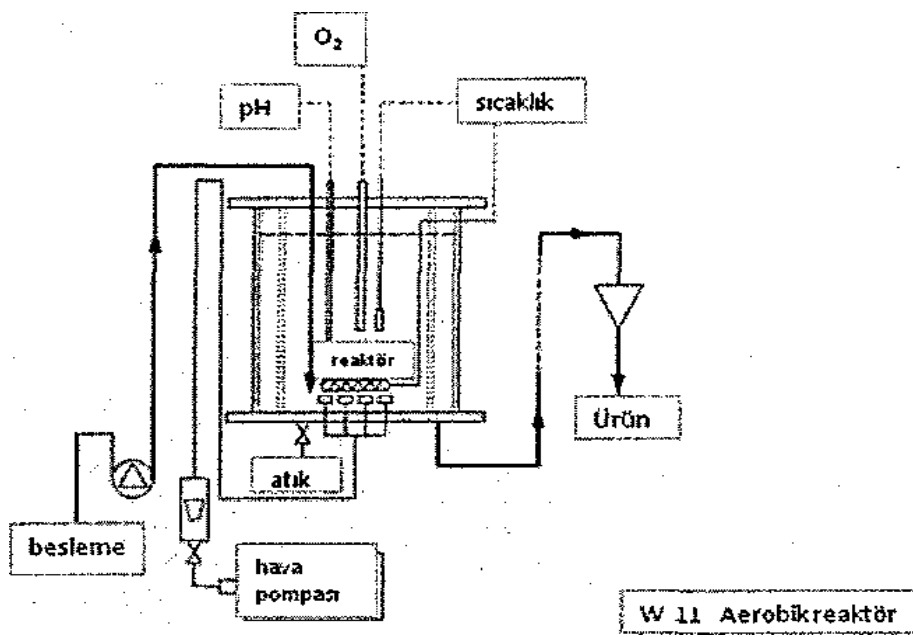
Kullanılan dolgulu yatak reaktör şekil 2.1’de gösterilmiştir. Armfield marka reaktörün hacmi 5 litredir. Çalışma hacmi ise 4,3 litredir. Temel prensibi atıksuyun reaktörün alt bölümünde granül halinde bulunan ve kolay çökebilen çamur tabakası ile temasına dayanır. Besleme peristaltik pompa ile farklı hızlarda sağlanmaktadır. Reaktörde kullanılan dolgu maddesi plastiktir. İlk reaktörden çıkan sıvı toplama kabında birikir. İkinci reaktörün beslenmesi de peristaltik pompa ile farklı hızlarda olmaktadır. Her reaktör elektrikli ısıtma battaniyesi ile ısıtılmaktadır.



Şekil 2.1 Yukarı Akışlı Anaerobik Dolgulu Yatak Reaktör (YADYR)

2.3.4.2 Sürekli Karıştırılmalı Tank Reaktör (SKTR)

Armfield marka reaktörün çalışma hacmi 5 litredir. Kullanılan sürekli karıştırılmalı tank reaktör şekil 2.2’de verilmiştir. Besleme peristaltik pompa ile farklı hızlarda sağlanmaktadır.



Şekil 2.2 Sürekli Karıştırılmalı Tank Reaktör

3. MATERYAL VE YÖNTEM

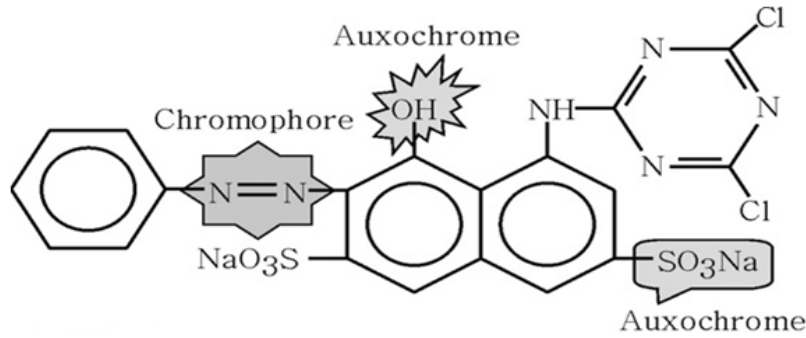
3.1 Materyal

3.1.1 Azo Boyalar

Bu araştırmada kullanılan Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R azo boyları Bursa ilinde faaliyet gösteren tekstil, deri ve kağıt boyar maddelerinin üretildiği Bursa Boya ve Kimya San. ve Tic. A.Ş (Burboya)'den sağlanmıştır.

3.1.1.1 Azo boyların kimyasal yapısı

Çalışmada kullanılan Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R azo boyar maddelerin formüllerine ulaşılamamıştır. Şekil 3.1.'de azo boyların genel moleküler formülü görölmektedir. Azo boya moleküllerini oluşturan kromofor ve yapısındaki çift bağlı azo grubu (-N=N-) ile oksokrom grupları Şekilde görölmektedir.



Şekil 3.1 Azo Boyaların Kimyasal Yapısı

3.1.2 İnokulum çeşitleri

3.1.2.1 Anaerobik çamur

Sürekli reaktör çalışmasında kullanılan anaerobik çamur Eskişehir Şeker Fabrikasından sağlanmıştır. Kullanımdan önce pH, askıda katı madde ve toplam katı madde gibi arıtım açısından önemli parametreler belirlenmiştir. Anaerobik çamur hava almayan bir kap yardımıyla fabrikadan alındığı gün laboratuara getirilmiştir. Parametreler belirlenirken anaerobik çamur soğuk bir ortamda muhafaza edilmiştir.

3.1.2.2 Aktif çamur

Aerobik arıtmada kullanılan aktif çamur Eskişehir Su ve Kanalizasyon İşletmesi atık su arıtım tesisinin biyolojik arıtım kısmından sağlanmıştır. Kullanımdan önce pH, askıda katı madde ve toplam katı madde gibi arıtım açısından önemli parametreler belirlenmiştir. Aktif çamur bir kap yardımıyla fabrikadan alındığı gün laboratuara getirilmiştir. Parametreler belirlenirken aktif çamur soğuk bir ortamda muhafaza edilmiştir.

3.1.3 Besiyerleri ve kimyasal maddeler

Çözelti 1: 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
NaW ₀ 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 (Demirer and Speece, 1998).

Çözelti 2:Aerobik besleme çözeltisi

Glukoz	8 g
Bakteriyal pepton	2,4 g
Meat extrat	1,6 g
NH ₄ HCO ₃	0,4 g
KH ₂ PO ₄	0,4 g
NaHCO ₃	0,4 g
İz element A	1µl
İz element B	1µl
MgSO ₄ .7H ₂ O	5 g
FeCl ₃	5 g
CaCl ₂	5 g
KCl	5 g
Saf su	1000 ml

Aerobik reaktördeki mikroorganizmaların alıştırılması sırasında kullanılmıştır.

Sülfirik Asit Reaktifi

Derişik Sülfirik 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	2,0 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)

$K_2Cr_2O_7$	12,259 g
Saf Su	1000 ml

103°C’de 2 saat kurutulmuş $K_2Cr_2O_7$ saf suda çözülür. KOİ deneyinde kullanılmıştır (APHA, 1992).

Ferroin İndikatör Çözeltisi: KOİ deneyinde kullanılmıştır (Merck 1.09161).

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

$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	98 g
H_2SO_4	20 ml
Saf Su	980 ml

Bu çözelti günlük olarak standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisine karşı standardize edilmiştir. KOİ deneyinde kullanılmıştır.

Cıva Sülfat ($HgSO_4$): KOİ deneyinde kullanılmıştır (Merck 1.04481).

Fenolfitalein İndikatör Çözeltisi

Fenolfitalein	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).

Osmotik Ayarlama Çözeltisi: Toksikite deneyinde kullanılmıştır.

Sulandırma Çözeltisi: Toksikite deneyinde kullanılmıştır.

Diluent: Toksikite deneyinde kullanılmıştır.

0,1 M HCl Asit Çözeltisi

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

Toplam aromatik amin belirlenmesinde kullanılmıştır (Oren, et al., 1991).

p-dimetilaminobenzaldehit Çözeltisi (%5)

p-dimetilaminobenzaldehit	5g
Distile Su	100 ml

Toplam aromatik amin belirlenmesinde kullanılmıştır (Oren, et al., 1991).

Sitrik Asit Çözeltisi (%15.7)

Sitrik Asit	15,7 g
Distile Su	100 ml

Toplam aromatik amin belirlenmesinde kullanılmıştır (Oren, et al., 1991).

3.2 Yöntemler

3.2.1 Azo boyaların absorpsiyon spektrumun taranması

Çalışmada kullanılan Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R boyalarından 10 mg/l konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Her bir boyanın en yüksek pik verdiği dalga boyu UV visible spektrofotometrede (CECIL 4002) sırasıyla belirlenmiştir.

3.2.2 Sentetik tekstil atık suyun hazırlanışı

Bu çalışmada, kullanılan Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R'den 50'şer mg alınıp 500 ml saf suda çözündürülmüştür ve stok boya çözeltisi olarak kullanılmıştır. Sentetik atık su 1000 ml'de 100 ml bazal ortam, 3 g glukoz ve 4 g NaHCO₃ içermektedir. Sentetik atık suda boya konsantrasyonları ise 10, 25, 50, 100, 150 ve 300 mg/l olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.2.3 Renk giderimini belirleme yöntemi

Renk giderim çalışmalarında hazırlanan atık suda % renk giderimi, 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 (CECIL 4002) absorbandsı ölçülmüştür. Aşağıda verilen formül uygulanarak renk giderimi % cinsinden ifade edilmiştir (Wijetunga, et al., 2010).

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

A

A: Giriş boya konsantrasyonu

B: Çıkış boya konsantrasyonu

3.2.4 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Kimyasal oksijen ihtiyacı bir atığın kirlilik oranını belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Su örneğinin asidik ortamda kuvvetli bir kimyasal oksitleyiciyle oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir. KOİ, organik maddelerin türleri arasında ayırım yapmadığı için kollektif bir parametredir. KOİ, su ve atıksuların karakterizasyonunda önemli ve çabuk sonuç veren bir parametredir. Bir suya ait KOİ değeri, BOİ'den farklı olarak biyolojik yollarla ayrışmayan bazı maddeleri de içerebilmektedir. Bu sebeple KOİ değeri her zaman BOİ'ye eşit veya büyüktür. KOİ, organik maddelerin oksidasyon basamağının bir göstergesi olduğu için, biyokimyasal reaksiyonlardaki bileşenler arasında elektron eşdeğeri açısından bir denge kurulmasını sağlamaktadır (APHA, 1992).

- a) 50 ml atık su örneği KOİ balonuna konur, aynı miktarda saf su şahit örnek olarak işleme alınır.
- b) Üzerine 1 g HgSO₄ ilave edilip karıştırıldıktan sonra 5 ml H₂SO₄ reaktifi ilave edilerek HgSO₄ çözünene kadar karıştırılıp soğutulur.
- c) 25 ml 0,25 N K₂CrO₇ 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 bittiğinde KOİ balonu soğutulup, 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 değişimi olduğu an esas alınır ve titrasyon işlemi bitirilir.

KOİ işlemi aşağıdaki gibi formülize edilir.

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

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

3.2.5 Askıda katı madde (AKM)

0,45 µm por çaplı filtreden geçemeyen katı maddeler olarak tanımlanan askıda katı maddeler, su örneğinin filtre kağıdından geçemeyen kısmının 103°C'de etüvde 1 saat kurutulduktan sonra, desikatörde soğutulup tartılmasıyla belirlenmektedir (APHA, 1992).

1. Filtre kağıdı etüvde 30-40 dakika kadar 103°C'de 1 saat kurutulur.
2. Kurutma süresi sonunda filtre kağıdı, soğuyuncaya kadar desikatörde bekletilir.
3. Kurutulmuş olan filte kağıdı temiz ve kuru bir pens ile dikkatlice alınarak hassas teraziye yerleştirilir ve tartılır.
4. Darası alınmış filte kağıdı temiz ve kuru bir pens ile dikkatlice süzme düzeneğindeki yerine yerleştirilir.
5. Süzme hunisine hacmi bilinen miktarda numune boşaltılır.
6. Vakum pompası süzme hunisinde bulunan numune bitinceye kadar çalıştırılır.
7. Filtre kağıdı süzme düzeneğinden temiz ve kuru bir pens ile dikkatlice çıkartılır ve etüve yerleştirilir.
8. Etüvdeki filtre kağıdı en az 1 saat süresince kurutma işlemine tabi tutulur.
9. Kurutma süresi sonunda filtre kağıdı, soğuyuncaya kadar desikatörde bekletilir.
10. Kurutulmuş olan filte kağıdı temiz ve kuru bir pens ile dikkatlice hassas teraziye yerleştirilir ve tartılır.

AKM işlemi aşağıdaki gibi formülize edilir.

$$AKM, \text{mg/l} = (A-B) \times 100 \text{ml, örnek hacmi}$$

A: Filtre Kağıdı + örnek ağırlığı, (mg)

B: Filtre kağıdının darası, (mg)

3.2.6 pH

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

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

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

3.2.7 Alkalinite

Suların alkalitesi genelde zayıf asitlerin tuzlarından ve kuvvetli bazlardan ileri gelir. Alkalinite, atık su arıtma uygulamalarında çok kullanılan bir özelliktir.

Alkalinite iki indikatör kullanılarak asit titrasyonu ile tayin edilir. Kullanılan indikatörler fenolfitalein ve metil oranjdır. Fenolfitalein hidrosit veya karbonat iyonu bulunduğunda pembe renk verir. Pembeden renksiz hale geçtiği pH değeri 10,2-8,3'dür. Metil oranj hidrosit ve karbonatlarla sarı, asitle kırmızı renk verir. Renk değişim pH'ı 4,4'dür. $\text{pH} > 8,3$ ise karbonat alkalitesi mevcuttur. $\text{pH} < 9$ ise karbonat alkalitesi ile birlikte hidrosit alkalitesi de bulunabilir. $\text{pH} < 8,3$ ise sadece bikarbonat alkalitesi 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).

Çizelge 3.1 Örneğin alkalinite miktarının hesaplanması

Titrasyon sonucu	Hidroksit Alkalinitesi CaCO ₃	Karbonat Alkalinitesi CaCO ₃	Bikarbonat Alkalinitesi CaCO ₃
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:Fenolfitalein alkalinitesi

T:Toplam alkalinite

3.2.8 Uçucu yağ asitleri

Uçucu asitlerin tayini çoğunlukla anaerobik arıtma proseslerinin kontrolünde yaygın bir şekilde kullanılır. Organik maddenin biyokimyasal olarak ayrışmasında çok çeşitli saprofit bakteriler kompleks maddeleri hidrolize ederler ve düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüştürürler. Oluşan düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin tümü kısa zincirli yağ asitleridir (asetik asit, propiyonik asit gibi). Bu düşük moleküler ağırlıklı yağ asitleri, uçucu asitler olarak ifade edilirler. Bunlar normal atmosfer basıncında distile edilebilirler.

- 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. Sonraki 150 ml distilat toplanır ve fenolfitalein indikatörü ile 0,1 N NaOH'a karşı titre edilir.
- Kalıcı pembe renk elde edildiğinde büretten NaOH sarfiyatı okunur.

Asetik asit cinsinden uçucu yağ asitleri mg/l olarak aşağıdaki şekilde formülize edilir (APHA, 1992).

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

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.

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

3.2.9 Aromatik aminlerin tayini

Kimyasal olarak aminler, yer değiştirmiş amonyak olarak düşünülebilir. Aminler, amonyaktaki (NH₃) hidrojenlerin, metil grubu (CH₃) gibi organik köklerle, sırayla yer değiştirmesiyle türemişlerdir. Hafif aromatik aminler, sıvıdır ve havada isli bir alevle yanarlar. Aromatik aminler, amonyaktan daha az baz özelliklidir.

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 0,05 ml 0,1 M 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 dakika beklenip 2,5 ml saf su ilavesi yapıldıktan sonra 440 nm'de absorbans ölçümleri yapılmıştır (Oren, et al., 1991).

3.2.10 Anaerobik arıtım çalışmaları

Anaerobik arıtım çalışmalarında Yukarı Akışlı Dolgulu Yatak Reaktör (YADYR) kullanılmıştır.

Metanojenik olarak aktif olan 2,5 litre inokulum reaktöre eklenerek bir süre kendi haline bırakılmıştır. İnokulum çamuru aktivitesinin ölçülmesinde ve granül çamurun elde edilebilmesi için bu aşamada çözelti 1 kullanılmıştır.

Reaktör sıcaklığı 35°C’de tutulmuştur. Reaktörde bulunan pH metre ile süreç boyunca pH ölçümü yapılmıştır. Aynı süreçte KOİ, toplam aromatik amin, alkalinite, uçucu yağ asidi ölçümleri de yapılmıştır. Reaktörde KOİ giderimi %90’ı geçtikten sonra sentetik atıksu hazırlanmış ve reaktöre verilmeye başlanmıştır. İlk 33 gün boya konsantrasyonu 10 mg/l olacak şekilde ve 96 saatlik alıkonma süresi ile devam edilmiştir. KOİ giderimi %90’ın üzerine çıktığında alıkonma süresi değiştirilmeksizin boya konsantrasyonu artırılarak (sırasıyla 25, 50, 100, 150, 300 mg/l) 177 gün boyunca reaktör takip edilmiştir.

3.2.11 Aerobik reaktör çalışmaları

Anaerobik arıtım sonucu biriken atık su aerobik reaktöre verilmiştir. İlk 72 gün reaktör devreye alınmamıştır. Atık su verilmeden önce 2 hafta aktif çamur eklenerek havalandırılmış ve çözelti 2 ile alıştırma yapılmıştır. 86. günden itibaren anaerobik arıtmadan çıkan atıksu aerobik reaktöre verilmiştir. Aerobik reaktör çalışmaları 105 gün sürmüştür. Bu süreçte KOİ, renk, pH ve toplam aromatik amin ölçümleri yapılmıştır.

3.2.12 Toksikite çalışmaları

Anaerobik ve aerobik arıtım sonucu açığa çıkan suyun toksisitesi araştırılmıştır. Ekotoksikolojik deneyler Microtox ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Microtox testi üretici firma tarafından belirlenen standart yöntemlere göre yapılmıştır. Toksikite çalışmasında anaerobik ve aerobik arıtmada elde edilen en yüksek KOİ giderim konsantrasyonu olan 100 mg/l’den alınan örnekler kullanılmıştır. Deneyler %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).

4-SONUÇLAR

4.1 İnokulumların Özellikleri

4.1.1 Anaerobik çamur

Sürekli reaktör çalışmalarında kullanılan iki farklı zamanda alınan anaerobik çamura ait bazı özellikler Çizelge 4.1 de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1 Sürekli çalışmada kullanılan anaerobik çamurun özellikleri

Parametre	Örnek 1	Örnek 2
pH	7, 8	7, 7
AKM(g/l)	15, 7	57, 1

4.1.2 Aktif çamur

Aerobik arıtımda kullanılan aktif çamura ait özellikler Çizelge 4.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.2 Aerobik arıtımda kullanılan aktif çamurun özellikleri

Parametre	Örnek 1	Örnek 2
pH	7, 3	7, 3
AKM(g/l)	4, 5	5,0

4.2 Azo Boyaların Absorbsiyon Spektrum Taranması

Her bir boyanın maksimum pik verdiği dalga boyu ölçülmüştür . Burazol Yellow ED-2G’nin 398,9 nm , Burazol Black ED’nin 416,5 nm ve Burazol Orange ED-2R’nin 420,3 nm olarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan azo boya karışımının

maksimum pik verdiği dalga boyu ise 411,9 nm olarak ölçülmüştür. Çalışma boyunca belirlenen dalga boyunda renk ölçümleri yapılmıştır.

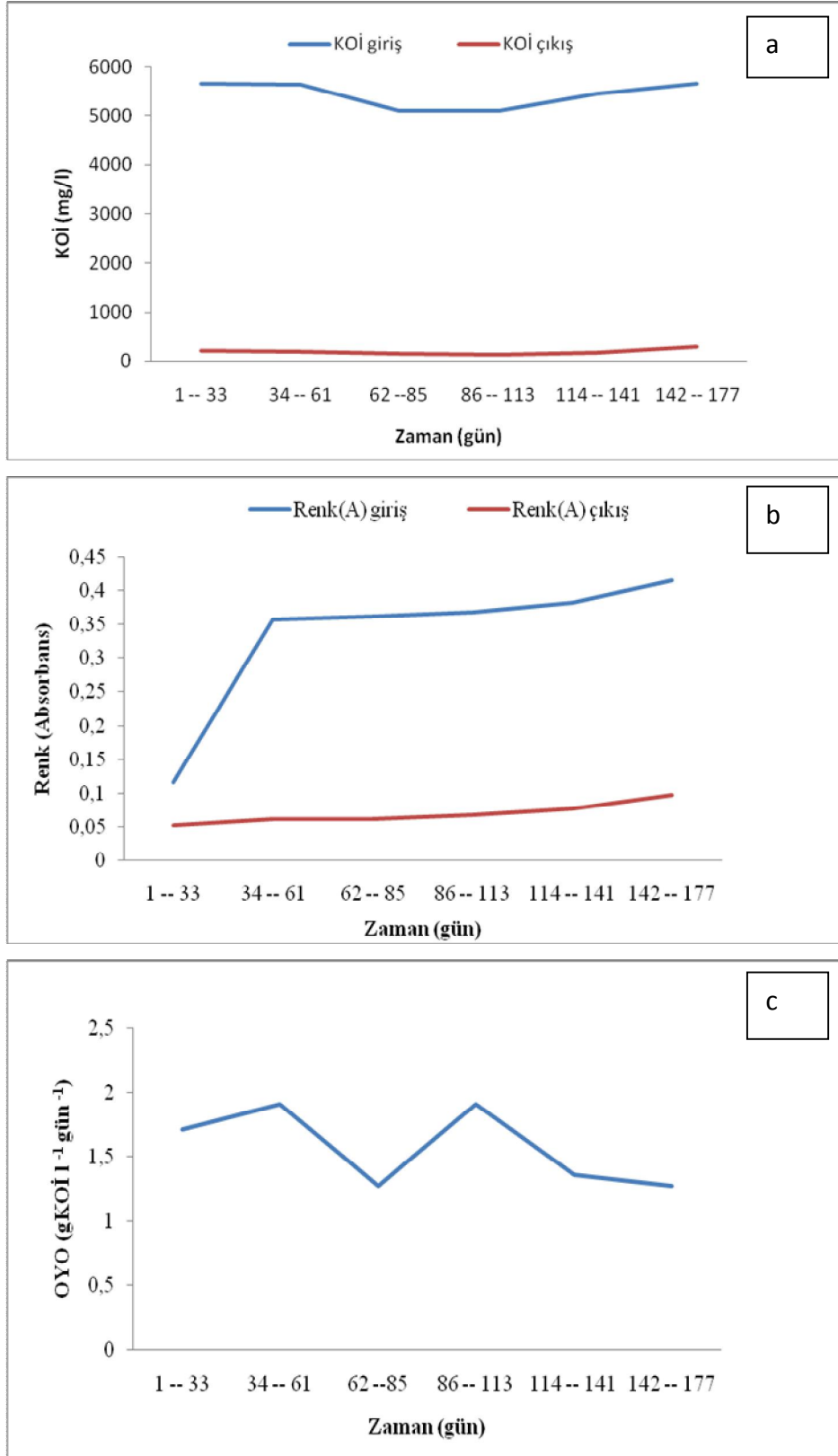
4.3 Anaerobik Arıtım Sonuçları

Toplam 177 gün süren boya karışımı ile yapılan çalışmalar süresince elde edilen veriler çizelge 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'de 177 gün boyunca uygulanan giriş ve çıkış KOİ değerleri, absorbans değerleri, organik yükleme oranları (OYO), bikarbonat alkalinite değerleri (BA), çıkış UYA derişimleri, pH ve TAA verilmektedir.

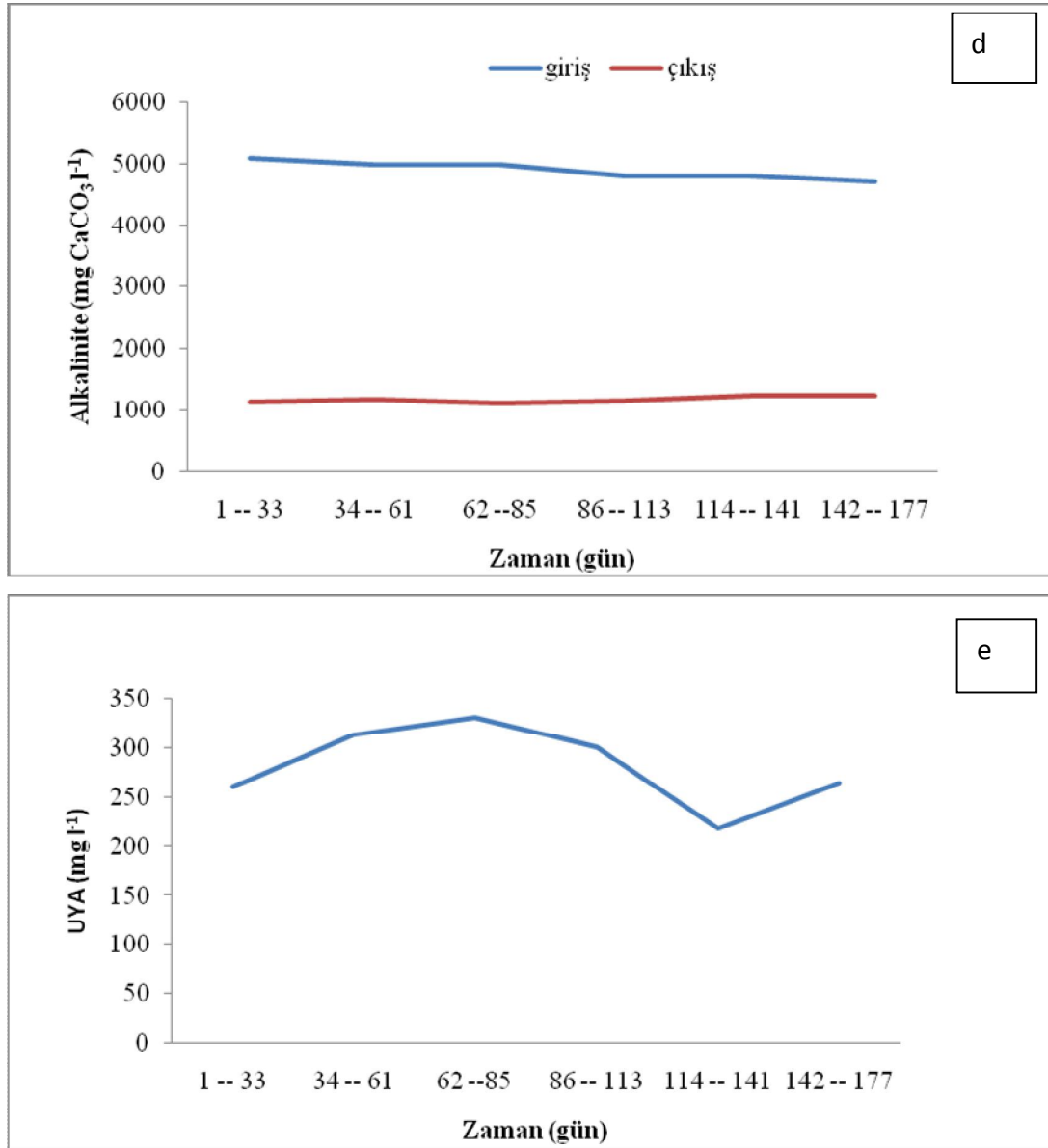
Karışık boyanın reaktör bulgularına göre, KOİ giderimi 142-177. günler arasında en düşük (%94), 86-113. günler arasında ise en yüksek (% 97,3) olarak bulunmuştur. 62-85. günler arasında en yüksek renk giderimi (% 82,9) değerine ulaşılmıştır. Arıtım boyunca UYA/Alkalinite oranı 0,4'den düşük olmuştur. Reaktörün hidrolik alıkonma süresi 96 saat olarak ayarlanmış ve denemeler sürecinde herhangi bir değişiklik yapılmamıştır.

Çizelge 4.3 Boya karışımının anaerobik arıtım sonuçları

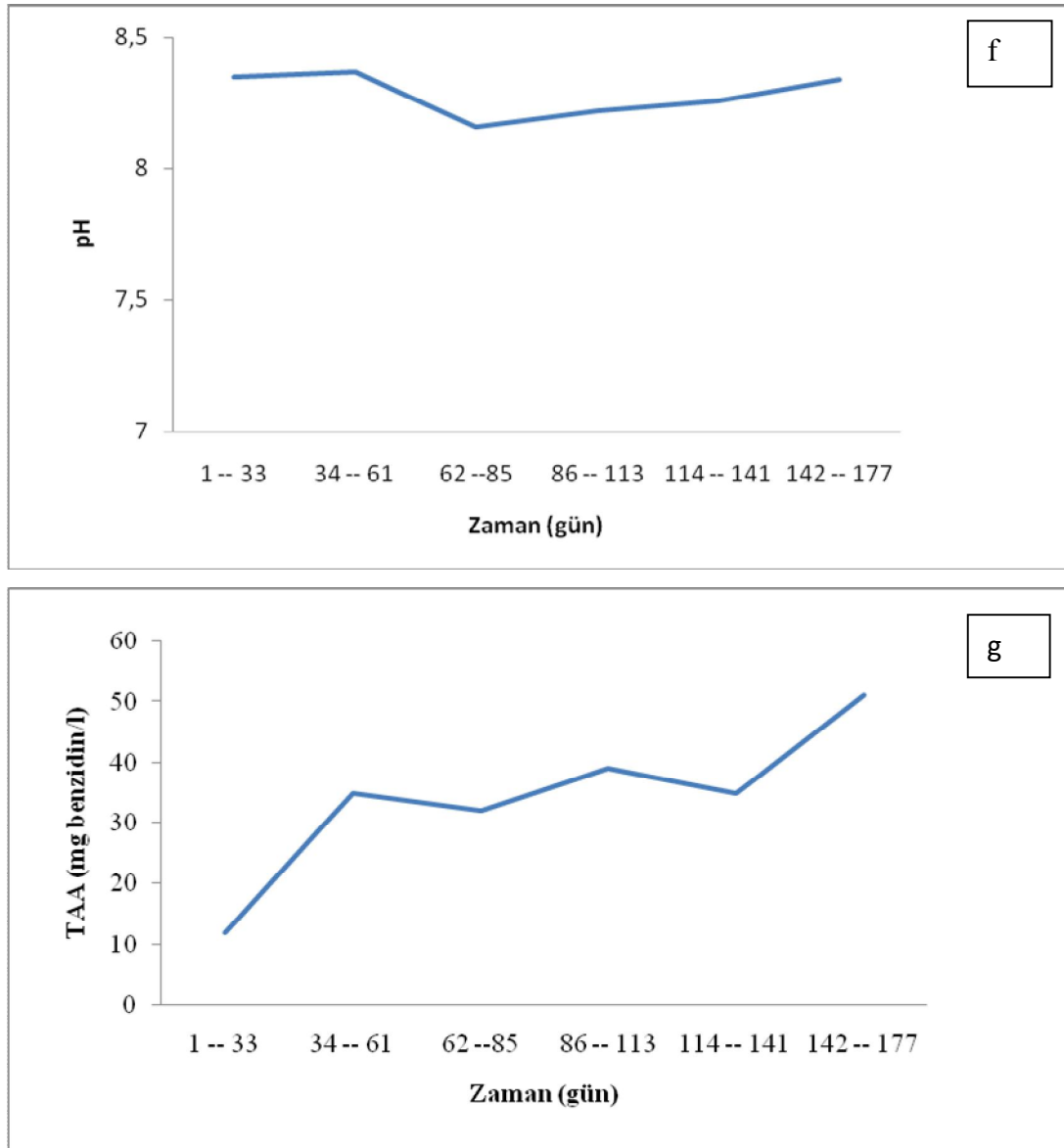
Gün	Giriş Parametreleri						Çıkış Parametreleri								
	Boya kons. (mg/l)	HAS (saat)	KOİ (mg/l)	Renk (A)	Alkalinite (mgCaCO ₃ l ⁻¹)	OYO (gKOİl ⁻¹ gün ⁻¹)	KOİ (mg/l)	KOİ Giderimi (%)	Renk (A)	Renk Giderimi (%)	pH	Alkalinite (mgCaCO ₃ l ⁻¹)	UYA (mg/l)	TAA (mgbenzidin/l)	U/A
1 - 33	10	96	5661	0,116	5100	1,415	211,3	96,3	0,052	55,1	8,35	1132	261	12	0,23
34 - 61	25	96	5647	0,358	5000	1,411	201,3	96,4	0,062	82,6	8,37	1165	313	35	0,268
62 - 85	50	96	5096	0,362	5000	1,274	164,8	96,7	0,061	83,1	8,16	1111	331	32	0,297
86 - 113	100	96	5104	0,368	4800	1,276	136,8	97,3	0,067	81,7	8,22	1157	301	39	0,26
114 - 141	150	96	5448	0,382	4800	1,362	187,5	96,5	0,077	79,8	8,26	1238	218	35	0,176
142 - 177	300	96	5656	0,415	4700	1,414	305,1	94,6	0,097	76,6	8,34	1230	264	51	0,214



Şekil 4.1 Azo boya karışımının yukarı akışlı anaerobik dolgu yataktaki arıtım sonuçları a) giriş ve çıkış KOİ, b) giriş ve çıkış renk absorbansları c) OYO



Şekil 4.2 Azo boya karışımının yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları d) Alkalinite e) UYA



Şekil 4.3 Azo boya karışımının yukarı akışlı anaerobik dolgulu yatak reaktörde arıtım sonuçları f) pH g) TAA

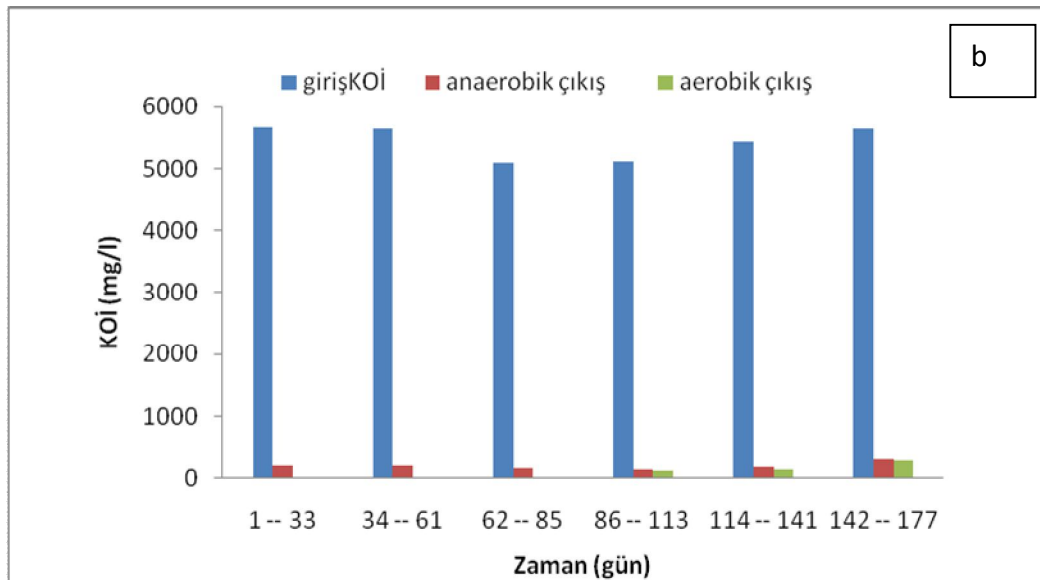
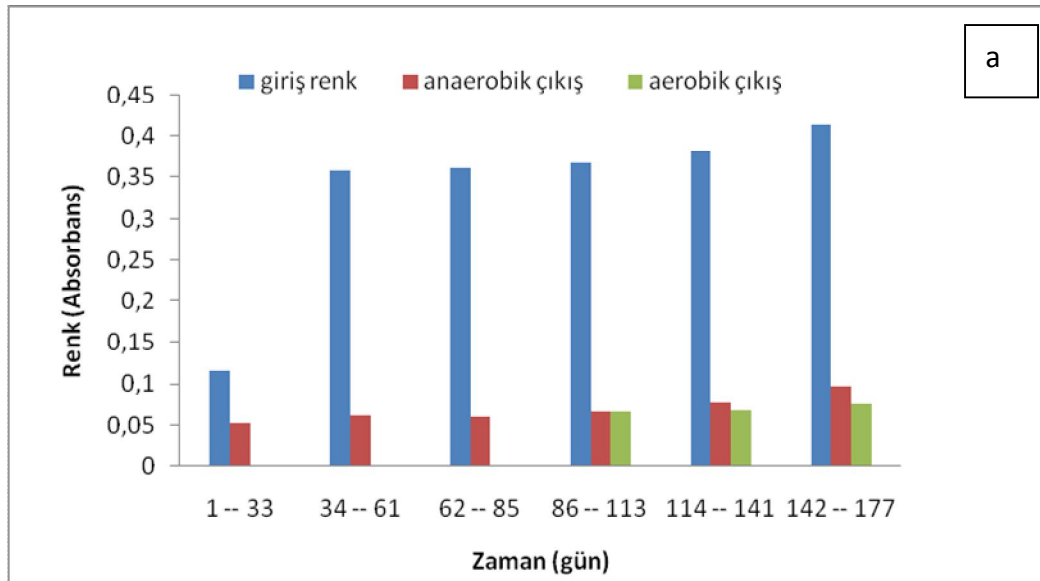
4.4 Aerobik Arıtım Sonuçları

Aerobik arıtım çalışmaları 105 gün sürmüştür. Anaerobik reaktör çalışmalarının ilk 72 gününde aerobik reaktör devreye alınmamıştır. Aerobik arıtım sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Ardışık sistemin renk giderimi %80-81 arasında değişirken, KOİ giderimi %94-97 arasında değişmektedir.

Çalışmada anaerobik reaktörde KOİ giderimi ortalama % 96,2 iken anaerobik – aerobik ardışık sistemde ortalama %96,4 olarak elde edilmiştir. Renk giderimi açısından anaerobik reaktörde %76,4 iken, anaerobik – aerobik ardışık sistemde %81,7 olarak elde edilmiştir. İlk 72 günde reaktör devreye alınmadığı için grafikte bu günlerin değerlendirilmesine yer verilmemiştir.

Çizelge 4.4 Anaerobik giriş ve aerobik çıkış parametreleri

Anaerobik Giriş Parametresi				Aerobik Çıkış Parametresi			
Gün	Boya Kons. (mg/l)	KOI (mg/l)	Renk (A)	KOI (mg/l)	Renk (A)	KOI gid. (%)	Renk gid. (%)
86—113	100	5104	0,368	123	0,067	97,5	81,7
114—141	150	5448	0,382	154	0,065	97,1	80,3
142—172	300	5656	0,415	288	0,087	94,9	81,6

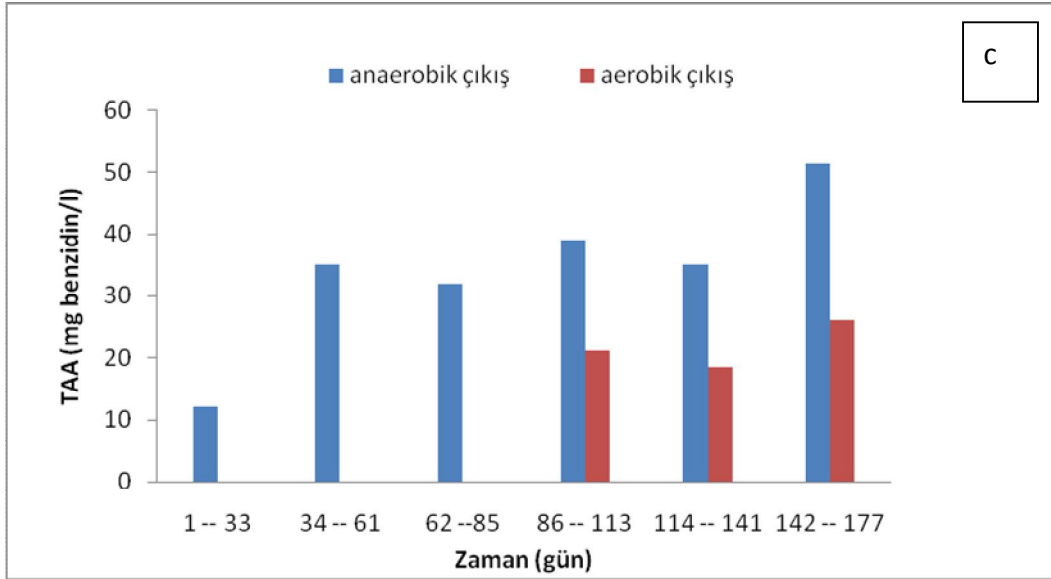


Şekil 4.4 Azo Boya Karışımının anaerobik – aerobik ardışık arıtım sonuçları

a) renk b) KOİ

4.5 Anaerobik–Aerobik Ardışık Sistemin Toplam Aromatik Amin Giderimi

Anaerobik reaktör çıkışında elde edilen TAA değerleri bu evrede kısmen TAA'ların biriktiğini gösterirken aerobik kademedede yaklaşık %35,8 olarak elde edilen giderim kısmi olarak oluşan ara ürünlerin giderildiğini göstermektedir.



Şekil 4.5 Anaerobik-Aerobik ardışık sistemin toplam aromatik amin giderim sonuçları

4.6 Ekotoksikolojik Çalışma Sonuçları

Giriş sentetik atık suyun toksisite değeri ortalama olarak 5 dk için $EC_{50} = 61$ mg/l, 15 dk için $EC_{50} = 52$ mg/l olarak bulunmuştur. Anaerobik arıtım sonrası toksisite değerleri 5 dk için $EC_{50} = 44$ mg/l, 15 dk için $EC_{50} = 42$ mg/l olarak bulunmuştur. Yani anaerobik arıtım sonrası toksisite oranının giriş formuna göre arttığı belirlenmiştir. Aerobik arıtım sonrası ise çıkış suyunun toksisitesi 5 dk için $EC_{50} = 81$ mg/l, 15 dk için $EC_{50} = 70$ mg/l olarak bulunmuştur. Buda aerobik arıtım sonrası çıkış suyunun toksisitesinin azaldığını göstermektedir.

Çizelge 4.5 Azo boya karışımının toksisite değerleri

	Anaerobik Reaktör				Aerobik Reaktör	
	Giriş		Çıkış (100 mg/l)		Çıkış (100 mg/l)	
	5 dakika	15 dakika	5 dakika	15 dakika	5 dakika	15 dakika
Azo Boya Karışımı	61±0,3	52±0,4	44±0,2	42±0,5	81±0,5	70±0,3

5. TARTIŞMA

Su, insanlığın devamı ve insan faaliyetleri için yıllar geçtikçe daha da büyük önem kazanmaktadır. Nüfus artışıyla birlikte endüstriyel alanların yoğunlaşmasına bağlı olarak hem su kullanımı artmakta hem de alıcı sularda kirlenme riski ortaya çıkmaktadır. Türkiye’de önemli bir yere sahip olan tekstil endüstrisinde oldukça yüksek miktarda su tüketilmektedir. Bu nedenle, tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların miktarı da fazladır. Tekstil endüstrisi atık suları arıtılmadan deniz, göl, akarsu vb ortamlara verildiğinde içeriğindeki azo boyar maddeler çevreyi, insanları ve diğer canlıları olumsuz yönde etkilemektedir. Bunlarda en önemlisi azo boyar maddelerin doğada parçalanmaları sonucu oluşturdukları aromatik aminlerin toksik etkileridir. Bu açıdan ele alındığında tekstil atıksularının arıtımı çevresel açıdan oldukça önem kazanmaktadır.

Bu çalışma kapsamında üç farklı azo boya (Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R) belirli oranlarda karıştırılarak sentetik atık su elde edilmiştir. Bu boyalar azo boya olması ve doğada biyolojik yolla parçalanması zor olduğu için tercih edilmiştir. Doğaya verilen tekstil atık sularının bileşimine benzer bir sentetik atıksu oluşturmak amacıyla boya karışımı kullanılmıştır. Belirli oranlarda karıştırılarak doğal atıksuya daha yakın özelliklere sahip olması sağlanmıştır.

İlk adım olarak, anaerobik/aerobik arıtım sürecine uygulanacak olan sentetik atıksu boya konsantrasyonları açısından optimize edilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelenerek çalışmamız boyunca boya konsantrasyonu 10, 25, 50, 100, 150 ve 300 mg/l olarak belirlenmiştir. 10, 25 ve 50 mg/l boya konsantrasyonları anaerobik biyokütlenin boyaya alıştırılması amacıyla uygulanmıştır. 100, 150 ve 300 mg/l boya konsantrasyonlarına anaerobik/aerobik arıtım uygulanmıştır. Aerobik arıtım giriş konsantrasyonları anaerobik arıtım çıkış konsantrasyonlarına bağlı olarak belirlenmiştir.

Reaktöre verilmeden önce anaerobik ve aerobik çamurun özellikleri belirlenmiştir. Çamurun askıda katı maddesi ve pH değeri arıtım süresince başlangıç açısından önemlidir. Mikrobiyal popülasyona ait zengin biyokütle içermesi nedeniyle AKM’nin

yüksek, pH'ında nötre yakın olması istenir.

Anaerobik parçalanmada iş gören organizmalar parçalanma sırasında bir elektron vericisine gereksinim duyarlar. Azo boyar özellikteki moleküllerin içerdiği -N=N- çift bağı kırılması sırasında gereksinim duyulan elektronların kaynağını glikoz oluşturur. Glikozun parçalanması ile açığa çıkan elektronlar, elektron taşıma zincirindeki son elektron alıcısına yani boya molekülüne giderek azo bağının kırılmasını sağlamaktadır. Renk giderimi glukozun anaerobik parçalanması sırasında oluşan elektronlarla gerçekleştiğinden, besin maddesinden koparılan elektronlarla boya molekülleri arasındaki gerçekleşecek reaksiyonda elektron sayısı da etkilidir. Üretilen elektron sayısı da ortamdaki glukoz miktarı ile doğru orantılıdır (Mendez-Paz, et al., 2005). Azo çift bağı boyar maddeye rengini veren kromofor grubu olduğundan kırıldığı zaman boyarmaddenin rengi kaybolmaktadır. Bu nedenle anaerobik sistemdeki birincil KOİ kaynağı sisteme eklenen glukozdur. Dolayısıyla sistemdeki KOİ gideriminin zamana göre değişimi de önem kazanır. Anaerobik arıtımda en yüksek KOİ giderimi 96 saatlik alıkonma süresinde, 100 mg/l'lik boya giriş konsantrasyonunda %97,3 olarak belirlenmiştir. Aerobik arıtımda ise en yüksek KOİ giderimi 24 saatlik alıkonma süresinde, 100 mg/l'lik boya konsantrasyonunda %97,5 olarak belirlenmiştir. O'Neill ve diğerleri (2000) tarafından yapılan bir çalışmada 3343 mg/l'lik giriş KOİ'si YADYR'de 1 günlük HAS'de %72,9 giderim oranıyla 906 mg/l'ye düşerken, %12 giderim oranıyla aerobik reaktörde 16 saatlik HAS'de 507 mg/l'ye düşürülerek toplamda %84,8'lik bir KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Yine Sponza ve Işık (2004), sentetik olarak hazırlanmış pamuklu tekstil atık suyunu HÇYR/aerobik tam karışımli reaktör (TKR) düzeninde ardışık reaktör sistemi kullanarak toplam %92 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Wijetunga ve diğerleri Acid Red 131, Acid Yellow 79 ve Acid Blue 204 boya ile Yukarı Akışlı Anaerobik Yatak Reaktör'de yaptıkları çalışmada %93'lük KOİ giderimi elde etmişlerdir. Yukarıdaki çalışmalarda elde edilen sonuçlar yapılan çalışmayla paralellik göstermektedir.

Renk giderimi çalışmamızın performansını gösteren en önemli parametrelerin başında gelir. Renk giderimi ile bakterilerin glikozdan, ihtiyacı olan elektronları alıp daha sonra elektron zincirinin son halkası olan boyarmaddeye vererek azo bağını kırıdığı

bilinmektedir. Böylece hem bakterilerin sorunsuz çalıştığını hem de boyarmaddenin azo bağının kırıldığı anlaşılmaktadır. Bu sistemde bütün parametreler birbirine bağlıdır. Renk giderimiyle azo bağının kırıldığını ve dolayısıyla artık boyarmaddeden çok daha zehirli olan aromatik aminlerin ortamda oluştuğu bilinmektedir. Sürekli çalışmalar sonucunda, anaerobik arıtımda 96 saatlik alıkonma süresinde en yüksek renk giderimi 50 mg/l boya konsantrasyonunda %83,1 olarak bulunmuştur. Aerobik arıtımda ise 24 saatlik alıkonma süresinde en yüksek renk giderimi 100 mg/l boya konsantrasyonunda %97,8 olarak bulunmuştur. Renk gideriminin 100 mg/l'den itibaren azalması, boyanın yüksek konsantrasyonlarında bakteri aktivitesini inhibe etmesinden kaynaklanabilir. Manu and Chaudhari (2002) Orange II ve Reactive Black 3HN yaptıkları çalışmada 10 günlük alıkonma süresinde, renk giderimini %99 olarak bildirmektedirler. Br'as ve diğerleri (2005), Acid Orange 7 ve Direct Red 254 boya ile yaptıkları çalışmada Yukarı Yukarı Akışlı Anaerobik Dolgulu Yatak Reaktörde, 24 saatlik alıkonma süresi uygulayarak en yüksek renk giderimini %88 olarak belirlemişlerdir. Wijetunga ve diğerleri (2010), Acid Red 131, Acid Yellow 79 ve Acid Blue 204 boya ile yaptığı çalışmada Yukarı Akışlı Anaerobik Dolgulu Yatak Reaktörde, 24 saatlik alıkonma süresinde renk giderimini %89 olarak rapor etmişlerdir.

Azo boyar maddeleri anaerobik koşullarda azo çekirdeğinin kırılması sonucunda rengini kaybetmekte ve ara ürün olarak aromatik aminler oluşmaktadır. Oluşan ara ürünler ancak aerobik kademedeki giderilebilmektedir. Anaerobik – aerobik ardışık sistemin toplam aromatik amin giderim sonuçları Şekil 4.6'da verilmiştir. Anaerobik arıtım sonucu ortamda aromatik aminler birikmiş, aerobik kademedeki yaklaşık % 35,8'lik giderim gerçekleşmiştir. Böylece gösterdiği toksik etkide kısmen azalmaktadır.

Çalışma boyunca, çalışmanın verimliliği açısından, pH, hidrolik alıkonma süresi, alkalinite ve sıcaklık değişiminde takip edilmiştir. Çalışma boyunca pH değeri, 8,16-8,37 arasında değişmiştir. Georgiou ve diğerleri (2004) Remazol Black B boyası ile yaptığı çalışmada pH'ı 6,6-7,2 arasında belirlemişlerdir. Ghangrekar ve diğerleri (2005), Yukarı Akışlı Anaerobik Dolgulu Yatak Reaktörde, farklı oranlarda organik yüklemeler yapılan çamurla yaptıkları çalışmada pH'ı $6,8 \pm 0,2$ olarak belirlemişlerdir.

Çalışmamızda hidrolik alıkonma süresi 96 saatte sabit tutulmuştur. O'Neill ve diğerleri (1999), Red H-E7B ile hazırlanan sentetik tekstil atık su ile yaptıkları çalışmada hidrolik alıkonma süresini 24 saat olarak belirlemiştir. Omil ve diğerleri (2003), karışık süt ürünlerinin atıksuları ile yaptığı çalışmada hidrolik alıkonma süresini 5 gün olarak bildirmiştir.

Reaktör çalışmaları sırasında alkalinite 1111-1238 mg CaCO₃/l arasında değişmiştir. Manu ve diğerleri (2002), Orange II ve Reactive Black 3HN ile yaptığı çalışmada alkaliniteyi 980-2080 mg/l (bikarbonat alkalinitesi) arasında belirlemiştir. Wijetunga ve diğerleri (2010), Acid Red 131, Acid Yellow 79 ve Acid Blue 204 ile yaptığı çalışmada, alkaliniteyi 1857-1497 mg/l (bikarbonat alkalinitesi) arasında bildirmiştir.

Reaktörün iç sıcaklığı ise 35°C'de tutulmuştur. Br'as ve diğerleri (2004), yaptıkları çalışmada yukarı akışlı dolgulu yatak reaktörün sıcaklığını 37±2°C olarak tutmuşlardır. Işık ve Sponza (2005) yaptıkları çalışmada yukarı akışlı dolgulu yatak reaktörün sıcaklığını 37°C olarak tutulduğunu bildirilmiştir.

Sistemin kararlılığı ve devamlılığının 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 kararsız olduğunu göstermektedir (Behling, et al., 1997). Çalışma boyunca UYA/alkalinite değeri kararlılık sınırı içinde 0,17-0,29 arasında değişmiştir. Anaerobik reaktörde toplam uçucu yağ asit derişimi asetik asit cinsinden 218-331 mg/l arasında değişmiştir (Şekil 4.3).

Toksisite çalışmasının sonuçlarına göre giriş karışık azo boyaları içeren sentetik atık suyun toksisite değeri ortalama EC₅₀ = 61 mg/l (5 dakikalık sonuç) ile EC₅₀ = 52 mg/l'dir (15 dakikalık sonuç). (Çizelge 4.4) Anaerobik arıtım sonrası toksisite değeri 5 dakika için EC₅₀=44 mg/l, 15 dakika için EC₅₀=42 mg/l olarak bulunmuştur. Yani anaerobik arıtım sonrası toksisite oranı başlangıca göre artış göstermiştir. Boyanın anaerobik arıtım sonrasında oluşturduğu aromatik aminlerin toksisiteyi artırdığı düşünülmektedir. Aerobik arıtım sonrası ise çıkış suyunun toksisite değerleri

başlangıca göre azaldığını göstermektedir (5 dakika için $EC_{50}=81$ mg/l, 15 dakika için $EC_{50}=70$ mg/l). Aerobik arıtım sonucunda aromatik aminler kısmen giderilmiş ve toksisite azalmıştır. Gottlieb ve diğerleri (2003), azo boyaların renk giderimi sonrası toksisite çalışmalarında, Reactive Black 5 azo boyasının anaerobik arıtım sonrası toksisitesinin arttığını, aerobik arıtım sonrası ise azaldığını belirlemişlerdir.

Tüm teknolojik uygulamalarda olduğu gibi, anaerobik arıtım teknolojilerinin uygulamalarında da ayrıntılı bilgi birikimi gerekmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemlerin teknolojik esaslarının belirlenmesi yönünde yürütülen çalışmalar mevcut bilgi birikimine katkıda bulunacak ve sistemlerin endüstriyel ölçekte uygulamaya konması aşamasında kuruluş ve işletme problemlerinin en aza indirilmesine yardımcı olacaktır.

Sonuç olarak; anaerobik aşamayı kapsayan bulgularımız Burazol Yellow ED-2G, Burazol Black ED ve Burazol Orange ED-2R azo boya karışımlarının anaerobik arıtımı sonucunda yapılarındaki azot bağlarının kopmasıyla renk gideriminin gerçekleştiği ve aromatik aminlerin oluştuğu yönündedir. İkinci aşama olan aerobik arıtımda toksisite sonuçlarına da bakıldığında aromatik aminlerin kısmen giderildiği görülmektedir. Deneysel çalışmaların sonuçları ışığında anaerobik/aerobik şartlarda karışık kültür mikroorganizmalarının tekstil atık suyu arıtımında kullanılabilir olduğu görülmüştür. Biyolojik renk giderim mekanizması ileride de çalışılması gereken önemli konulardan biridir. Bu tez kapsamında yapılan laboratuvar ölçekli çalışma ileride yapılacak olan büyük ölçekli çalışmalara ışık tutacaktır.

KAYNAKLAR

- An, H., Qian, Y., Gu, X., Tang, W.Z. 1996. Biological Treatment of Dye Wastewater using Anaerobic-Oxic System. *Chemosphere*, 33(12): 2533-2452
- 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, 10-137p
- 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.
- Br'as R., Ferra, M.I.A., Gomes, A., Pinheiro, H.M., Gonçaves, I.C. 2005. "Monoazo and diazo dye decolourisation studies in a methanogenic UASB reactor", *Journal of Biotechnology*, 115, 57-66.
- Cariell C.M., Barclay S.J., Naidoo N., Buckley C.A., Mulholland D.A., and Senior E. 1995, Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA*, 21(1): 61-69.
- Chung, V.M., Stevens, S.E. 1993. Degradation of Azo Dyes by Environmental Microorganisms Helminths. *Environ. Toxicol. Chemical.*, 12:2121-2132.
- Demirer, G. and Speece, R. 1998. Anaerobic biotransformation of four 3-carbon compounds (acrolein, acid, allyl alcohol and n-propanol) in UASB reactors, *Water Research*, 32, 747-759.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Donlon, B., Razo-Flores, E., Lujten, M., Swarts, H., Lettinga, G. and Field, J. 1997. Detoxification and Partial Mineralization of The Azo Dye Mordant Orange I in a Continuous Upflow Anaerobic Sludge-Blanket Reactor, Appl. Microbiol. Biotechnol, 47: 83-90.
- Georgiou, D., Metallinou, A., Aivasidis, A., Voudrias, E., Gimouhopoulos, K. 2004, Decolorization of azo-reactive dyes and cotton-textile wastewater using anaerobic digestion and acetate-consuming bacteria, Biochemical Engineering Journal 19, 75-79.
- Ghangrekar, M.M., Asolekar, S.R., Joshi, S.G. 2005, Characteristics of sludge developed under different loading conditions during UASB reactor start-up and granulation, Water Research 39, 1123-1133.
- 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.
- 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, 1183-1193

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Işık, M., Sponza, D.T. 2004, Simüle tekstil atık suyunun anaerobik/aerobik arıtımı, Ekoloji Dergisi, 14,53, 1-8
- Işık, M., Sponza, D.T. 2005, Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye, Bioresource Technology 96, 633-643.
- Johnson, E.A. 1999, Aerobic Fermentations, Manual of Industrial Microbiology and Biotechnology, 830 p.
- Kalemtaş, G. 2002. Bazı Reaktif Tekstil Boyalarının Mantarlar Kullanılarak Dekolorizasyonu. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 126s.
- Kocaer, F., Alkan, U. 2002, Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7,1.
- Kuai L., De Vreese, I., Vandevivere, P. 1998. Gac-Amended UASB Reactor for The Stable Treatment of Toxic Textile Wastewater. Environmental Technology, 19: 1111-1117.
- Machenbach, I. 1998, Membrane technology for dyehouse effluent treatment, Membrane Technology, 1998, 7-10.
- Manu, B., and Chaudhar, S. 2002, Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes, Bioresource Technology, 82, 225-231.
- Mendez-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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Omil, F., Garrido, J.M., Arrojo, B., Mendez, Ramon. 2003, Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale, *Water Research* 37, 4099-4108.
- O’neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, D. and Wilcox, S. (1999), Anaerobic-Aerobic Biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye.
- O’neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, D. and Wilcox, S., 2000, Azo dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent, *Applied Microbiology*, 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.
- Pagga, U., Brown, D. 1986. The Degradation of Dyestuffs: Part II Behaviour of Dyestuffs in Anaerobic Biodegradation Tests. *Chemosphere*, 15(4): 479-491.
- Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Palanivel, M. and Subburam, V. 2000. Biodegradation of Azo Dyes in a Sequential Anaerobic-Aerobic System. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54: 268-273.
- 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

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Sarioğlu, M., Dean, C. 1998. Tekstil Atık Sularından Renk Giderimi için UASB (Yukarı Akışlı Çamur Yatağı) Reaktörünün Kullanılması Örneği. İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 37-42.
- Slokar, Y., and Majcen Le Marechal, A. 1998, Methods of decolorization of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37, 335-356.
- Socha, K. 1991, Treatment of textile effluents, *Textile Month* 12, 52-56.
- Soto, M., Mendez, R. and Lema, J. 1993, Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimal 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.
- Supaka, N., Juntongjin, K. 2001, Microbial Decolorization of Reactive Azo Dyes in a Sequential Anaerobic-Aerobic System. *Chemical Engineering Journal*, 281-289.
- Şen, S., Demirer, G.N. (2003), Anaerobic Treatment of Real Textile Wastewater with a Fluidized Bed Reactor. *Water Research*, 37: 1868-1878.
- Temiz, A. 1994, Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri. Şafak Matbaacılık, Ankara, 86-89.
- Uzal, N., Yılmaz, L., Yetiş, Ü. 2005, İnigo Boyama Atıklarının Ön Arıtımı: Kimyasal Çöktürme Ön Filtrasyon Süreçlerinin Karşılaştırılması. 6. Ulusal Çevre Müh. Kongresi, 429-437.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Üstün, G.E., Solmaz, S.K., Keskinoğlu, K. 2004. Organize Sanayi Bölgelerinde Atıksu Arıtımı. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Bursa, 9(1).
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Versraete, W. 1998. Treatment and Reuse of Wastewater From The Textile Wet – Processing Industry: Review of Emergening Technologies. Chem. Technol. Biotechnol., 72: 289-302.
- Vlyssides, A., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, P. and Zorpas, A. 2000, Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, Waste Mnagement, 20, 569-574.
- Weisburger, J. 2002, Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health 1, Mutation ResearchFundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 506, 9-20.
- Wijetunga S., Li X., Jian C. 2010, Effect of organic load on decolourization of textile wastewater containing acid dyes in upflow anaerobic sludge blanket reactor, Journal of Hazardous Materials 177, 792-798
- Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G. 1998. The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114, 38-41.
- Yeşilada, O. 1995. Decolorization of Crystal Violet by Fungi. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 11: 601-602.
- Yılmaz, T., Başbüyük, M., Yücer, A. 1999. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasına Alt Kategoriler Bazında Yaklaşılması. 1. Ulusal Çukurova Tekstil Kongresi Bildiriler Kitabı.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

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