

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL BOYALI ATIKSULARIN
BİYOLOJİK ARITIMI**

MUSTAFA KARATAŞ
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Konya, 2008

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL BOYALI ATIKSULARIN
BİYOLOJİK ARITIMI**

MUSTAFA KARATAŞ
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 30.05.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd.Doç.Dr. Şükrü DURSUN
(Danışman)

Prof.Dr.Kemal GÜR
(Üye)

Prof.Dr. H. İsmet UÇAN
(Üye)

Prof.Dr. Metin GÜRÜ
(Üye)

Yrd.Doç.Dr. Dünyamin GÜÇLÜ
(Üye)

ÖZET

Doktora Tezi

TEKSTİL BOYALI ATIKSULARIN BİYOLOJİK ARITIMI

Mustafa KARATAŞ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Şükrü DURSUN

2008, 107 Sayfa

Jüri : Yrd.Doç.Dr. Şükrü DURSUN (Danışman)

Prof.Dr. Kemal GÜR

Prof.Dr. H. İsmet UÇAN

Prof.Dr. Metin GÜRÜ

Yrd.Doç.Dr. Dünyamin GÜÇLÜ

Bu çalışmada Reaktif Black 5 (RB 5), Reaktif Red 24 (RR 24) ve Reaktif Blue 49 (RB 49) olmak üzere 3 adet tekstil boyarmaddelerini içeren sentetik atıksuların, kesikli anaerobik ve sürekli beslemeli anaerobik yukarı akışlı çamur yatak reaktör (YAÇYR) – sürekli karıştırmalı aerobik reaktör (SKAR) ardışık sistem ile renk giderimi araştırılmıştır. Anaerobik kesikli şartlar altında karışık kültür tarafından RB 5 ve RR 24 boyalarının 150-2400 mg/L arasında değişen konsantrasyonları 24 saatlik inkübasyon zamanında %93,4-99,8 arasında giderim sağlanmıştır. Ancak, RB 49 boyası ile 72 saatlik inkübasyonda bile %16,5-22,9 arasında giderim sağlandığı tespit edilmiştir. Boyaların renk giderim hızı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu görülmüştür. Bu boyaların, YAÇYR-SKAR ardışık sistemle arıtımında, renk ve KOİ giderimi, metan gazı üretimi üzerine, hidrolik bekleme süresi (HBS), boya ve organik yükleme, besi/mikroorganizma (F/M) oranı, çamur yaşı (ÇBS) gibi işletme parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. HBS'nin 30,12 saatten 3,2 saate düşmesi ile RB 5 ve RR 24 boyalarının renk ve KOİ giderim verimi sırası ile %100-90,7 ve %95,2-66,5 arasında değişim göstermiştir. Boya konsantrasyonlarının 150 mg/L'den 2400 mg/L'ye artması ile RB 5 ve RR 24 boyalarının renk giderimi %100-92,8 KOİ giderimi ise %93-%62,9 arasında değişmiştir. Ayrıca renk giderimi üzerine glikoz ve alkalinite konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır. Düşük glikoz ve alkalinite konsantrasyonlarında bile %98'den fazla renk giderimi elde edilmiştir. Ardışık anaerobik-aerobik sistemde 30,12 ile 3,2 saat arasında değişen HBS'lerde RB 49 boyasının renk giderimi %24-14 arasında elde edilmiştir. Sonuç olarak, ardışık YACYR-SKAR sistemle tekstil endüstrisi atıksularında boyanın kimyasal yapısına bağlı olarak yüksek renk giderimi ve KOİ giderimi sağlanabileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: reaktif boyalar, anaerobik kesikli şartlar, karışık kültür, reaksiyon kinetiği, ardışık anaerobik-aerobik sistem, giderim verimi

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

BIOLOGICAL TREATMENT OF TEXTILE DYES IN WASTEWATERS

Mustafa KARATAS

Selçuk University

Selçuk University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Assist.Prof.Dr. Şükrü DURSUN

2008, 107 Page

Jury : Assist.Prof.Dr. Şükrü DURSUN (Supervisor)

Prof.Dr. Kemal GÜR

Prof.Dr. H. İsmet UÇAN

Prof.Dr. Metin GÜRÜ

Assist.Prof.Dr. Dünyamin GÜÇLÜ

In the present study, Reactive Black 5 (RB 5), Reactive Red 24 (RR 24) and Reactive Blue 49 (RB 49) textile dyestuffs including synthetic wastewaters, batch anaerobic and continuous feed upflow anaerobic sludge blanket (UASB) - continuous stirred aerobic reactor (CSAR) sequential system and decolorization have been investigated. Under batch anaerobic conditions, by means of mixed cultures RB 5 and RR 24 dye materials concentrations in the range of 150-2400 mg/L, in 24 hours incubation time length decolorized in the range of 93.4-99.8%. However, dye RB 49 despite 72 hours incubation decolorized in the range of 16.5-22.9%. All of the dyes were correlated with first order kinetics with respect to decolorization kinetics. In the UASB-CSAR sequential system decolorization of those dyes, color and COD removals, impacts of related to methane gas production, hydraulic retention time (HRT), dye and organic loading, feed/microorganism (F/M) rate, sludge age (SRT) as significant operational parameters were investigated. The HRT was decreased from 30.12 hours to 3.2 hours, color and COD removal efficiencies of RB 5 and RB 24 dyes varied respectively in the range of 100-90.7% and 95.2-66.5 %. The dye concentrations were increased from 150 mg/L to 2400 mg/L, decolorization of RB 5 and RB 24 dyes varied in the range of 100-92.8% and COD removal efficiencies in the range of 93-62.9%. The effects of glucose and alkalinity concentrations on the color removal of reactive dyes were investigated. Even in low levels glucose and alkalinity concentrations, color removal exceeded 98%. Under sequential anaerobic-aerobic system conditions, in 30.12 and 3.2 hours HRTs, decolorization of RB 49 dye corresponded to 24-14%. As a result, in sequential UASB-CSAR system in the textile wastewaters depending on chemical structure of the dye, high color and COD removal efficiencies were obtained.

Key Words: reactive dyes, anaerobic batch conditions, mixed culture, reaction kinetic, sequential anaerobic-aerobic system, removal efficiency

ÖNSÖZ

Tekstil endüstrilerinden alıcı ortama ve atıksu arıtım tesislerine deşarj edilen atıksular önemli sağık ve çevre kirliliğı problemlerine neden olmaktadır. Bu yüzden son yıllarda renk giderimi üzerine yapılan bilimsel çalışmaları artmaktadır. S.Ü. BAP koordinatörlüğünce desteklenen çalışmamızda tekstil endüstrilerinde kullanılan boyaların biyolojik olarak giderimi araştırılmıştır. Bu çalışma süresince bana her konuda destek olan ve yardımlarını esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN'a çok teşekkür eder saygılarımı sunarım. Tez çalışması süresince çalışmalarımı izleyen ve yönlendiren Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Kemal GÜR ve sayın Prof. Dr. H. İsmet UÇAN hocalarıma teşekkür ederim.

Kaynak temininde ve deneysel çalışmalarda yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR, Arş. Gör. Dr. Mehmet Emin ARGUN ve Aksaray Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden Yrd. Doç. Dr. Mustafa IŞIK hocalarıma teşekkür ederim. Bu tez çalışmasını S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Daire Başkanlığı 06101031 nolu proje ile desteklemiştir. Desteklerinden dolayı BAP Daire Başkanlığına teşekkür ederim. Çalışmada kullandığımız tekstil boyaları ve çamur temininde yardımcı olan Küçükler Tekstil San. Tic. A.Ş., Frito Uzay Fabrikası Cips Endüstrisi ve Afyon Efes Pilsen yetkililerine teşekkür ederim.

Ayrıca sabır ve anlayışı ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan eşime, eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Boyar Maddelerin Tarihçesi	3
2.2. Boyaların Sınıflandırılması.....	3
2.2.1. Asit boyalar	4
2.2.2. Reaktif boyalar	4
2.2.3. Metal kompleks boyalar.....	4
2.2.4. Dispers boyalar	4
2.3. Boyar Maddelerin Çevresel ve Toksik Etkisi	6
2.4. Boya Giderim Teknikleri	7
2.5. Boyaların Ardışık Anaerobik-Aerobik Sistemle Giderimi	9
3. MATERYAL VE METOT	17
3.1. Boyalar.....	17
3.2. Kesikli Çalışmalar	20
3.2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kesikli anaerobik reaktör.....	20
3.2.2. Sentetik mineral ortamı ve çamur.....	20
3.2.3. Deneysel çalışmalar	21
3.3. Ardışık Anaerobik - Aerobik Reaktörde Sürekli Çalışmalar.....	22
3.3.1. Deney düzeneği	22
3.3.2. Deneysel çalışmalar	23
3.4. Analitik Metotlar	32
3.4.1. Gaz ölçümleri	32
3.4.2. Renk ölçümleri	32
3.4.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçümleri.....	32
3.4.4. Toplam alkalinite (T.Alk), bikarbonat alkalinitesi (B.Alk) ve uçucu yağ asidi (VFA) ölçümleri.....	33
3.4.5. pH, yükseltgenme indirgenme potansiyeli (ORP), çözülmüş oksijen (ÇO) ve sıcaklık (T) ölçümleri	33
3.4.6. Karışık sıvıdaki askıda katı madde (KSAKM), karışık sıvıdaki uçucu askıda katı madde (KSUAKM), askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) ve çamur hacim indeksi (ÇHİ) ölçümü.....	34
3.5. Boyaların Renk Giderimi İçin Kinetik Model	34
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	36
4.1. Kesikli Anaerobik Reaktör Çalışmaları.....	36
4.1.1. Reaktif boyaların renk giderimi deney sonuçları ve reaksiyon kinetikleri hesapları.....	36
4.2. Sürekli Çalışmalar	42
4.2.1. Reaktif Black 5 boyasının giderimi	44
4.2.2. Boya konsantrasyonundaki değişimin Reaktif Black 5 boyasının giderimi üzerine etkisi.....	52

4.2.3.	YAÇYR reaktörde glikoz ve alkalinite konsantrasyonundaki değişimin Reaktif Black 5 boyasının giderimi üzerine etkisi.....	58
4.2.4.	Reaktif Red 24 boyasının giderimi.....	63
4.2.5.	Boya konsantrasyonundaki değişimin Reaktif Red 24 boyasının giderimi üzerine etkisi.....	71
4.2.6.	Reaktif Blue 49 boyasının giderimi.....	77
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	85
6.	KAYNAKLAR	89

KISALTMALAR

RB 5	: Reaktif Black 5
RR 24	: Reaktif Red 24
RB 49	: Reaktif Blue 49
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
YAÇYR	: Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatak
SKAR	: Sürekli Karıştırmalı Aerobik Reaktör
HBS	: Hidrolik Bekleme Süresi
ÇBS	: Çamur Bekleme Süresi (Çamur Yaşı)
F	: Besin Konsantrasyonu (mg/L)
M	: Mikroorganizma Sayısı (mg/L)
ORP	: Yükseltgenme İndirgenme Potansiyeli (mV)
Ç.O.	: Çözünmüş Oksijen (mg/L)
VFA	: Uçucu Yağ Asitleri (mg/L)
T. Alk.	: Toplam Alkalinite (mg/L)
B.Alk.	: Bikarbonat Alkalitesi (mg/L)
AKM	: Askıda Katı Madde (mg/L)
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde (mg/L)
KSAKM	: Karışık Sıvıdaki Askıda Katı Madde (mg/L)
KSUAKM	: Karışık Sıvıdaki Uçucu Askıda Katı Madde (mg/L)
ÇHİ	: Çamur Hacim İndeksi (mL/g)
C _t	: Renk Giderimi Sonunda Kalan Boya konsantrasyonu (mg /L)
C ₀	: Başlangıçtaki Boya Konsantrasyonu (mg/L)
K ₀	: Sıfırıncı Dereceden Reaksiyon Sabiti (mg/L.h)
K ₁	: Birinci Dereceden Reaksiyon Sabiti (L/h)
K ₂	: İkinci Dereceden Reaksiyon Sabiti (L /mg.h)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.5.1: Ardışık anaerobik-aerobik sistemde azo boyaların ve aromatik aminlerin gideriminin genel görünüşü (Van der Zee ve Villaverde, 2005).....	10
Şekil 3.1.1: Boyaların açık formülleri ve absorban spektrumları	19
Şekil 3.2.1: Renk giderimi için kullanılan kesikli anaerobik reaktör	20
Şekil 3.3.1: Laboratuvar ölçekli sürekli ardışık anaerobik-aerobik sistem deney düzeneği (1: Besleme tankı, 2: Zaman ayarlı peristaltik pompa, 3: YAÇYR reaktör, 4; Sıcaklık kontrollü ısıtma ceketli, 5; Toplam gaz ölçümü (%2 (V/V) H ₂ SO ₄ ve %10 (W/V) NaCl çözeltisi), 6; Metan gazı ölçümü (%3 (W/V) NaOH çözeltisi), 7; SKAR reaktör, 8; Hava pompası, 9; Arıtılmış su çıkışı, 10; Su banyosu)	23
Şekil 4.1.1: Başlangıç RB 5 boya konsantrasyonunun boya giderimi üzerine etkisi	37
Şekil 4.1.2: Başlangıç RR 24 boya konsantrasyonunun boya giderimi üzerine etkisi	37
Şekil 4.1.3: Başlangıç RB 49 boya konsantrasyonunun boya giderimi üzerine etkisi	38
Şekil 4.1.4: 150 mg/L RB 5 boyası giderimi için sıfırıncı(a), birinci(b), ikinci(c) dereceden reaksiyon kinetiğinin incelenmesi	40
Şekil 4.2.1: Başlangıç periyotta zamana karşı KOİ (mg/L) değişimi.....	42
Şekil 4.2.2: Başlangıç periyotta zamana karşı KOİ giderimi	43
Şekil 4.2.3: YAÇYR reaktörde başlangıç periyotta zamana karşı VFA (uçucu yağ asitleri), B.Alk. (bikarbonat alkalinitesi), metan üretimi ve VFA/B.Alk. oranı	43
Şekil 4.2.4: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine HBS'nin etkisi	44
Şekil 4.2.5: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'ye karşı çıkış KOİ ve boya konsantrasyonları	45
Şekil 4.2.6: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine organik yükün etkisi.....	45
Şekil 4.2.7: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'ye bağlı olarak boya yükündeki değişimin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi	46
Şekil 4.2.8: Sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında organik yükün YAÇYR reaktörde üretilen gaz miktarına, metan yüzdesine ve VFA/B.Alk. oranına etkisi	47
Şekil 4.2.9: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'nin artışı ile KOİ giderimi ve reaktör çıkış KOİ konsantrasyonlarındaki değişim.....	48
Şekil 4.2.10: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında organik yükün F/M oranına ve KOİ giderimi üzerine etkisi.....	49
Şekil 4.2.11: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında çamur yaşı (ÇBS) ve karışık sıvıda askıda madde (KSAKM) konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi.....	50
Şekil 4.2.12: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına karşı karışık sıvıda askıda katı madde (KSAKM) ve karışık sıvıda uçucu askıda katı madde (KSUAKM) konsantrasyonu ile çamur hacim indeksi (ÇHİ) değişimi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 1: 31-46 gün, Aşama 2: 47-58 gün, Aşama 3: 59-67 gün, Aşama 4: 38-74 gün, Aşama 5: 75-80 gün, Aşama 6: 81-84 gün)	50

Şekil 4.2.13: Sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında anaerobik-aerobik ardışık sistem HBS'sinin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi	51
Şekil 4.2.14: Deneysel çalışma süresince anaerobik-aerobik ardışık sistemdeki renk ve KOİ giderimi	52
Şekil 4.2.15: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına bağlı olarak boya yükündeki değişimin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 7: 0-7 gün, Aşama 8: 8-13 gün, Aşama 9: 14-20 gün, Aşama 10: 21-25 gün, Aşama 11: 26-31 gün, Aşama 12: 32-36 gün).....	53
Şekil 4.2.16: Boya konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında YAÇYR reaktörde giriş KOİ, çıkış KOİ ve boya konsantrasyonlarındaki değişim	54
Şekil 4.2.17: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında boya yükündeki artışa bağlı olarak üretilen gaz miktarı, B.Alk. ve VFA'daki değişim	55
Şekil 4.2.18: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında boya yük miktarındaki artışa bağlı olarak üretilen biyogazdaki metan gazı oranı ve VFA/B.Alk. değişimi	56
Şekil 4.2.19: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına bağlı olarak giriş, çıkış KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderimi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 7: 0-7 gün, Aşama 8: 8-13 gün, Aşama 9: 14-20 gün, Aşama 10: 21-25 gün, Aşama 11: 26-31 gün, Aşama 12: 32-36 gün)	57
Şekil 4.2.20: Anaerobik-aerobik ardışık sistemde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına bağlı olarak başlangıç boya konsantrasyonundaki artış, renk ve KOİ giderimi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 7: 0-7 gün, Aşama 8: 8-13 gün, Aşama 9: 14-20 gün, Aşama 10: 21-25 gün, Aşama 11: 26-31 gün, Aşama 12: 32-36 gün).....	58
Şekil 4.2.21: Anaerobik reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında giriş glikoz konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi	59
Şekil 4.2.22: Anaerobik reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında glikoz konsantrasyonunun üretilen biyogazdaki metan gazı oranı üzerine etkisi	60
Şekil 4.2.23: Anaerobik reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında NaHCO ₃ konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi	61
Şekil 4.2.24: Anaerobik reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında NaHCO ₃ konsantrasyonunun B.Alk., VFA konsantrasyonuna ve üretilen metan gazı oranına etkisi	61
Şekil 4.2.25: Anaerobik reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında NaHCO ₃ konsantrasyonunun VFA/B.Alk. oranına ve ortam pH değerine etkisi	62
Şekil 4.2.26: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine HBS'nin etkisi	63
Şekil 4.2.27: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'ye karşı çıkış KOİ ve boya konsantrasyonları	64
Şekil 4.2.28: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine organik yükün etkisi	65

Şekil 4.2.29: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'ye bağlı olarak boya yükündeki değişimin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi	65
Şekil 4.2.30: Sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında organik yükün YAÇYR reaktörde üretilen gaz miktarına, metan yüzdesine ve VFA/B.Alk. oranına etkisi	66
Şekil 4.2.31: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'nin artışı ile KOİ giderimi ve reaktör çıkış KOİ konsantrasyonlarındaki değişim	67
Şekil 4.2.32: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında organik yükün F/M oranına ve KOİ giderimi üzerine etkisi	68
Şekil 4.2.33: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında çamur yaşı (ÇBS) ve karışık sıvıda askıda madde (KSAKM) konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi	69
Şekil 4.2.34: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına karşı karışık sıvıda askıda katı madde (KSAKM) ve karışık sıvıda uçucu askıda katı madde (KSUAKM) konsantrasyonu ile çamur hacim indeksi (CHİ) değişimi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 2: 13-27 gün, Aşama 3: 26-35 gün, Aşama 4: 36-41 gün, Aşama 5: 42-46 gün, Aşama 6: 47-50 gün)	70
Şekil 4.2.35: Sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında anaerobik-aerobik ardışık sistem HBS'sinin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi	70
Şekil 4.2.36: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına bağlı olarak boya yükündeki değişimin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 7: 0-9 gün, Aşama 8: 10-18 gün, Aşama 9: 19-26 gün, Aşama 10: 27-35 gün, Aşama 11: 36-43 gün, Aşama 12: 44-51 gün)	71
Şekil 4.2.37: Boya konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında YAÇYR reaktörde giriş KOİ, çıkış KOİ ve boya konsantrasyonlarındaki değişim	72
Şekil 4.2.38: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında boya yükündeki artışa bağlı olarak üretilen gaz miktarı, B.Alk. ve VFA'daki değişim	73
Şekil 4.2.39: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında boya yük miktarındaki artışa bağlı olarak üretilen biyogazdaki metan gazı oranı ve VFA/B.Alk. değişimi	74
Şekil 4.2.40: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına bağlı olarak giriş, çıkış KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderimi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 7: 0-9 gün, Aşama 8: 10-18 gün, Aşama 9: 19-26 gün, Aşama 10: 27-35 gün, Aşama 11: 36-43 gün, Aşama 12: 44-51 gün)	75
Şekil 4.2.41: Anaerobik-aerobik ardışık sistemde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına bağlı olarak başlangıç boya konsantrasyonundaki artış, renk ve KOİ giderimi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 7: 0-9 gün, Aşama 8: 10-18 gün, Aşama 9: 19-26 gün, Aşama 10: 27-35 gün, Aşama 11: 36-43 gün, Aşama 12: 44-51 gün) ..	76
Şekil 4.2.42: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine HBS'nin etkisi	77

Şekil 4.2.43: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'ye karşı çıkış KOİ ve boya konsantrasyonları	78
Şekil 4.2.44: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine organik yükün etkisi	78
Şekil 4.2.45: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'ye bağlı olarak boya yükündeki değişimin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi	79
Şekil 4.2.46: Sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında organik yükün YAÇYR reaktörde üretilen gaz miktarına, metan yüzdesine ve VFA/B.Alk. oranına etkisi	80
Şekil 4.2.47: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'nin artışı ile KOİ giderimi ve reaktör çıkış KOİ konsantrasyonlarındaki değişim	81
Şekil 4.2.48: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında organik yükün F/M oranına ve KOİ giderimi üzerine etkisi.....	82
Şekil 4.2.49: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında çamur yaşı (ÇBS) ve karışık sıvıda askıda madde (KSAKM) konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi	82
Şekil 4.2.50: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına karşı karışık sıvıda askıda katı madde (KSAKM) ve karışık sıvıda uçucu askıda katı madde (KSUAKM) konsantrasyonu ile çamur hacim indeksi (ÇHİ) değişimi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 2: 8-19 gün, Aşama 3: 20-26 gün, Aşama 4: 27-32 gün, Aşama 5: 33-37 gün, Aşama 6: 38-41 gün)	83
Şekil 4.2.51: Sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında anaerobik-aerobik ardışık sistem HBS'sinin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi	84

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.2.1: Solvent ve pigment boyaların haricindeki boyaların toplam satışı- 1991(SRI,1993) (Øllgaard ve ark., 1998).....	5
Tablo 2.2.2: Farklı boya/lif birleşiminin tutunma derecesi (Easton, 1995)	6
Tablo 2.4.1: Endüstriyel atık sıvılarından boya gideriminde mevcut metodların avantajları ve dezavantajları (Robinson ve ark., 2001).....	8
Tablo 3.1.1: Bu çalışmada kullanılan boyaların özellikleri	17
Tablo 3.2.1: Anaerobik kesikli reaktör çalışmasında kullanılan konsantrasyonlar.....	21
Tablo 3.3.1: Reaktif Black 5 için anaerobik ve aerobik reaktörlerdeki şartlar ve deneysel parametreler.....	25
Tablo 3.3.2: Reaktif Red 24 için anaerobik ve aerobik reaktörlerdeki şartlar ve deneysel parametreler.....	29
Tablo 3.3.3: Reaktif Blue 49 için anaerobik ve aerobik reaktörlerdeki şartlar ve deneysel parametreler.....	31
Tablo 4.1.1: İnkübasyon süresi boyunca başlangıç boya konsantrasyonlarının renk giderimi üzerine etkisi	39
Tablo 4.1.2: Sentetik atıksuda reaktif boyaların renk giderimi deneylerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri	41

1.GİRİŞ

Tekstil endüstrisi pek çok ülkede önemli bir yere sahiptir. Sayıları her geçen gün artış göstermekte olan bu endüstrilerin, sentetik kompleks organik boyaları renk verici madde olarak kullanımları da buna paralel olarak artış göstermektedir. Son yıllardaki tekstil ve boya endüstrilerindeki teknolojik gelişmeler yeni ve önemli çevre problemlerine neden olmaktadır. Tekstil endüstrileri, renklendirme malzemesi olan sentetik kompleks organik boyaları gün geçtikçe artan miktarda kullanmaktadırlar (O’neill ve ark., 1999). Bu nedenle de, arıtımı zor olabilen atıklar meydana gelmektedir (Ganish ve ark., 1994).

Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Claus ve ark., 2002). Günümüzde 100.000’in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır (Dansehvar ve ark., 2005, Selvam ve ark., 2003). Kompleks kimyasal yapılarından ve sentetik orijinlerinden dolayı tekstil endüstrileri atıksularında bulunan birçok boyar maddenin renksizleştirilme ve çevreye zararsız hale getirilmesi işlemi oldukça zordur. Boyar maddeler asidik, temel, dispers, azo, di azo, antrakinin temelli ve metal kompleks gibi bir çok kimyasal yapıda olabilmektedir (Clarke ve Anliker 1980, Hao ve ark., 2000).

Bir boyayı ihtiva eden atık suyun karakteri; boyanın kimyasal yapısına, fabrikanın proses tipine ve atıksu içerisindeki boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak saatlik ve hatta günlük olarak değişebilmektedir (O’neill, 1999). Tekstil endüstrileri atıksuları yüksek miktarlarda KOİ’ye sahip olan renkli atıksulardır. Bu atıksulardan renk giderilmesi için kullanılabilecek arıtım alternatifleri de suyun karakterine bağlıdır (O’neill ve ark., 1999).

Çevreye boyalı atıksuların deşarj edilmesi, özellikle su hareketlerinin yavaş olduğu koy, körfez, baraj ve gölet gibi bölgelerde, başta ötrifikasyon olmak üzere, güneş ışığının su ortamına nüfuz etmesini engellemesi, alıcı su ortamlarının kalitesini düşürmesi ve arıtım proseslerinde organizmaların besin zincirini, sucul yaşamı ve estetik görünümü olumsuz yönde etkilemesi gibi birçok çevre problemlerine neden

olmaktadır (O'Neill ve ark., 2000a). Gerek üretim ve gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı dikkate alındığında renkli atıksuların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu görülmektedir.

Anaerobik-aerobik arıtım tekstil atıksularının arıtımında ayrı ayrı ya da birlikte kullanılabilir. Bazı çalışmalarda boyar maddelerin renginin etkin bir şekilde giderilmesine karşın ortamda renksiz aromatik aminlerin oluştuğu tespit edilmiştir (Chinwetkitvanich ve ark., 2000). Anaerobik arıtım sonucu oluşan amin formları, aerobik olarak arıtılabilir (Ganish ve ark., 1994). Bu nedenle azo boyaların tamamen mineralizasyonu için tekstil atıksularının arıtımında anaerobik-aerobik ardışık sistemler tercih edilmektedir (Rajaguru ve ark., 2000).

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların giderimi konusunda yapılan çalışmalarda boya konsantrasyonu, substrat konsantrasyonu, alkalinite ve hidrolik bekleme süresinin (HBS) etkisi konusunda yapılan çalışmalar yetersizdir. Ayrıca Türkiye'de tekstil endüstrilerinde atıksular aerobik biyolojik veya fiziko/kimyasal prosesler tarafından arıtıldığından dolayı renk giderimi yeterince yapılamamaktadır. Bu yüzden çalışmamızda, renk giderimine olan etkisini incelemek için ardışık anaerobik-aerobik sistem tercih edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, ticari öneme sahip ve tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan sentetik boyar maddelerinden Reaktif Black 5 (RB), Reaktif Red 24 (RR 24) ve Reaktif Blue 49 (RB49) boyalarının kesikli anaerobik şartlar altında ve ardışık anaerobik-aerobik sistem tarafından biyolojik olarak giderimini sağlamaktır. Ayrıca, HBS'nin, boya, ko-substrat ve alkalinite konsantrasyonu gibi ortam parametrelerindeki değişimin ardışık anaerobik-aerobik sistemde renk ve KOİ giderimi üzerine olan etkilerini incelemektir.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Boyar Maddelerin Tarihçesi

Boyar maddelerin kullanımı, tarih öncesi çağlara kadar gider. Bilinen en eski boya indigo, eski Mısırlılar tarafından mumya elbiselerinin boyanmasında kullanılmıştır. Fenike moru, Lübnan'ın Sur şehri kıyılarında yaşayan *Murex* salyangozlarından elde edilmiş ve Romalılar tarafından imparatorların togalarının boyanmasında kullanılmıştır (Van der Zee, 2002).

1856'da İngiliz Kimyacı Perkin, kinin sentezlemek için uğraşır iken anilin mor veya leylak rengi olarak bilinen boya özelliklerine sahip mavimsi madde elde etmiştir. Perkin buluşuna patent aldıktan sonra üretim hattı kurarak sentetik boya üretimine başlamıştır. Benzenin moleküler yapısının Kekula tarafından keşfedilmesi ile 1865'de proseslerde yeni boyalar ortaya çıkmaya başlar ve sentetik boya pazarı büyük canlılık kazanmıştır. 20'inci yüzyılın başlarında, sentetik boya maddeleri, doğal boyaların nerede ise tamamının yerini almıştır (Welham, 2000).

2.2.Boyaların Sınıflandırılması

Bütün aromatik bileşikler, elektromagnetik enerjiyi absorplar, aynı zamanda görünür dalga boyunda (~350-700 nm) ışığı absorplar ve renklidirler. Boyalar, içeriğindeki kromoforlar ($-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O-$, $-N=N-$, $-NO_2$ vs.) konjuge çift bağlar ve oksokrom ($-NH_3$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ vs.) yapılarından dolayı renklidirler. Kimyasal yapılarına ve kromofora dayanarak, boyaların 20-30 farklı grubu seçilebilir. En önemli grupları azo (monoazo, triazo, poliazo), antrakinin ve triarilmetan ve patalokianin'dir. (Van der Zee, 2002). Asit boyalar, reaktif boyalar, metal kompleks boyalar, dispers boyalar, direkt boyalar gibi renk indeksinde yer alan diğer boya sınıfları yapılarında bu grupları bulunduran bileşiklerdir.

2.2.1.Asit boyalar

Boya indeksinde söz edilen boyaların en geniş sınıfı asit boyalardır (~2300 farklı asit boyaları listelenmiştir, şimdiki üretimin %40'ıdır). Anyonik bileşikler halinde başlıca yün, poliamit ipek ve modifiye akrilik gibi fabrikalarda kullanılan boyalardır. Pek çok asit boyalar azo bileşikleridir.

2.2.2.Reaktif boyalar

Liflerinde (pamuk, yün, ipek, naylon) –OH, –NH veya –SH grupları ile kovalent bağlı formdaki reaktif gruplar içeren boyalardır. Kullanılan reaktif boyalar, özellikle sanayileşmiş ülkelerde 1956 başlangıcından beri artmaktadır. Renk indeksinde, reaktif boyalar en geniş ikinci boya sınıfıdır, genel üretimde 600 ile ~1050 arasında farklı reaktif boya listelenmiştir.

2.2.3.Metal kompleks boyalar

Asit ve reaktif arasında pek çok metal kompleks boyalar bulunabilir. Renk indeksinde ayrı bir kategoride listelenmemiştir. Metal kompleks boyalar, bir metal atom (genellikle krom, bakır, kobalt veya nikel) ve bir veya iki boya moleküllerinin sırası ile 1:1 ve 1:2 oranında güçlü kompleksleridir. Renk indeksinde bütün azo boyaların 1/6'sı metal kompleksleridir.

2.2.4.Dispers boyalar

Sentetik liflerde çok az çözünürler. Renk indeksinde, dispers boyalar en geniş üçüncü boya sınıfıdır, 1400 farklı bileşikler halinde listelenmiştir ve genel üretimin %40'dır. Genellikle küçük azo, nitro bileşikleri veya metal kompleks azo bileşikleridir.

Yukarıda bahsedilen boyaların haricinde Renk İndeksinde gıda boyaları ve doğal boyalar ayrıca listelenmiştir. Renk İndeksinde belirtilen diğer boyalar, direkt

boyalar, temel boyalar, mordan boyalar, pigment boyalar, vat boyalar, sülfür boyalar ve solvent boyalardır. Tekstil boyaları gıda boyalarında kullanılmaz ve tekstil endüstrilerinde doğal boyaların kullanımı çok sınırlıdır (Van der Zee, 2002).

Son zamanlarda farklı boya sınıflarının, dünyadaki üretimi, kullanımı ve dağıtımını arasındaki ilişkiyi gösteren bir istatistik mevcut değildir. En son 1991'in verilerini içeren 1993'deki SRI'nın raporunda belirtilen datalar mevcuttur (Øllgaard ve ark., 1998). Tablo 2.2.1'de görüldüğü gibi dünyada üretilen boyaların %13 batı Avrupa'da satılmaktadır ve dünya ortalamasına göre en çok asit boyalar, en düşük ise sülfür boyalar satılmaktadır.

Tablo 2.2.1: Solvent ve pigment boyaların haricindeki boyaların toplam satışı-1991(SRI,1993) (Øllgaard ve ark., 1998).

Boya Sınıfı	Batı Avrupa(1000 ton)	Dünya(1000 ton)
Asit (ve Mordan)	24	100
Azoik	2	48
Temel	8	44
Direkt	9	64
Dispers	22	157
Reaktif	13	114
Sülfür	3	101
Vat	4	40
Toplam	85	668

Tekstil endüstrilerinin atıksularından çevreye atılan boya esaslı kirliliğin %36'sı reaktif, %25'i asit ve %15'i direk boyalardan kaynaklanmaktadır ve çoğunluğu azo boyalardır (Easton, 1995). Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların liflere tutunma derecesi ve atıksuya salınan kayıp miktar değerleri Tablo 2.2.2'de gösterilmiştir.

Renk indeksinde listelenen organik boyaların en büyük sınıfını %60-70 ile azo boyalar (Carliell ve ark., 1995), ikinci en büyük sınıf antrakinin boyalar (Renk

İndeksinin %15) olup bunları, triarilmetan (%3) ve patalokianin (%2) oranları ile takip etmektedir.

Tablo 2.2.2: Farklı boya/lif birleşiminin tutunma derecesi (Easton, 1995)

Boya Sınıfı	Lif	Tutunma Derecesi(%)	Kayıp(%)
Asit	Poliamit	80-95	5-20
Temel	Akrilik	95-100	0-5
Direkt	Selüloz	70-95	5-30
Dispers	Poliyester	90-100	0-10
Metal-Kompleks	Yün	90-98	2-10
Reaktif	Selüloz	50-90	10-50
Sülfür	Selüloz	60-90	10-40
Vat	Selüloz	80-95	5-20

2.3.Boyar Maddelerin Çevresel ve Toksik Etkisi

Boyaların çoğu, 1 mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda bile su içinde görünür. Tekstil proses atıksularında boya miktarı 10-200 mg/L arasında değişiklik göstermektedir (O’neill ve ark., 1999). Bu yüzden genellikle yüksek derecede renkli ve açık olarak tahliye edilen sularda estetik problemlere neden olmaktadır. Kimyasal ve fotolitik kararlılıkta tasarlanan boyalar, doğal çevrelerde uzun süre dayanıklılık göstermektedir.

Boya maddelerinin akut toksikliği genellikle düşüktür. Benzidin boyaların ve trifenilmetan tip katyonik boyaların harici ticari boyaları genellikle tehlikesiz kimyasallardır. Trifenilmetan boyaların, tatlı su balığına zehirli olduğu bulunmuştur (Meyer, 1981). Katyonik temel boyalar su yosunları için çok kuvvetli toksik boyalardır (Little ve Chillingworth, 1974, Greene ve Baughman, 1996). Benzidin ve bazı türevlerinin memeli hayvanlara kansirojen olduğu bulunmuştur (Cerniglia ve ark., 1982). Azo boyaların büyük çoğunluğunun giderimi sonucunda, benzidin ve benzidin türevleri oluşmaktadır (Chung ve Stevens, 1993).

Amerika Boya Üreticileri Enstitüsü (ADMI) tarafından desteklenen, balık ve memeliler üzerinde yapılan çalışmalarda farklı ticari boyalar düşük toksiklik

göstermiştir (Anliker 1977; Little & Chillingworth, 1974). Balık ölüm testlerinde (ZDF), 3000 ticari boya maddesi LC_{50} testinde 1 mg/L altındaki değerlerde %2 çıktığı görülmüştür. Balıklar için çok kuvvetli toksik boyalar, temel boyalardır (özellikle trifenilmetan yapılı olanlar). Ölüm testi farelerde, 4461 ticari boya maddelerinin testinde LD_{50} değeri 250 mg/L altında yalnızca %1 çıkmıştır (Clarke ve Anliker, 1980). Bu yüzden, akut boya madde toksitelerinin insan ölüm oranı, muhtemelen yoktur. Yinede, boya maddelerine karşı, insanlarda duyarlı reaksiyonlar meydana gelmiştir. Özellikle bazı yaygın boya maddelerinin alerjik reaksiyonlara (egzama veya temas ile bazı deri rahatsızlığı gibi) neden olduğu görülmüştür (Specht ve Platzek, 1995).

Bazı serbest amino grupları ile bazı azo boyalar hariç artırılmış formdaki azo boyalar, direkt olarak çok az kanserojendir. Ancak, azo boyaların gideriminde azo boyanın zincirlerinin kopması ile aromatik aminlerin oluşmasına sebep olmakta ve çeşitli aromatik aminlerde kansirojen olarak bilinmektedir. Özellikle mesane kanserine yol açmaktadır (Brown ve DeVito, 1993).

Sucul ortamdaki boyaların, mikrobiyal popülasyon ve onların aktivitelerini etkilediği rapor edilmiştir. Azo boyalar hem aktif çamur hem de nehir içindeki mikrobiyal oksidasyon proseslerini engellemektedir. Yüksek azo boya konsantrasyonları mikroorganizmaların büyümesi ve aktivitesi üzerine engelleyici etki yaptığı rapor edilmektedir (Chung ve Stevens, 1993).

2.4.Boya Giderim Teknikleri

Atıksulardan boyaların giderimi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik gibi farklı teknikler uygulanabilmektedir (Cooper, 1993, Southern 1995, Vandevivere ve ark., 1998, Hao ve ark., 2000, Robinson ve ark., 2001). Fiziko-Kimyasal teknikler; membran filtrasyon, koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, ultrasonik parçalanma, elektroliz, ileri oksidasyon (klorlama, ozonlama, fenton oksidasyonu ve fotokatalitik oksidasyon) ve kimyasal giderimi içermektedir. Biyolojik teknikler; aerobik, anaerobik, kombine anaerobik/aerobik arıtım prosesleri, bakteriyel ve fungal biyosorpsiyonu içermektedir. Çoğu fiziko-kimyasal boya giderim metotlarının pahalı olmaları, kullanım alanlarının sınırlı olması, başka atıksu bileşenleri ile

girişim yapmaları veya tekrar arıtılması gereken atıklar oluşturması sebebi ile dezavantajlıdır. Bunlara alternatif olarak, atıksulardan boya giderimi için nispeten ucuz bir yöntem olan biyolojik arıtma yöntemi tercih edilebilir (Van der Zee ve Villaverde, 2005). Endüstriyel atıksulardan boya gideriminde kullanılan mevcut metotların avantajları ve dezavantajları Tablo 2.4.1’de verilmiştir.

Tablo 2.4.1: Endüstriyel atık sınıflarından boya gideriminde mevcut metodların avantajları ve dezavantajları (Robinson ve ark., 2001)

Fizksel/Kimyasal Metot	Avantajları	Dezavantajları
Fenton Oksidasyonu	Hem çözünebilir hem de çözünmez boyaların renksizleştirilmesi için etkilidir	Çamur üretimi
Ozonlama	Uygulanan gaz değerinde değişme olmaz	Yarılanma ömrü 20 dakikadır
Fotokimyasal	Çamur üretilmez	Yan ürünler meydana gelir
NaOCl	Azo bağların bölünmesini başlatır ve hızlandırır	Aromatik aminlerin serbest bırakılması
Elektrokimyasal Parçalanma	Bozulma bileşikleri tehlikesizdir	Elektrik masrafı yüksektir
Aktif Karbon	Boyların çoğunluğunda giderim iyidir	Çok pahalıdır
Bataklık Kömürü	Gözenekli yapısından dolayı iyi adsorbandır	Özel yüzey alanları için adsorpsiyon aktif karbondan düşüktür
Odun Kırıntısı	Asit boyalar için sorpsiyon kapasitesi iyidir	Alıkonma süresi yüksektir
Silikajel	Temel boyalar için etkilidir	Yan reaksiyonlar ticari uygulamasını engeller
Membran Filtrasyon	Bütün boya tiplerini giderir	Çamur üretimi çok yoğundur
İyon Değişimi	Rejenerasyonda adsorban kaybı yoktur	Tüm boyalarda sonuç vermez
Işınlama	Laboratuar ölçekli oksidasyonda etkilidir	Çözünmüş O ₂ gereklidir
Elektrokinetik Koagülasyon	Ekonomik olarak uygundur	Yüksek çamur üretimi

Boya giderim tekniklerinden herhangi birinin teknik ve ekonomik uygulanabilirliğine karar vermek aşağıdaki nedenlere bağlıdır;

- Boya tipi
- Atıksu kompozisyonu
- Gerekli kimyasalın doz ve fiyatı
- Operasyon fiyatı (enerji ve malzeme)
- Oluşan atık ürünün kontrol masrafı ve çevresel sonu

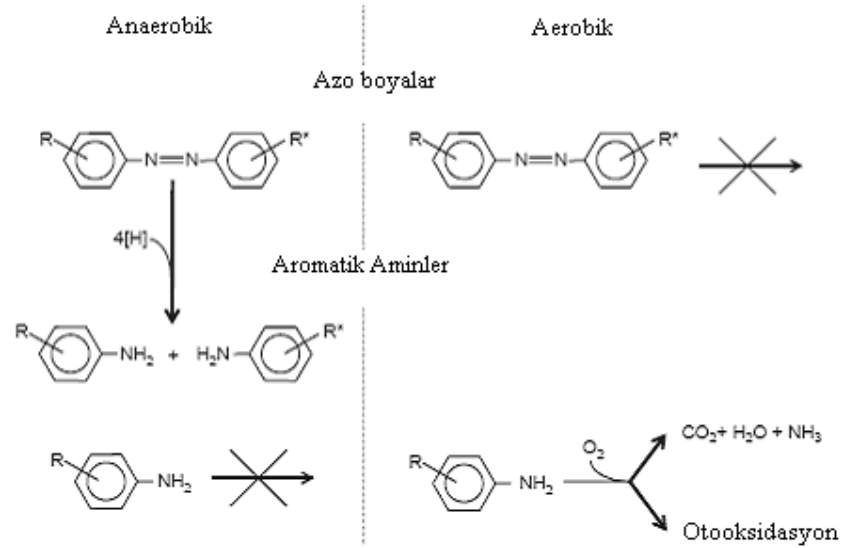
Genelde her bir tekniğin limitleri vardır. Tek bir prosesin kullanımı, tamamen renksizleştirmede yeterli olmayabilir. Bu yüzden boya giderim stratejilerinde çoğunlukla farklı tekniklerin birleşimi oluşturulur.

2.5.Boyaların Ardışık Anaerobik-Aerobik Sistemle Giderimi

Tekstil endüstrisinde sentetik boyaların kullanımı için gerekli kriter, yıkamaya, ışığa ve mikrobiyal saldırılara karşı yüksek derecede dayanıklı olmasıdır. Bu nedenle, klasik atıksu arıtma sistemleri tarafından atıksulardan giderilememekte ve doğal şartlar altında kolayca indirgenememektedir (Pagga ve Brown, 1986).

Azo boyaların mikrobiyal gideriminde, başlangıç işlem renksizleştirmedir. Azo boyalarda renksizleştirme olması için yüksek derecede elektrofilik azo bağ kopmalıdır. Aerobik koşullar altında, ne aktif çamur (Shaul ve ark., 1991) ne de izole bakteriler azo boyaları gideremez. Diğer taraftan çeşitli azo boyaların, bakteri kültürleri (Haug ve ark., 1991, Chung ve Stevens, 1993) ve anaerobik sedimentler (Weber ve Wolfe, 1987) tarafından renksizleştirildiği görülmüştür.

Anaerobik giderimde, tekstil boyaların sadece azo ürünleri giderilir ve ortamda toksik olan aromatik aminlerin birikmesine neden olur. Aromatik aminler genellikle anaerobik şartlar altında giderilemez (Field ve ark., 1995). Aerobik bakteri tarafından aromatik aminlerin mineralizasyonu ve arıtma tesislerinde aerobik çamur çok yaygındır, biriktirilen aromatik giderimde aerobik şartlar tercih edilir (Zissi ve Lyberatos, 1996, Ekici ve ark., 2001). Bu nedenle, boya içerikli tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında ardışık anareobik ve aerobik şartlar içeren arıtma prosesleri tercih edilir (Field ve ark., 1995, Knackmuss, 1996). Şekil 2.4.1’de ardışık anerobik-aerobik proses boyunca azo boyalar ve aromatik aminlerin giderimi gösterilmiştir.



Şekil 2.5.1: Ardışık anaerobik-aerobik sistemde azo boyaların ve aromatik aminlerin gideriminin genel görünüşü (Van der Zee ve Villaverde, 2005)

Boyaların biyolojik olarak giderimi konusunda, pek çok araştırma ve derleme çalışmaları yapılmıştır (Walker, 1970, Levine, 1991, Chung ve Cerniglia, 1992, Chung ve Stevens, 1993, Bumpus, 1995, Banat ve ark., 1996, Delee ve ark., 1998, McMullan ve ark., 2001, Stolz, 2001, Pearce ve ark., 2003, Forgacs ve ark., 2004).

Araştırmacıların çoğu, kesikli anaerobik şartlar altında boyaların renginin giderilmesini incelemişlerdir. Carliell ve ark., (1994) tarafından 100 mg/L Reaktif Red 24, Reaktif Black 5 ve Reaktif Blue 49 boyalarının anaerobik kesikli şartlar altında giderimini araştırılmıştır. 32 saatlik alıkoyma süresinden sonra, reaktif Red 24 boyasını %90-97 arsında gidermişlerdir, Reaktif Black 5 boyasını ise 4,5 saatlik alıkoyma zamanında %80-85 arasında gidermişlerdir. Reaktif Blue 49 boyasını 2 saatlik inkübasyon sonunda ancak %7-10 arasında giderebilmişlerdir. Nigam ve ark., (1996a, 1996b) tarafından izole *Alcaligenes faecalis* ve *Commamonas acidovorans* bakterileri ile kesikli anaerobik şartlar altında 24 satlik inkübasyon zamanında ve 26 °C sıcaklıkta, 500 mg/L Remazol Red RB, Remazol Blue B, Remozal Black 5 ve Cibracon Orange CG boyalarının giderimini çalışmışlardır. Sırası ile %89, %76, %67 ve %79 luk renk giderimi elde etmişler. Işık ve Sponza (2003a) tarafından yapılan Congo Red and Direct Black 38'in renksizleştirilmesi çalışmasında, *Escherichia coli* ve *Pseudomonas* sp. kültürlerinin anaerobik, aerobik ve mikroaerofilik şartlar altında

kullanımı araştırılmıştır. Anaerobik koşullar renksizleştirme için, diğer koşullardan daha çok olumlu olduğunu rapor etmişlerdir. Çetin ve Dönmez (2006), Remozal Blue, Reaktif Black B ve Reaktif Red RB boyalarının 100 ile 1000 mg/L arasında değişen başlangıç konsantrasyonlarının kesikli anaerobik şartlar altında karışık kültür tarafından giderimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda, Remozal Blue için 36 saatlik inkübasyon zamanında %100 ve %68,5 arasında değişen renk giderimi elde etmişlerdir. Reaktif Black B için, 30 saatlik inkübasyon zamanında %100 ve %93,1 arasında değişen renk giderim verimi sağlamışlardır. Reaktif Red RB boyasında ise 24 saatlik inkübasyon zamanında %100 ile %94,9 arasında değişen renk giderim verimi elde etmişlerdir.

Van deer Zee ve ark.(2001) granül çamur tarafından, seçilen 20 boyanın renksizleştirilmesini çalışmışlardır. Renksizleştirme reaksiyonlarının birinci mertebe kinetik ile uyumlu olduğunu bulmuşlardır. Yoo ve ark. (2002) 0,1 M Reaktif Orange 96 boyasının giderim kinetiğini birinci dereceden kinetikle uyumlu olduğunu göstermişlerdir. Işık ve Sponza (2004a) kesikli anaerobik şartlar altında, karışık kültür tarafından Congo Red ve Reaktif Black 5 boyalarının 200 ile 3200 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarının renksizleştirme ve kinetik çalışmalarını yapmışlardır. Congo Red ve Reaktif Black 5 boyalarının giderim kinetiğini sırası ile sıfırıncı ve birinci dereceye uyduğunu tespit etmişlerdir. RB 5 için 30 saatlik inkübasyon sonunda %90-95 arasında değişen renk giderimi, CR için ise 54 saatlik inkübasyon sonunda %78-95 arasında değişen renk giderimi elde etmişlerdir. Mendez-Paz ve ark., (2005a) tarafından kesikli anaerobik şartlar altında, Asit Orange 7 (0,27 mM) boyasının giderimi ve kinetiği çalışılmıştır. Asit Orange 7 boyasının giderimi %70'den düşük ve sıfırıncı dereceden kinetiğe uyduğunu bulmuşlardır.

Boya çözeltilerinin arıtımı için, anaerobik proses çok etkilidir. Oxspring ve ark., (1996) Remazol Black B boyasının 500 mg/L çözeltisinin 125 mL yukarı akışlı anaerobik filtrede giderimini araştırmışlardır. 48 saatlik HBS'de %95'den fazla renk giderimi sağlamışlardır.

Zaoyan ve ark., (1992) anaerobik-aerobik dönen biyolojik kontaktör sistemde 11 ve 13 saatlar arasında değişen toplam HBS'de KOİ ve rengi sırası ile %75-80 ve %72-78'nin giderildiğini rapor etmişlerdir.

Tan ve ark. (1994) ardışık YAÇYR-aerobik tank reaktörlerde sentetik olarak hazırlanan 100-200 mg/L Mordan Yellow 10 boyasının giderimini çalışmışlardır. Anaerobik kısmı 25 saat aerobik kısmı ise 10 saatlik HBS ile işletmişler ve karbon kaynağı olarak etanol kullanmışlardır. Anaerobik/aerobik ardışık sistemin YAÇYR kısmında rengin, aerobik kısımda ise oluşan aromatik aminlerin %100'ünü gidermişlerdir.

Benzer şekilde, Jianrong ve ark. (1994) ardışık YAÇYR-aerobik tank reaktörlerde gerçek tekstil atıksularının arıtımını incelemişlerdir. Karbon kaynağı olarak polivinilalkol ve lineer alkil benzen sülfonat kullanmışlardır. Anaerobik kısmı 6-10 saat aerobik kısmı ise 6,5 saatlik HBS ile işletmişlerdir. Anaerobik-aerobik ardışık sistem ile %90-95 arasında renk gidermişlerdir.

Fitz Gerald ve Bishop (1995) anaerobik akışkan yatak-aerobik ardışık reaktörde 10 mg/L konsantrasyondaki Asit Orange 10, Asit Red 14 ve Asit Red 18 boyalarının giderimin araştırmışlardır. HBS'nin anaerobik reaktörde 31 saat aerobik reaktörde ise 3,1 saat olduğu durumda AO 10 , AR 14 ve AR 18 boyalarının gideriminde sırası ile %62, %90 ve %90 renk giderimi elde etmişlerdir.

C.I. Basic Blue 3, C.I. Basic Red 2 ve C.I. Asit Yellow 17 boyalarının çözeltileri, anaerobik proste giderilirken, aerobik prosesin renk giderimine katkısı olmadığını göstermişlerdir. YAÇYR reaktör (4.5 L) ve aktif çamur tankı (5 L) içinde KOİ konsantrasyonu 1200 mg/L ve renk derecesi 500 (seyreltme faktörü) olan boya üreten fabrika atıksuyuna yapılan işlem ile anaerobik aşamada 6-10 saatte aerobik aşama için 6,5 saat HBS'de %83'den fazla KOİ ve %90 renk gidermişlerdir. Anaerobik-oksik sistemin anaerobik kısmında hem renk hem de KOİ giderimi elde etmişlerdir. Bundan dolayı, anaerobik-oksik sistemin anaerobik sistemden daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir (An ve ark., 1996).

Başıbüyük ve Forster (1997) anaerobik filtrede, 2000 mg/L gelen KOİ'nin yaklaşık %80'i uçucu asitlere dönüştüğünü ve toplam proste anaerobik-aerobik biyofiltre sistem tarafından toplam HBS'nin 22 saat olduğunda 200 mg/L Basic Red'in %99 ve KOİ'nin %92'den fazla giderildiğini rapor etmişlerdir.

Tekstil atıksularının ardışık anaerobik-aerobik arıtımı için, granül aktif karbon-anaerobik (YAÇYR) reaktör ve SCAS (yarı sürekli aktif çamur) oluşan

proses birimleri sabit bir performansta HBS'nin 2 gün üzerinde olduğunda KOİ ve rengin sırası ile %98 ve %95'ni gidermişlerdir (Kuai ve ark., 1998).

Sülfano azo boyalar Orange G, Amido Black 10B, Direct red 4BS ve Congo Red gideriminde ardışık anaerobik-aerobik arıtım prosesi kullanmışlardır. Anaerobik şartlar altında azo boyaları gidermişler ve karbon kaynağı olarak glikoz kullanılan sabit yatak kolonunda mikroorganizmalar tarafından aminler serbest bırakılmıştır. Sonraki aerobik arıtmada aminleri tamamen gidermişlerdir (Rajaguru ve ark., 2000).

O'Neill ve ark., (2000b) tarafından yapılan çalışmada, fabrika atığı 30 L YAÇYR reaktörde 35 °C sıcaklıkta ve 1 gün HBS'de, 20 L aerobik aşama ise 16 saat HBS ile işletiliyor. Beslenen gerçek tekstil atığı 0,45g/L hidrolize reaktif azo boya, Procion Red H-E7B içermektedir. Sistem ile %85 KOİ ve %75 renk giderimi elde etmişlerdir.

Ardışık anaerobik filtre-aerobik filtre sistemde substrat olarak nişasta, balmumu ve asetat kullanılarak 5000 mg/L konsantrasyondaki Reaktif Red 198 boyasının ve anaerobik ortamda oluşan aromatik aminlerin giderimini araştırmışlardır. HBS'sinin 96 saat olduğu toplam sistemin anaerobik filtresinde %97 renk ve aerobik filtrede %100 aromatik aminleri gidermişlerdir (Sarsour ve ark., 2001).

Sponza ve Işık (2002), anaerobik-aerobik proseste 100 mg/L Reaktif Black 5 boyasının giderimini araştırmışlardır. YAÇYR reaktörde organik yükün 5 kgKOİ/m³.gün'den 25 kgKOİ/m³.gün'e yükselmesi ile KOİ gideriminin %56'dan %27'ye düştüğünü, organik yükün artması ile renk gideriminin fazla etkilenmediğini ve %92'den %87'ye düştüğünü rapor etmişler. YAÇYR reaktörde organik yükün 2,49 ve 14,8 kgKOİ/m³.gün iken %76 ve %60 metan gazı oranı elde etmişlerdir. Aerobik SKTR reaktörde 1,7, 5,7 ve 11 günlük çamur yaşında (ÇBS) %28, 42 ve 90 KOİ gidermişlerdir. YAÇYR reaktörde organik yüke bağlı olarak %90-95 renk, %40-60 KOİ gidermişlerdir. Aerobik SKTR reaktörde %85-90 KOİ giderilmiştir.

Kapdan ve ark., (2003), Kapdan ve Alparslan (2005) tarafından ardışık anaerobik filtre-aerobik tank reaktörlerde 50-400 mg/L arasında değişen Reaktif Red 195 boyasının ve gerçek tekstil atıksularının (glikoz ve nütrient ilaveli) giderimini HBS'nin anaerobik filtre için 12-72, aerobik tank için 10 saat olduğu şartlarda incelemişlerdir. Ardışık anaerobik-aerobik reaktör ile Reaktif Red 195 boyasını %60-

100 oranında gidermişlerdir. Gerçek tekstil atıksularında ise %70-95 arasında renk giderebilmişlerdir.

Işık ve Sponza (2003b), mineral, glikoz ve 100-4000 mg/L Congo Red boyası ile hazırlanan sentetik atıksuyun renk ve KOİ giderimi için anaerobik (yukarı akışlı çamur yatak)-aerobik (sürekli karıştırmalı tank reaktör) ardışık sistemi kullanmışlardır. 100 mg/L Congo Red boyasını YAÇYR-SKTR ardışık sistemde, HBS'nin 0,486 gün, organik yükün 6,656 kgKOİ/m³.gün olduğu işletme şartlarında %95 renk, %77 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Sisteme HBS'nin 3,60 gün ve organik yükün 1,81 kgKOİ/m³.gün olduğu şartlarda 4000 mg/L Congo Red boyasının renk ve KOİ giderimini çalışmışlar sırası ile %99 ve %88 giderim verimi bulmuşlardır.

Libra ve ark., (2004) tarafından yapılan çalışmada, 530 mg/L sentetik olarak hazırlanan Reaktif Black 5 boyasının ardışık anaerobik dönen disk-aerobik dönen disk sistemi ile renk giderimini araştırmışlardır. Karbon kaynağı olarak asetat kullanmışlar, HBS anaerobik 15 aerobik 7,5 saat olarak çalıştırılmıştır. Anaerobik diskte %100 renk giderimi aerobik diskte de %100 aromatik amin giderimi elde etmişlerdir.

Melgoza ve ark., (2004) tarafından sentetik olarak hazırlanan Disperse Blue 79 ve gerçek tekstil atıksularındaki rengin anaerobik-aerobik sistemde arıtımını çalışılmıştır. Toplam sistemde sentetik DB 79 boyasının %92'sini gidermişlerdir. Gerçek tekstil atıksularının başlangıç boya miktarının %96'sını gidermişlerdir.

Işık ve Sponza (2005) tarafından YAÇYR reaktörde Congo Red boyasının giderimine glikoz ve alkalinite konsantrasyonundaki değişimin etkisini araştırmışlardır. Glikoz konsantrasyonun 0 ile 3000 mg/L arasında değişmesi ile yaklaşık %100 renk gidermişlerdir. Fakat, ortamda glikoz olmadığı zaman oluşan metan gazı oranı %43'lere düştüğünü rapor etmişlerdir. Alkalinite konsantrasyonu 550 ve 3000 mg/L arasında değiştirildiğinde pH 6,6-7,4 oluşan metan gazı 2000-2700 mL/gün, KOİ giderimi de %82-90 arasında değişmiştir. Alkalinite konsantrasyonun 250 mg/L olduğunda %68 KOİ gidermişler. Bütün alkalinite konsantrasyonlarında %99'dan fazla renk gidermişlerdir.

Ong ve ark., (2005a) Asit Orange 7 (60-300 mg/L) boyasının YAÇYR-aerobik ardışık kesikli reaktör (SBR) sistemi ile giderimini araştırmışlardır. Substrat olarak glikoz + pepton kullanmışlar ve her iki reaktörün HBS'sini 24 saat olarak

ayarlamışlardır. YAÇYR-SBR sisteminde %60-97 arasında renk giderim verimi sağlamışlardır.

Mendez-Paz ve ark., (2005b) tarafından Asit Orange 7 (AO7) boyasının sürekli beslemeli YAÇYR reaktörde giderimini araştırmışlardır. AO7 yük oranının 590 mg/L.gün, AO7 konsantrasyonunun 0,58 mM ve glikoz konsantrasyonunun 2 g/L olduğu şartlarda %92 renk gidermişlerdir. AO7 ve glikoz konsantrasyonunun sırası ile 0,3 mM ve 0,25 g/L'ye düştüğü durumlarda renk giderimininde %78'e düştüğünü rapor etmişlerdir.

Anaerobik-aerobik ardışık kesikli reaktörde (SBR) renk ve KOİ giderimi üzerine çamur yaşı ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada, reaktif azo boya olan Remazol Red RR boyasını kullanmışlar. Çamur yaşı 12 ve 30 gün arasında boya konsantrasyonunu da 50 ve 500 mg/L arasında değiştirmişlerdir. Başlangıç konsantrasyonu 60 mg/L boya, 800 mg/L KOİ ve çamur yaşı 15 gün olduğunda %95 renk ve %70 KOİ ile maksimum giderim elde etmişler. Başlangıç boya konsantrasyonu 500 mg/L iken %90 renk gidermişlerdir. Boya konsantrasyonunun 100 mg/L'den 500 mg/L'ye yükselmesi ile KOİ gideriminin %70'ten %60'a düştüğünü tespit etmişlerdir (Kapdan ve Ozturk, 2005).

Direct Black 38 (DB 38) boyasının 100 ve 3200 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarının anaerobik-aerobik ardışık sistemde giderimini araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda 3200 mg/L DB 38 boyası ve 2000 mg/L glikoz-KOİ için organik yükün 5,37 kgKOİ/m³.gün, boya yükünün 213 gboya/m³.saat olduğu maksimum işletme şartlarında YAÇYR reaktörde %48,4 KOİ ve %80 renk gidermişlerdir. HBS'nin 2,3 gün ve organik yükün 0,77 kgKOİ/m³.gün olduğu aerobik reaktörde ise %67,7 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Toplam sistem HBS 2,9 gün, organik yükün 1,17 kgKOİ/m³.gün ve boya yükünün 46,4 gboya/ m³.saat olarak işletildiğinde 3200 mg/L DB 38 boyasının %86'sını ve KOİ'nin %84'ünü gidermişlerdir (Sponza ve Işık, 2005).

Benzer şekilde, Orange II azo boyasının ardışık anaerobik ve aerobik SBR sistem tarafında renk giderimi araştırılmıştır. 120 günlük deney aşaması sonucunda, toplam sistemde %80-95 arasında KOİ giderimi, %90'dan fazla renk giderimi elde etmişlerdir. Organik yükün 5,62'den 11,24 gKOİ/L.gün'e yükselmesi ile anaerobik

reaktörün boya giderimi %80'den %88'e yükseldiğini KOİ gideriminin ise %42'den %28'e düştüğünü tespit etmişlerdir (Ong ve ark., 2005b).

Yün üreten fabrikadan alınan atıksularının YAÇYR-SKTR ardışık sistem ile arıtımını incelenmiştir. 17 saatlik HBS'de aneorobik reaktörde %51-84 KOİ giderimi ve %81-96 renk giderimi sağlanmıştır. Anaerobik-aerobik ardışık sistemde 3,3 günlük HBS'de ise %97-83 KOİ, %87-80 renk giderilmiştir (Işık ve Sponza, 2006).

Khehra ve ark., (2006) sentetik olarak hazırlanan 100 mg/L Asit Red 88 boyasının anoksik-aerobik ardışık biyoreaktör tarafından arıtımını araştırmışlar. Anoksik reaktör olarak yukarı akışlı sabit-film sütun reaktör, aerobik reaktör olarak sürekli karıştırılmalı aerobik reaktör kullanmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda ardışık anoksik-aerobik sistemde %98 renk ve %95 KOİ giderimi elde etmişlerdir.

Kapdan ve Öztekin (2006) anaerobik-aerobik ardışık kesikli reaktörde (SBR) renk ve KOİ giderimi üzerine hidrolik bekleme süresi (HBS) ve başlangıç KOİ konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada, sentetik olarak hazırlanan Remazol Rot RR boyasını kullanmışlar. HBS 2 ve 19 gün arasında KOİ konsantrasyonunu 400 ve 1800 arasında değiştirmişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonunun 60 mg/L HBS'nin 4-6 saat olduğu anaerobik reaktörde %90 renk gidermişlerdir. Başlangıç KOİ konsantrasyonunun sistemi etkilemediğini ve giriş KOİ 500 mg/L olduğunda %90 renk ve %85'den fazla KOİ giderimi elde etmişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonu 500 mg/L iken %90 renk giderilmiştir. Yüksek KOİ konsantrasyonlarının renk giderimini etkilemediğini fakat KOİ gideriminde azalma olduğunu belirtmişlerdir.

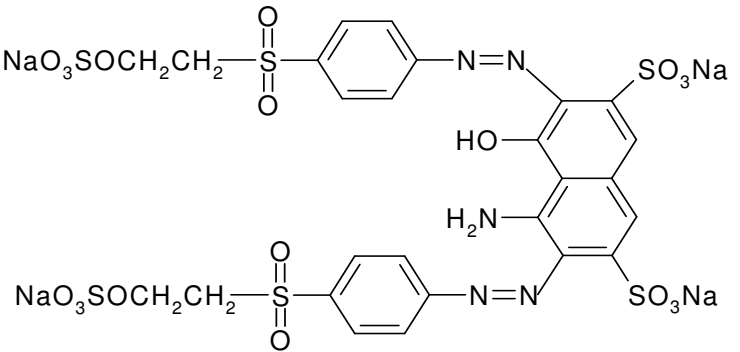
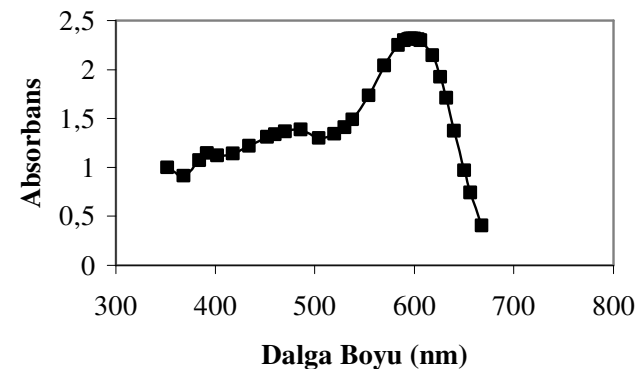
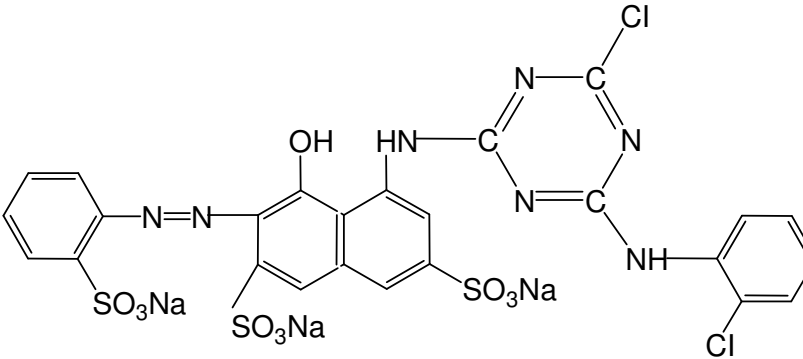
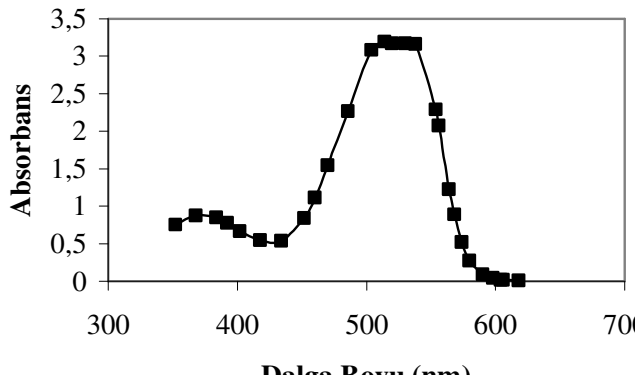
3.MATERYAL VE METOT

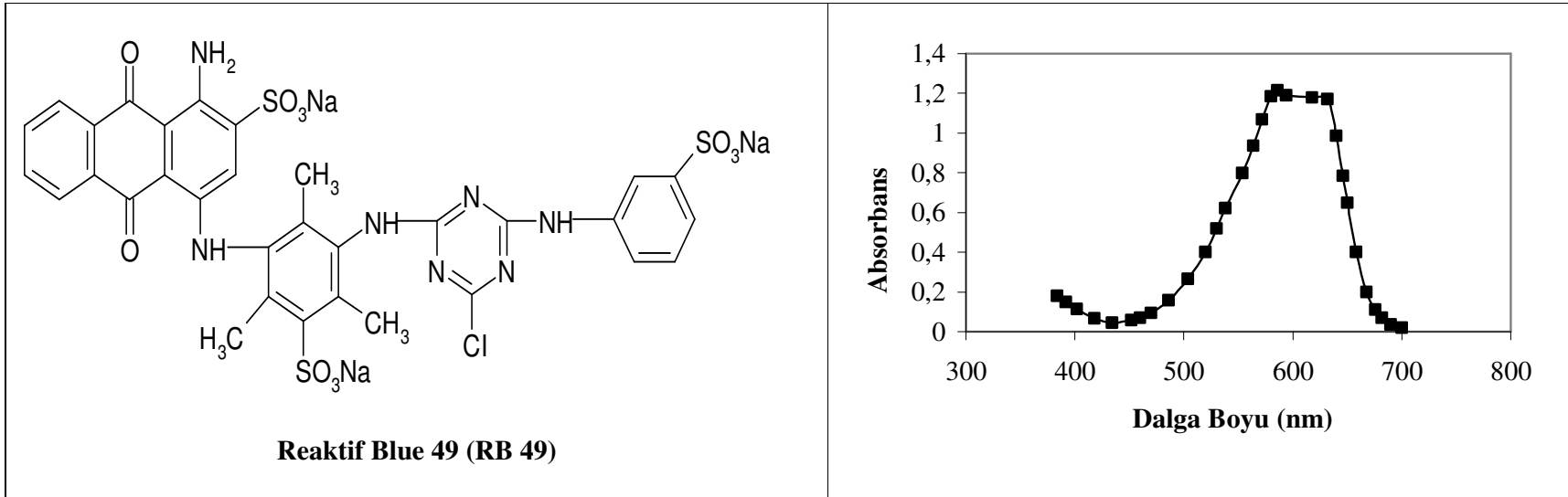
3.1.Boyalar

Bu çalışmada kullanılan boyalar, Denizli’de bulunan Küçüker Tekstil San. Tic. A.Ş.’nden temin edilmiştir ve hepsi ticari kalitededir. Bu çalışmada kullanılan boyaların özellikleri Tablo 3.1.1 ve Şekil 3.1.1’ de verilmiştir. Her bir boyanın sentetik olarak hazırlanan numunesinde spektrofotometrik ölçümler ile maksimum dalga boyu belirlendi. Boyaların KOİ değerleri 1000 mg/L boya konsantrasyonunun ölçümleri ile tespit edildi.

Tablo 3.1.1: Bu çalışmada kullanılan boyaların özellikleri

Boyaların Adı	Renk İndeks Numarası	Kromofor Grup	Maksimum Dalga Boyu (nm)	1000 mg/L Boyanın KOİ(mg/L) Değeri
Reaktif Black 5	20505	Di azo	598	782
Reaktif Red 24	--	Azo	514	789
Reaktif Blue 49	--	Antrakinon	586	718

Açık Formül	Absorbans Spektrumu
 Reaktif Black 5 (RB 5)	
 Reaktif Red 24 (RR 24)	

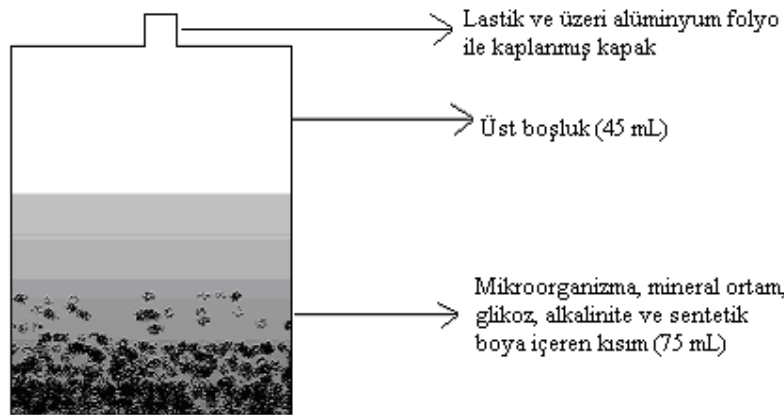


Şekil 3.1.1: Boyaların açık formülleri ve absorbans spektrumları

3.2.Kesikli Çalışmalar

3.2.1.Deneysel çalışmalarda kullanılan kesikli anaerobik reaktör

Kesikli çalışmalarda, anaerobik reaktör olarak Şekil 3.2.1’de gösterilen 120 mL kapasiteli koyu renkli serum şişeleri kullanılmıştır. Kesikli anaerobik reaktörün 75 mL’lik kısmı mikroorganizma, mineral, glikoz, alkalinite ve sentetik boya içermektedir. Reaktörün 45 mL’lik kısmı ise basınç oluşmasını engellemek için boşluk bırakılmıştır.



Şekil 3.2.1: Renk giderimi için kullanılan kesikli anaerobik reaktör

3.2.2.Sentetik mineral ortamı ve çamur

Mineral ortam olarak Vanderbilt mineral ortamı kullanılmıştır. Kesikli çalışmalar boyunca kullanılan mineral ortam; NH_4Cl , 400; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 400; KCl , 400; $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 300; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 80; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50; $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 40; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10; KI , 10; $(\text{NaPO}_3)_6$, 10; l-cysteine, 10; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.5; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.5; CuCl_2 , 0.5; ZnCl_2 , 0.5; NH_4VO_3 , 0.5; $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.5; H_3BO_3 , 0.5; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.5; $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.5 and Na_2SeO_3 , 0.5 (mg/L)

bileşiklerden oluşmaktadır (Speece1996). Mineral için kullanılan kimyasallar merk ve sigma markadır.

Anaerobik şartların oluşması için ağırlıkça (w/w) 0,01-0,2 arasında değişen 667 mg/L sodyum tiyoglikolat (% 0,067) kullanılmıştır. Alkalinite ve nötral pH ayarlamak için 5000 mg/L NaHCO₃ ilave edilmiştir. Yardımcı substrat olarak 3000 mg/L KOİ olacak şekilde glikoz kullanılmıştır. Bütün inkübasyon boyunca sıcaklık 35 °C olacak şekilde ısıtılmalı çalkalayıcı (ZHWHY-200B, ZHICHENG Analytical Co., Ltd.) kullanılmıştır. Anaerobik kesikli reaktör çalışmalarında kullanılan konsantrasyonlar Tablo 3.2.1’de verilmiştir.

Metanojenik granüler çamur İzmit’de bulunan Frito Uzay Fabrikası Cips Endüstrisi atıksularının arıtıldığı anaerobik reaktörden temin edilmiştir.

Tablo 3.2.1: Anaerobik kesikli reaktör çalışmasında kullanılan konsantrasyonlar

Stok	Abiyotik Kontrol(mL)	Boya İçerikli Şişeler(mL)	Son Konsantrasyon(mg/L)
Atık Çamur (60 g/L)	-	5	4000
Glikoz(30 gKOİ/L)	7.5	7.5	3000
Vanderbilt Mineral	7.5	7.5	İstenilen konsantrasyon
NaHCO ₃ (50 g/L)	7.5	7.5	5000
Sodyum Tiyoglikolat(C ₂ H ₃ NaO ₂ S) (50g/L)	1	1	(w/w) %0,067
Boya (9 g/L)	1.25	1.25, 2.5, 5, 10, 20	150, 300, 600, 1200, 2400
Toplam Hacim (mL)	75	75	-

3.2.3.Deneysel çalışmalar

Her bir boya konsantrasyonu için anaerobik mineral ortamlı 3 adet serum şişesi kullanılmıştır. Şişelerdeki mineral ortamlı kısım toplam 75 mL’dir. Numuneler inkübatörde 35 °C sıcaklıkta ve 100 rpm karıştırılarak 24 saatlik ve 72 saatlik inkübasyon süresinde değişik zaman aralıklarında ölçümler yapılmıştır. Analizler sıvı

kısımın üst tarafında bulunan berrak kısımdan alınarak yapılmıştır. İnkübasyon zamanı sonunda elde edilen renk giderimi ve kinetikleri hesaplanmıştır.

3.3.Ardışık Anaerobik - Aerobik Reaktörde Sürekli Çalışmalar

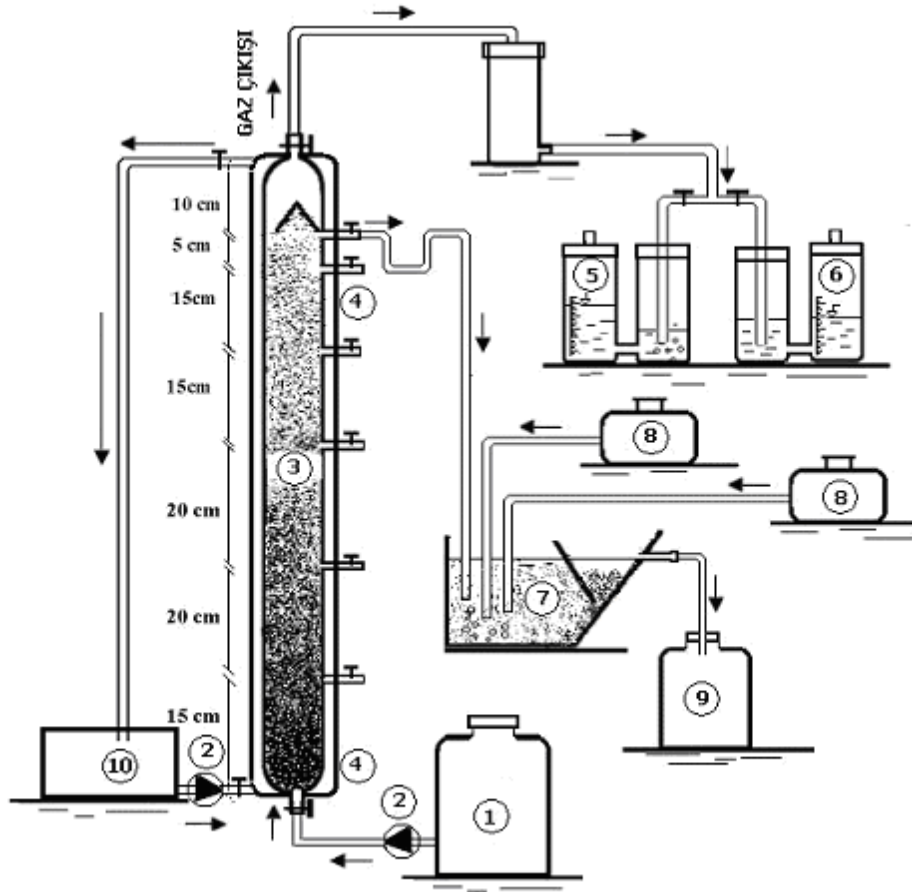
3.3.1.Deney düzeneği

Sürekli beslemeli çalışmalarda, anaerobik yukarı akışlı çamur yatak reaktör (YAÇYR)- sürekli karıştırılmalı aerobik reaktör (SKAR) ardışık sistem kullanılmıştır. Anaerobik reaktör 6 cm çapında, 100 cm yüksekliğinde ve 2,5 L hacmindedir. Aerobik reaktörün ise toplam 9 L hacmi vardır ve 1,5 L'si çökeltme kısmıdır. Sürekli çalışmalarda kullanılan laboratuvar ölçekli ardışık anaerobik ve aerobik reaktör çelikten yapılmıştır ve Şekil 3.3.1'de gösterilmiştir.

İzmit'de bulunan Frito Uzay Fabrikası Cips Endüstrisi atıksularının arıtıldığı anaerobik reaktörden alınan 166 g AKM/L içeren granüler anaerobik çamur 1 litresi YAÇYR reaktörde kullanılmıştır. Afyon Efes Pilsen atıksu tesislerinden alınan aktif çamur kültürü ise SKAR'da kullanılmıştır.

Anaerobik reaktörün dışına ısıtma işlemini yapmak için paslanmaz çelikten su ceketı yapılmıştır. Reaktör ile arasında 1 cm boşluk olan çelik ceketin içinden su banyosunda ısıtılmış su bir pompa yardımı ile dolaştırılarak reaktörün etkin sıcaklığının 30-35 °C arasında değişen mezofilik şartların oluşması sağlanmıştır.

Anaerobik reaktörün beslemesi, otomatik ayarlanabilir pompa yardımı ile 4 °C olarak besleme tankında bulunan sentetik atıksu ile sağlanmıştır. Aerobik reaktörün beslemesinde ise anaerobik reaktörden çıkan atıksu kullanılmıştır. Aerobik kısımda iki tane hava pompası kullanılarak sürekli havalandırma sağlanmıştır.



Şekil 3.3.1: Laboratuvar ölçekli sürekli ardışık anaerobik-aerobik sistem deney düzeneği (1: Besleme tankı, 2: Zaman ayarlı peristaltik pompa, 3; YAÇYR reaktör, 4; Sıcaklık kontrollü ısıtma ceket, 5; Toplam gaz ölçümü (%2 (V/V) H_2SO_4 ve %10 (W/V) NaCl çözeltisi), 6; Metan gazı ölçümü (%3 (W/V) NaOH çözeltisi), 7; SKAR reaktör, 8; Hava pompası, 9; Aritılmış su çıkışı, 10; Su banyosu)

3.3.2.Deneysel çalışmalar

Başlangıçta anaerobik çamurun aktif hale gelmesi için içeriğinde Vanderbit mineral ortamını, 3000 mg/L glikoz ve 5000 mg/L $NaHCO_3$ bulunan sentetik atıksu kullanılmıştır. 30 günlük başlangıç aşamasında 3,36 L/gün debi ile besleme sonucunda %60 KOİ giderimi ve %68'lik metan üretimi elde edildikten sonra, 150 mg/L konsantrasyonda RB 5 ilave edilerek renk ve KOİ giderimi üzerine HBS'nin

etkisi araştırılmıştır. Daha sonra HBS sabit tutularak boya, alkalinite ve glikoz konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimine etkisi incelenmiştir.

RB 5 boyası giderildikten sonra YAÇYR-SKAR sisteminde RR 24 ve RB 49 boyaalarının giderimi deneyleri yapılmıştır. Organik yükün, boya yükünün etkileri araştırılmış ve oluşan uçucu yağ asitleri, metan üretimi, çıkış KOİ değerleri, pH ölçümleri yapılmıştır. Sürekli beslemeli çalışmalar boyunca yapılan deneysel parametreler Tablo 3.3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.3.1: Reaktif Black 5 için anaerobik ve aerobik reaktörlerdeki şartlar ve deneysel parametreler

Renk ve KOİ giderimi üzerine HBS'nin etkisi									
Anaerobik Reaktör									
Aşama	Zaman (gün)	HBS (Θ_H)*	Organik yük (kgKOİ/m³.gün)	F/M Oranı (kgKOİ/kgKSAKM.gün)	ÇBS (Θ_C)(gün)	ORP (mV)	Ç.O. (mg/L)	Boya yükü (g boya/m³.saat)	RB 5 (mg/L)
Başlangıç	0 - 30	17,85	4,03	0,187	44	-329	0,1	-	-
Aşama 1	31 – 46	30,12	2,40	0,126	38	-378	0,1	4,98	150
Aşama 2	47 – 58	17,85	4,03	0,203	30	-320	0,1	8,40	150
Aşama 3	59 – 67	10,68	6,74	0,331	18	-365	0,1	14,05	150
Aşama 4	68 – 74	7,92	9,10	0,453	13	-383	0,1	18,95	150
Aşama 5	75 - 80	5,62	12,80	0,629	9	-391	0,1	26,68	150
Aşama 6	81 - 84	3,20	22,5	1,107	5	-408	0,1	46,88	150
Aerobik Reaktör									
Başlangıç	0 - 30	2,68	0,46	0,168	18	154	2,7	-	-
Aşama 1	31 – 46	4,5	0,27	0,100	19	121	2,4	-	-
Aşama 2	47 – 58	2,68	0,64	0,227	11	115	2,1	-	-
Aşama 3	59 – 67	1,60	1,15	0,392	7	109	1,9	-	-
Aşama 4	68 – 74	1,19	1,62	0,492	5	101	1,7	-	-
Aşama 5	75 - 80	0,84	2,28	0,707	4	97	1,6	-	-
Aşama 6	81 - 84	0,48	4,17	1,320	2	85	1,5	-	-

HRT* : Anaerobik reaktör için saat aerobik reaktör için gün olarak hesaplanmıştır.

Renk ve KOİ giderimine boya konsantrasyonundaki artışın etkisi									
Anaerobik Reaktör									
Aşama 7	0 - 7	17,85	4,03	0,164	144	-370	0,1	0	0
Aşama 8	8 – 13	17,85	5,2	0,174	151	-319	0,1	8,4	150
Aşama 9	14 – 20	17,85	5,3	0,172	150	-415	0,1	16,8	300
Aşama 10	21 – 25	17,85	5,7	0,172	149	-398	0,1	33,6	600
Aşama 11	26 - 31	17,85	6,4	0,173	147	-477	0,1	67,2	1200
Aşama 12	32 - 36	17,85	7,6	0,173	149	-443	0,1	134,4	2400
Aerobik Reaktör									
Aşama 7	0 - 7	2,68	0,76	0,276	8	165	2,5	-	-
Aşama 8	8 – 13	2,68	0,78	0,479	10	149	2,3	-	-
Aşama 9	14 – 20	2,68	0,80	0,379	10	117	2,0	-	-
Aşama 10	21 – 25	2,68	0,93	0,395	14	99	1,7	-	-
Aşama 11	26 - 31	2,68	1,07	0,309	19	78	1,4	-	-
Aşama 12	32 - 36	2,68	1,45	0,281	19	59	1,2	-	-

Renk ve KOİ giderimine substrat etkisi									
Anaerobik Reaktör									
Aşama 13	0-9	17,85	4,057	0,179	150	-299	0,1	0	0
Aşama 14	10-15	17,85	1,55	0,068	155	-330	0,1	8,4	150
Aşama 15	16-22	17,85	1,17	0,052	156	-328	0,1	8,4	150
Aşama 16	23-28	17,85	0,84	0,038	144	-303	0,1	8,4	150
Aşama 17	29-35	17,85	0,496	0,022	180	-365	0,1	8,4	150
Aşama 18	36-41	17,85	0,214	0,0092	171	-347	0,1	8,4	150
Aerobik Reaktör									
Aşama 13	0-9	2,68	0,555	0,160	19	114	1,6	-	-
Aşama 14	10-15	2,68	0,227	0,062	16	89	1,9	-	-
Aşama 15	16-22	2,68	0,169	0,071	16	121	1,5	-	-
Aşama 16	23-28	2,68	0,151	0,054	16	123	1,8	-	-
Aşama 17	29-35	2,68	0,088	0,035	20	115	1,8	-	-
Aşama 18	36-41	2,68	0,044	0,024	22	118	1,7	-	-

Renk ve KOİ giderimine alkalinitenin etkisi									
Anaerobik Reaktör									
Aşama 19	0-5	17,85	4,107	0,182	284	-320	0,1	0	0
Aşama 20	6-12	17,85	4,323	0,191	286	-361	0,1	8,4	150
Aşama 21	13-19	17,85	4,383	0,194	280	-343	0,1	8,4	150
Aşama 22	20-25	17,85	4,295	0,189	292	-291	0,1	8,4	150
Aşama 23	26-30	17,85	4,420	0,484	323	-358	0,1	8,4	150
Aşama 24	31-34	17,85	4,309	0,469	326	-311	0,1	8,4	150
Aerobik Reaktör									
Aşama 19	0-5	2,68	0,495	0,152	11	103	1,3	-	-
Aşama 20	6-12	2,68	0,531	0,197	10	112	1,9	-	-
Aşama 21	13-19	2,68	0,519	0,145	12	123	1,6	-	-
Aşama 22	20-25	2,68	0,536	0,131	12	131	2,1	-	-
Aşama 23	26-30	2,68	0,678	0,211	12	145	2,5	-	-
Aşama 24	31-34	2,68	0,771	0,208	11	138	2,2	-	-

Tablo 3.3.2: Reaktif Red 24 için anaerobik ve aerobik reaktörlerdeki şartlar ve deneysel parametreler

Renk ve KOİ giderimi üzerine HBS'nin etkisi									
Anaerobik Reaktör									
Aşama	Zaman (gün)	HBS (Θ_H)*	Organik yük (kgKOİ/m³.gün)	F/M Oranı (kgKOİ/kgKSAKM.gün)	ÇBS (Θ_C)(gün)	ORP (mV)	Ç.O. (mg/L)	Boya yükü (g boya/m³.saat)	RR 24 (mg/L)
Aşama 1	0-12	17,85	4,13	0,182	127	-208	0,1	0	0
Aşama 2	13-27	30,12	2,52	0,114	247	-223	0,1	4,98	150
Aşama 3	26-35	17,85	4,28	0,192	156	-292	0,1	8,4	150
Aşama 4	36-41	10,68	7,18	0,326	107	-359	0,1	14,05	150
Aşama 5	42-46	5,62	13,26	0,568	46	-341	0,1	26,68	150
Aşama 6	47-50	3,20	23,53	1,049	25	-380	0,1	46,88	150
Aerobik Reaktör									
Aşama 1	0-12	2,68	0,55	0,265	15	134	2,4	-	-
Aşama 2	13-27	4,5	0,32	0,146	24	119	1,9	-	-
Aşama 3	26-35	2,68	0,57	0,184	17	98	2,1	-	-
Aşama 4	36-41	1,60	1,065	0,358	10	87	2,0	-	-
Aşama 5	42-46	0,84	2,095	0,925	5	73	1,8	-	-
Aşama 6	47-50	0,48	4,365	1,807	3	60	1,7	-	-

HRT* : Anaerobik reaktör için saat aerobik reaktör için gün olarak hesaplanmıştır.

Renk ve KOİ giderimine boya konsantrasyonundaki artışın etkisi									
Anaerobik Reaktör									
Aşama 7	0-9	17,85	4,05	0,175	200	-312	0,1	0	0
Aşama 8	10-18	17,85	4,18	0,176	198	-356	0,1	8,4	150
Aşama 9	19-26	17,85	4,34	0,181	198	-351	0,1	16,8	300
Aşama 10	27-35	17,85	4,84	0,205	197	-389	0,1	33,6	600
Aşama 11	36-43	17,85	5,18	0,225	197	-407	0,1	67,2	1200
Aşama 12	44-51	17,85	6,46	0,286	198	-431	0,1	134,4	2400
Aerobik Reaktör									
Aşama 7	0-9	2,68	0,548	0,202	15	128	2,8	-	-
Aşama 8	10-18	2,68	0,563	0,22	19	110	2,3	-	-
Aşama 9	19-26	2,68	0,685	0,298	19	97	2,1	-	-
Aşama 10	27-35	2,68	0,794	0,22	19	85	1,8	-	-
Aşama 11	36-43	2,68	0,841	0,321	15	69	1,7	-	-
Aşama 12	44-51	2,68	1,179	0,345	19	50	1,9	-	-

Tablo 3.3.3: Reaktif Blue 49 için anaerobik ve aerobik reaktörlerdeki şartlar ve deneysel parametreler

Renk ve KOİ giderimi üzerine HBS'nin etkisi									
Anaerobik Reaktör									
Aşama	Zaman (gün)	HBS (Θ_H)*	Organik yük (kgKOİ/m ³ .gün)	F/M Oranı (kgKOİ/kgKSAKM.gün)	ÇBS (Θ_C)(gün)	ORP (mV)	Ç.O. (mg/L)	Boya yük oranı (g boya/m ³ .saat)	RB 49 (mg/L)
Aşama 1	0-7	17,85	4,16	0,187	131	-291	0,1	0	0
Aşama 2	8-19	30,12	2,54	0,120	251	-311	0,1	4,98	150
Aşama 3	20-26	17,85	4,18	0,186	138	-334	0,1	8,4	150
Aşama 4	27-32	10,68	7,41	0,337	85	-347	0,1	14,05	150
Aşama 5	33-37	5,62	13,80	0,610	44	-360	0,1	26,68	150
Aşama 6	38-41	3,20	23,78	1,051	25	-375	0,1	46,88	150
Aerobik Reaktör									
Aşama 1	0-7	2,68	0,564	0,200	17	118	1,8	-	-
Aşama 2	8-19	4,5	0,332	0,114	32	104	1,9	-	-
Aşama 3	20-26	2,68	0,643	0,203	17	93	1,7	-	-
Aşama 4	27-32	1,60	1,195	0,350	9	85	1,8	-	-
Aşama 5	33-37	0,84	2,583	0,998	5	87	1,9	-	-
Aşama 6	38-41	0,48	4,75	1,973	2	64	1,5	-	-

HRT* : Anaerobik reaktör için saat aerobik reaktör için gün olarak hesaplanmıştır.

3.4. Analitik Metotlar

3.4.1. Gaz ölçümleri

Oluşan gaz ölçümleri sıvı ile yer değiştirme metodu ile tespit edilmiştir. Toplam gaz, %2(V/V) H₂SO₄ ve %10(W/V) NaCl içeren bir sıvının içinden geçirilerek ölçülmüştür (Beydilli ve ark. 1998). Metan gazı %3 NaOH içerikli bir çözelti ile yıkanmış ve biyogazdan CO₂ atılarak tespit edilmiştir (Razo-Flores ve ark. 1997).

3.4.2. Renk ölçümleri

Kesikli ve sürekli çalışmalar için, belirli zaman aralıklarında renk giderimini tespit etmek için berrak kısımdan numuneler alındı. Bütün boyalar için UV görünür bölge spektrofotometrede (Dr. Lange UV CADAS 200) maksimum absorbansta dalga boyu tespit edilmiştir. Berrak kısımdan alınan numuneler santrifüjde (Hettich EBA III model) 7000 rpm'de 10 dakika karıştırıldı ve renk ölçümleri için maksimum dalga boylarında absorbans değerleri tespit edildi. Renk giderim oranı için aşağıdaki 1 nolu formül kullanılmıştır.

$$\text{Renk Giderimi (\%)} = \frac{D_0 - D}{D_0} * 100 \quad (3.1)$$

D₀ (mg/L) başlangıç boya konsantrasyonu, D (mg/L) ise renk gideriminden sonraki boya konsantrasyonudur.

3.4.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçümleri

KOİ, kuvvet test tüpleri kullanılarak UV görünür bölge spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Reaktifleri hazır kitlerden uygun konsantrasyon seçilmiştir. Seçilen kit tüpü içerisine, 7000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenen numunede 2 mL ilave edilmiştir. Daha sonra kit tüpü, termostatta 148 °C'de 2 saat ısıtılmıştır. Termostattan

çıkarılan kit oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildikten sonra spektrofotometrede konsantrasyon okuması yapılmıştır. Cihazın hücresine konulan kit sabit bir hızla dönerken 10 defa okuma yapılmakta ve cihaz bu okumaların ortalamasını sonuç olarak vermektedir.

3.4.4.Toplam alkalinite (T.Alk), bikarbonat alkalinitesi (B.Alk) ve uçucu yağ asidi (VFA) ölçümleri

Numunelerin toplam alkalinitesi 0,1 N standart sülfürik asit çözeltisi ile pH 4,3'e kadar titre edilerek tespit edilmiştir. Bikarbonat alkalinitesi ve VFA Anderson ve Yang (1992) yöntemi ile aynı deneyde titrimetrik yöntemle ölçülmüştür. İlk önce numunelerin pH'ı belirlenmekte, daha sonra 0,1 N H₂SO₄ ile titre edilerek iki pH (5,1 den 3,5'e kadar) arasındaki sarfiyat büretten okunup 3.2 ve 3.3 nolu eşitlikler kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$A1 = \frac{[HCO_3^-] * ([H]_2 - [H]_1)}{[H]_1 + K_C} + \frac{[VA] * ([H]_2 - [H]_1)}{[H]_2 + K_{VA}} \quad (3.2)$$

$$A2 = \frac{[HCO_3^-] * ([H]_3 - [H]_1)}{[H]_3 + K_C} + \frac{[VA] * ([H]_3 - [H]_1)}{[H]_3 + K_{VA}} \quad (3.3)$$

Burada A1 ve A2 1. ve 2. son noktadaki standart asit tüketimidir. [HCO₃⁻] bikarbonat konsantrasyonu, [VA] VFA konsantrasyonu, [H]_{1,2,3} orijinal numunenin, 1. ve 2. noktadaki hidrojen iyonu konsantrasyonları, K_C ayrışma şartlarına bağlı karbonik asit sabiti, K_{VA} VFA'ların birleşme sabitleridir. K_{VA}, bikarbonat için 6,6x10⁻⁷, VFA için 2,4x10⁻⁵'dir.

3.4.5.pH, yükseltgenme indirgenme potansiyeli (ORP), çözünmüş oksijen (ÇO) ve sıcaklık (T) ölçümleri

pH, ORP, ÇO ve sıcaklık ölçümleri için dijital iyon analizi yapan (Multi 340i, WTW, Germany) cihaz kullanılmıştır. pH ve sıcaklık ölçümleri, WTW Electrode

SenTix 41 probu ile yapılmıştır. ORP ölçümlerinde, WTW Electrode SenTix ORP probu kullanılmıştır. Çözünmüş oksijen ölçümleri, WTW Cellox 325 probu kullanılarak yapılmıştır.

3.4.6.Karışık sıvıdaki askıda katı madde (KSAKM), karışık sıvıdaki uçucu askıda katı madde (KSUAKM), askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) ve çamur hacim indeksi (ÇHİ) ölçümü

YAÇYR reaktördeki çamurda, toplam askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM), CSTR reaktördeki çamurda, karışık sıvıdaki askıda katı madde (KSAKM), karışık sıvıdaki uçucu askıda katı madde (KSUAKM) ve çamur hacim indeksi (ÇHİ) ölçülmüştür. Çamurlardaki bu ölçümler için standart metotlar kullanılmıştır (Greenberg ve ark. 1989).

3.5.Boyaların Renk Giderimi İçin Kinetik Model

Karışık kültürler ile anaerobik kesikli şartlar altında reaktif tekstil boyaların atıksuda renk giderimi deneyleri sonunda çıkan sonuçların reaksiyon kinetik derecelerinin belirlenmesi için aşağıdaki 3.4, 3.5 ve 3.6 nolu denklemler kullanılarak araştırılmıştır. Bu denklemler aşağıda verildiği gibi sırası ile sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetikleridir.

$$C_t = C_0 - K_0 * t \quad (3.4)$$

$$C_t = C_0 * e^{-K_1 * t} \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + K_2 * t \quad (3.6)$$

Burada;

C_t , kesikli çalışmalarda inkübasyon zamanında renk giderimi sonunda kalan boya konsantrasyonu (mg boya/L)

C_0 , inkübasyon başlangıcında atıksudaki boya konsantrasyonu (mg/L)

K_0 , inkübasyon süresinde sıfırıncı dereceden kinetik reaksiyon sabiti (mg/L.h)

K_1 , inkübasyon süresinde birinci dereceden kinetik reaksiyon sabiti (h^{-1})

K_2 , inkübasyon süresinde ikinci dereceden kinetik reaksiyon sabiti (L /mg.h)

4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1.Kesikli Anaerobik Reaktör Çalışmaları

Kesikli anaerobik şartlar altında, karışık mikroorganizma kültürü kullanılarak RB 5, RR 24 ve RB 49 tekstil boyasının sentetik atıksuda artan konsantrasyonlarına bağlı olarak renk giderimi ve reaksiyon kinetiği araştırılmıştır. Anaerobik mikroorganizmaların birçoğu azoredüktaz aktivitesi ile boyar maddelerin renk giderimini sağladığı bilinmektedir (Carliell ve ark., 1995; Yoo 2002). Biyolojik parçalanma sonucunda aerobik olarak indirgenebilen ancak anaerobik arıtıma dirençli aromatik aminler oluşabilmektedir (O'Neill ve ark., 2000a; Ganish ve ark., 1994). Karsinogenik olduğu bilinen bu aromatik aminler gibi biyolojik dönüşüm ürünlerinin oluşumu boyar maddelerin kimyasal yapısına bağlı olmaktadır (Razo ve ark., 1997).

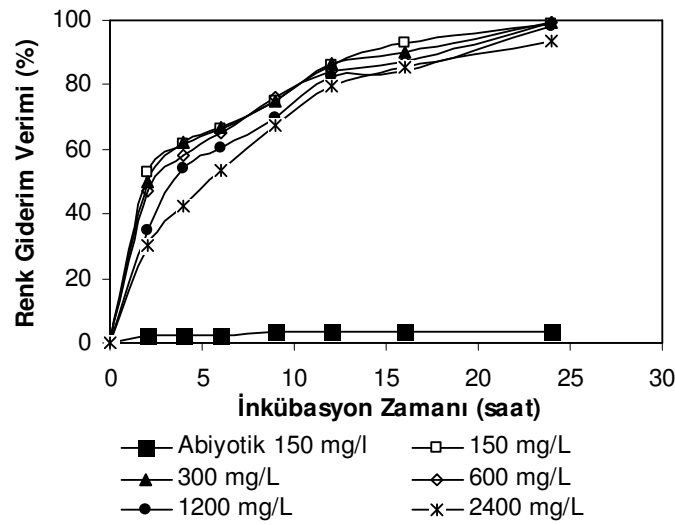
4.1.1.Reaktif boyaların renk giderimi deney sonuçları ve reaksiyon kinetikleri hesapları

Çalışmanın bu kısmında, başlangıç ko-substrat olarak 3000 mg/L glikoz kullanılmış ve 150 mg/L ile 2400 mg/L arasında değişen farklı başlangıç boya konsantrasyonların 24-72 saatlik inkübasyon zamanı boyunca giderimi incelenmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen renk giderim verimleri Şekil 4.1.1, 4.1.2 ve 4.1.3'de verilmiştir.

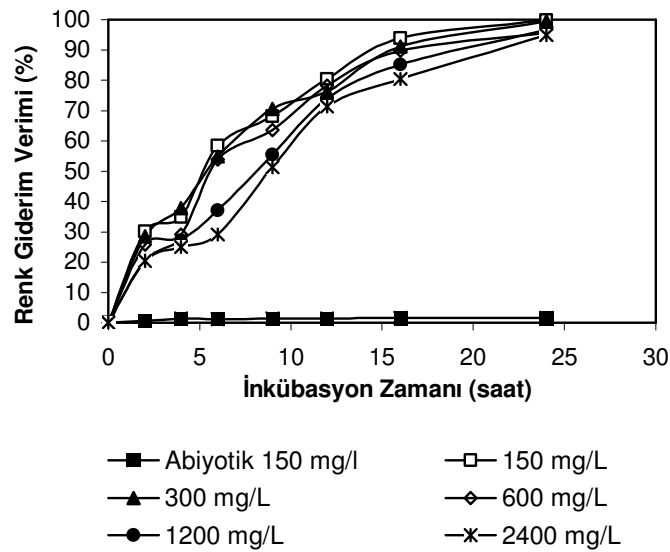
Şekil 4.1.1, 4.1.2 ve 4.1.3'de görüldüğü abiyotik şartlarda inkübasyon süresi boyunca sadece %1 - %3.5 arasında değişen renk giderim verimi elde edilmiştir. Başka bir deyişle, inkübasyon süresi boyunca biyotik şartlar altında %95'den fazla renk giderimi elde edilirken, abiyotik şartlar altında çok düşük oranda renk giderimi olmuştur. Bu renk gideriminin, muhtemelen boya moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Bras ve ark., 2001).

Reaktif Black 5 boyasının 158,6 ve 2405,2 mg/L arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak 4 saatlik inkübasyon süresi sonunda

ortalama %43 ile % 62 arasında değişen renk giderimi elde edilmiştir ve 12 saat sonra ise %80 renk giderimi sağlanmıştır. 24 saatlik inkübasyon süresi sonunda ise bütün boya konsantrasyonlarında %99,4 - %93,4 arasında değişen renk giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.1.1).

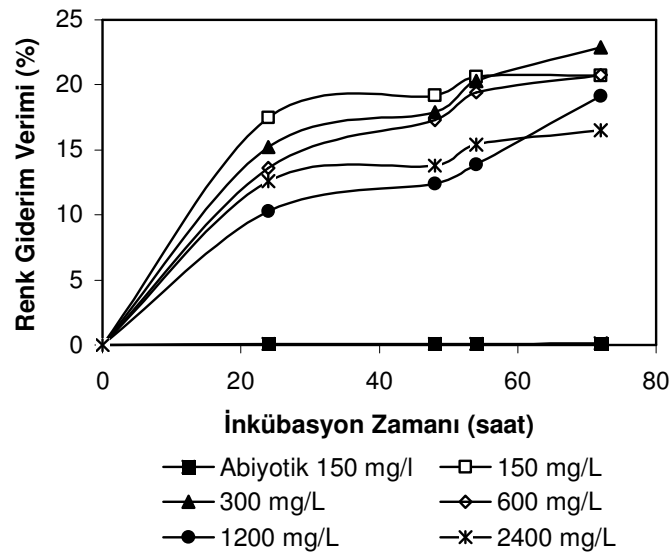


Şekil 4.1.1: Başlangıç RB 5 boya konsantrasyonunun boya giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.1.2: Başlangıç RR 24 boya konsantrasyonunun boya giderimi üzerine etkisi

Karışık anaerobik kültür tarafından 147,4 ve 2391,5 mg/L arasında değişen konsantrasyonlardaki Reaktif Red 24 boyasının 24 saatlik inkübasyon süresi sonundaki renk giderimi araştırılmıştır (Şekil 4.1.2). 12 saatlik inkübasyon süresi sonunda %80,37 - %71,34 arasında renk giderimi elde edilmiştir. RR 24'ün düşük boya konsantrasyonları için 24 saatlik inkübasyon süresi sonunda %99,8 yüksek boya konsantrasyonları için %94,9 renk giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.1.3: Başlangıç RB 49 boya konsantrasyonunun boya giderimi üzerine etkisi

Reaktif Blue 49 boyasının giderimi için yapılan çalışmada 24 saatlik inkübasyon süresi sonunda 165,3 ile 2406,2 mg/L başlangıç boya konsantrasyonları için %17,5 ile %12,6 arasında değişen renk giderim verimleri elde edilmiştir. RB 49'un bütün boya konsantrasyonları için 72 saatlik inkübasyon sonunda yapılan renk giderim çalışmasında %16,51 ile %22,9 arasında değişen verimler elde edilmiştir (Şekil 4.1.3).

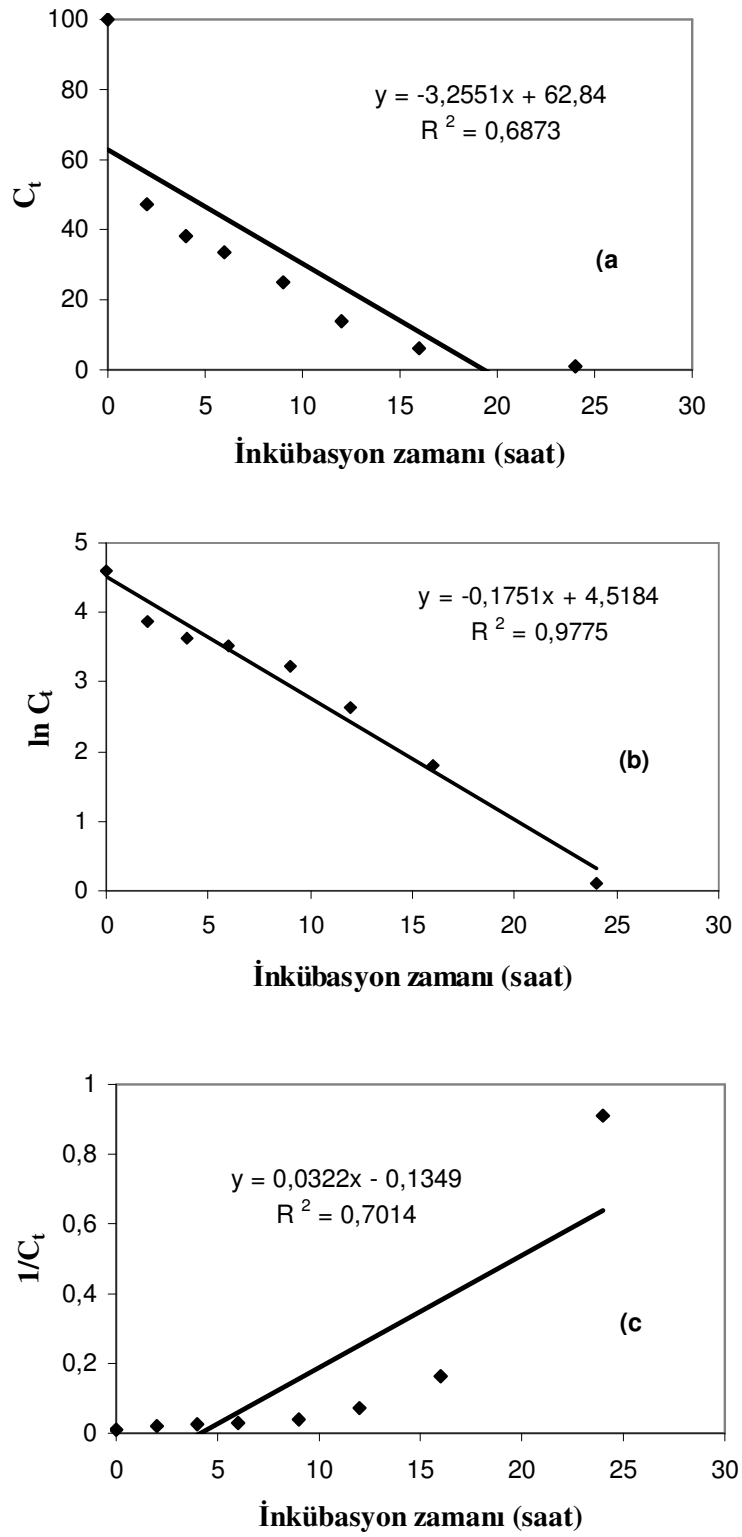
Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarının 24-72 saatlik inkübasyon süresi sonunda elde edilen giderim verimleri Tablo 4.1.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1.1: İnkübasyon süresi boyunca başlangıç boya konsantrasyonlarının renk giderimi üzerine etkisi

C₀ (mg/L)	Renk Giderimi (%)	İnkübasyon Süresi (saat)
Reaktif Black 5		
158,6	98,9	24
326,3	99,4	24
617,8	99,2	24
1264,5	98,3	24
2405,2	93,4	24
Reaktif Red 24		
147,4	99,8	24
286,2	99,4	24
593,0	95,6	24
1234,1	96,6	24
2391,5	94,9	24
Reaktif Blue 49		
165,3	20,7	72
347,5	22,9	72
612,3	20,7	72
1239,8	19,1	72
2406,2	16,5	72

Tabloda 4.1.1’de görüldüğü gibi diazo (RB 5) ve azo (RR 24) kromofor gruba sahip boyaların anaerobik karışık kültürle gideriminde, boya konsantrasyonlarındaki artışa rağmen yüksek renk giderimi elde edilmiştir. Fakat antrakinon kromofor grubuna sahip RB 49 boyasının giderim verimi 72 saatlik inkübasyon süresi sonunda bile diğerleri kadar yüksek çıkmamıştır. Bu sonuçtan, kromofor grup olarak antrakinon yapıya sahip boyaların, mikroorganizmalar tarafından parçalanması yapısında azo ve diazo grup bulunduran boyalara göre daha zor olduğu ortaya çıkmaktadır (Carliell ve ark., 1994).

Kesikli çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre, 3.4, 3.5 ve 3.6 numaralı denklemler kullanılarak reaksiyon kinetiklerini incelemek üzere zamana karşı C_t , $\ln C_t$ ve $1/C_t$ grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.1.4’te gösterildiği gibi grafiğin eğimlerinden sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon hız sabitleri K_0 , K_1 ve K_2 ayrı ayrı hesaplanmıştır.



Şekil 4.1.4: 150 mg/L RB 5 boyası giderimi için sıfırıncı(a), birinci(b), ikinci(c) dereceden reaksiyon kinetiğinin incelenmesi

Bütün boyalar için, renk giderimi süresince elde edilen reaksiyon hız sabitleri Tablo 4.1.2’de verilmiştir.

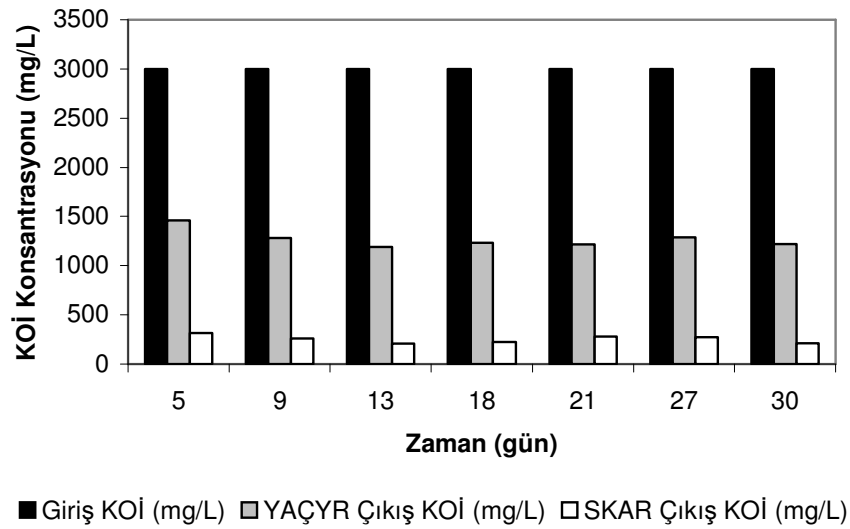
Tablo 4.1.2: Sentetik atıksuda reaktif boyaların renk giderimi deneylerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Boya	Hız Sabitleri	150 mg/L	300 mg/L	600 mg/L	1200 mg/L	2400 mg/L
RB 5	0.	K_0 (mg/L.h)	4,9	9,8	19,8	41,8
		R^2	0,69	0,69	0,72	0,78
	1.	K_1 (h^{-1})	0,173	0,190	0,177	0,153
		R^2	0,97	0,93	0,93	0,95
	2.	K_2 (L /mg.h)	0,021	0,019	0,007	0,0017
		R^2	0,69	0,61	0,62	0,66
RR 24	0.	K_0 (mg/L.h)	6,0	11,7	23,6	49,1
		R^2	0,85	0,86	0,86	0,93
	1.	K_1 (h^{-1})	0,248	0,199	0,135	0,139
		R^2	0,91	0,93	0,99	0,97
	2.	K_2 (L /mg.h)	0,129	0,018	0,001	0,0009
		R^2	0,59	0,62	0,85	0,74
RB 49	0.	k_0 (mg/L.h)	0,4	1,0	1,7	2,9
		R^2	0,75	0,88	0,89	0,94
	1.	k_1 (h^{-1})	0,003	0,0034	0,0032	0,0027
		R^2	0,77	0,91	0,91	0,94
	2.	k_2 (L /mg.h)	0,00002	0,00001	0,000006	0,000002
		R^2	0,77	0,92	0,93	0,93

Bütün boyaların renk giderimi birinci dereceden kinetiğe uymuştur, fakat RB 5 ve RR 24 boyasının renk giderimi RB 49 göre daha hızlı olmuştur. Boyaların konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak renk giderim oranlarında azalma olmuştur. Örneğin, 150 mg/L ile 2400 mg/L arasında değişen RB 5 ve RR 24 konsantrasyonu için renk giderim oranı sırası ile $0,173 h^{-1}$ - $0,110 h^{-1}$; $0,248 h^{-1}$ - $0,123 h^{-1}$ bulunmuştur. RB 49 boyası için ise birinci dereceden kinetik sabiti $0,003$ - $0,0023 h^{-1}$ arasında değişmiştir (Tablo 4.1.2). Renk giderim kinetik sabitlerinden de anlaşıldığı gibi boyaların giderim hızı $RR\ 24 > RB\ 5 > RB\ 49$ şeklinde bulunmuştur.

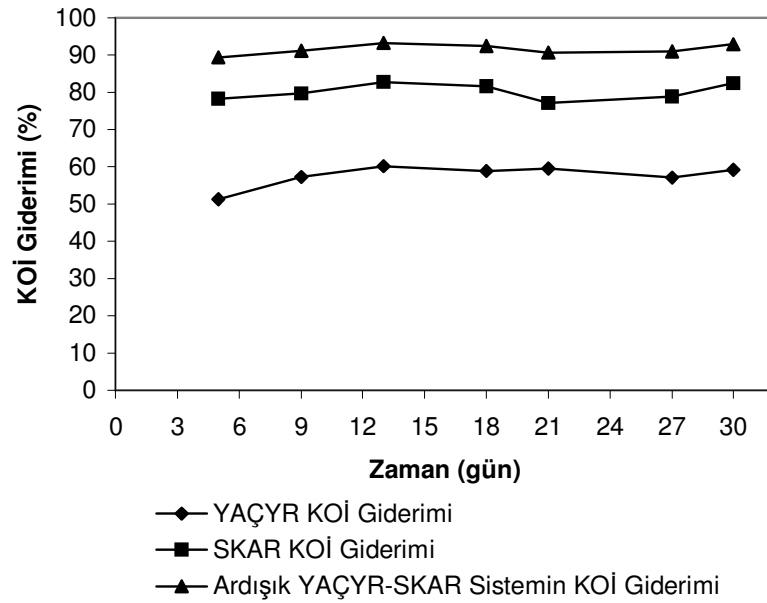
4.2.Sürekli Çalışmalar

RB 5, RR 24 ve RB 49 boya larını içeren sentetik atıksuların sürekli beslemeli ardışık anaerobik (YAÇYR)-aerobik (SKAR) reaktörlerde arıtımında, renk ve KOİ giderimi üzerine, farklı hidrolik bekleme süresi (HBS), boya konsantrasyonu değişimi, başlangıç substrat ve alkalinite konsantrasyonları, çamur yaşı (ÇBS) ve besin/mikroorganizma (F/M) oranları gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, bu parametrelerin metan gazı üretimine etkisi incelenmiştir.

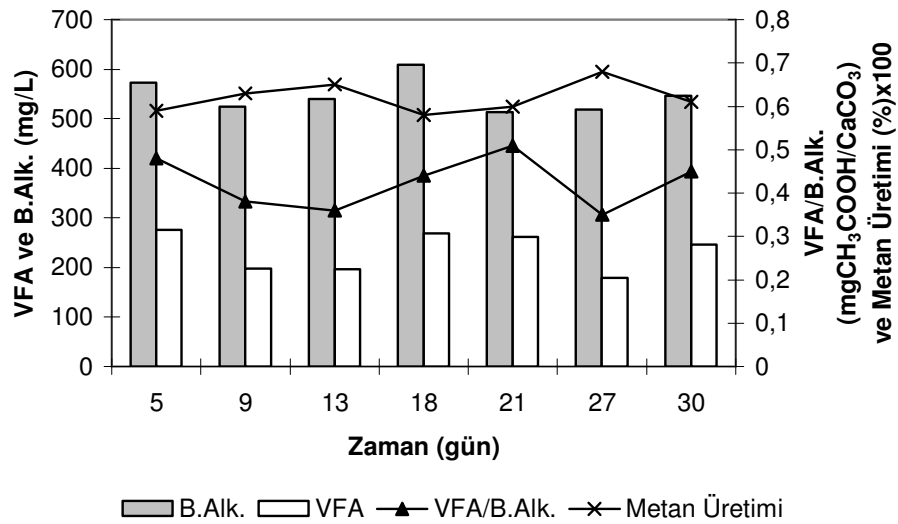


Şekil 4.2.1: Başlangıç periyotta zamana karşı KOİ (mg/L) değişimi

Başlangıç periyodunda YAÇYR reaktöre 17,85 saat HBS ile boya ilavesi olmadan Vanderbilt mineral ortam ile besleme yapılmıştır. Şekil 4.2.1’de görüldüğü gibi YAÇYR reaktör çıkışında 1194 mg/L kadar düşen KOİ konsantrasyonu SKAR reaktör ile 205 mg/L’ye kadar düşürülmüştür. KOİ giderim verimi, YAÇYR reaktörde %60,2 SKAR reaktörde %82,8 ve ardışık YAÇYR-SKAR reaktör sisteminde toplam %93,2 elde edilmiştir (Şekil 4.2.2).



Şekil 4.2.2: Başlangıç periyotta zamana karşı KOİ giderimi



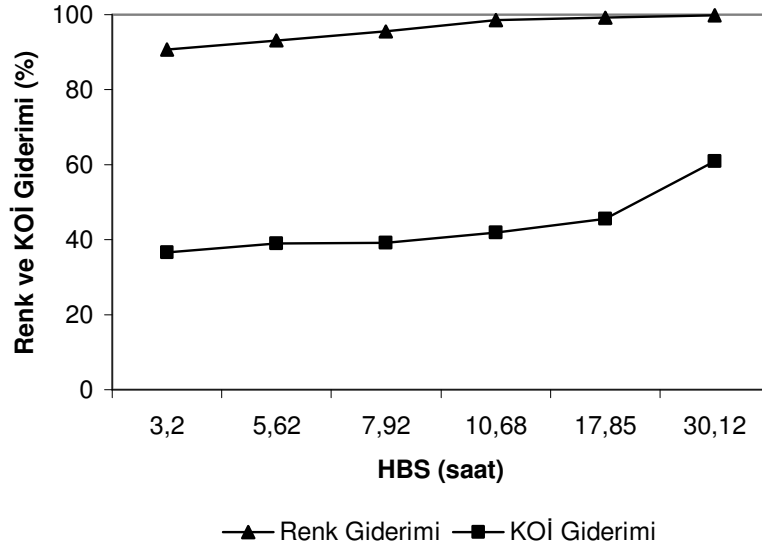
Şekil 4.2.3: YAÇYR reaktörde başlangıç periyotta zamana karşı VFA (uçucu yağ asitleri), B.Alk. (bikarbonat alkalinitesi), metan üretimi ve VFA/B.Alk. oranı

30 günlük alıştırma periyodunda YAÇYR reaktörde 3,36 L/gün debide yaklaşık %60 KOİ giderimi ve şekil 4.2.3'te görüldüğü gibi %68 metan gazı üretimi elde edilmiştir. 30 günlük aktivasyon çalışmasından sonra, 150mg/L Reaktif Black 5

boyası ardışık anaerobik-aerobik sisteme verilerek giderimi araştırılmıştır. Daha önce yapılan bir çalışmada bu boyanın granül çamur için IC_{50} değeri 215 mg/L bulunmuştur (Quarmby ve Forster, 1995). 150 mg/L bu değerin altında olduğu için doğrudan bu derişimle başlanmıştır.

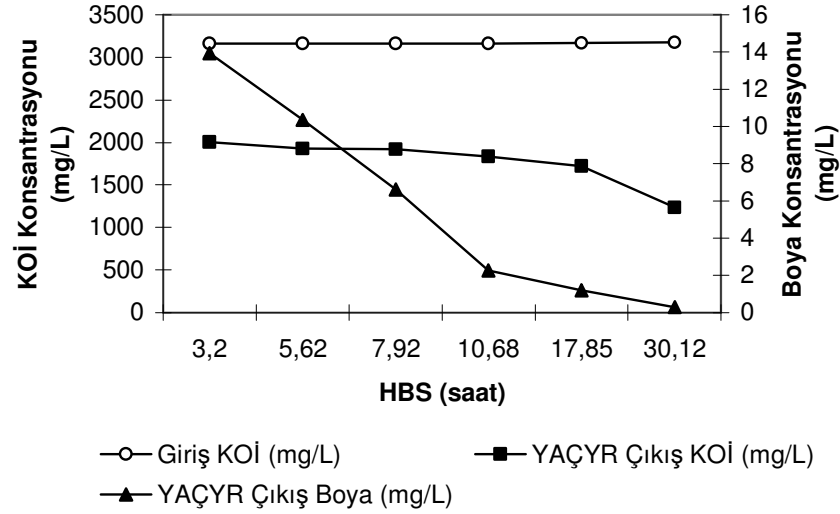
4.2.1.Reaktif Black 5 boyasının giderimi

YAÇYR reaktörde uygun HBS'yi belirlemek için 30,12 ile 3,2 saat arasında değişen HBS'lerde 150 mg/L RB 5 boyasının sisteme verilmesi ile elde edilen renk ve KOİ giderimi incelenmiştir. Anaerobik kademedeki HBS'nin renk ve KOİ giderim verimine olan etkisi Şekil 4.2.4'te verilmiştir. 30,12 saatlik HBS'de %99,8 renk ve %61 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. HBS'nin azalması ile birlikte KOİ giderimi azalmıştır, fakat renk giderimi fazla değişmemiştir. 10,68 ile 30,12 arasında olan HBS'lerde elde edilen renk giderim verimi %98'den fazladır. 30,12 saatlik hidrolik bekleme süresi 3,2 saate düşürülerek işletilen anaerobik sistemin renk giderim verimi %90,7 iken KOİ giderim verimi %36,7 olarak ölçülmüştür.

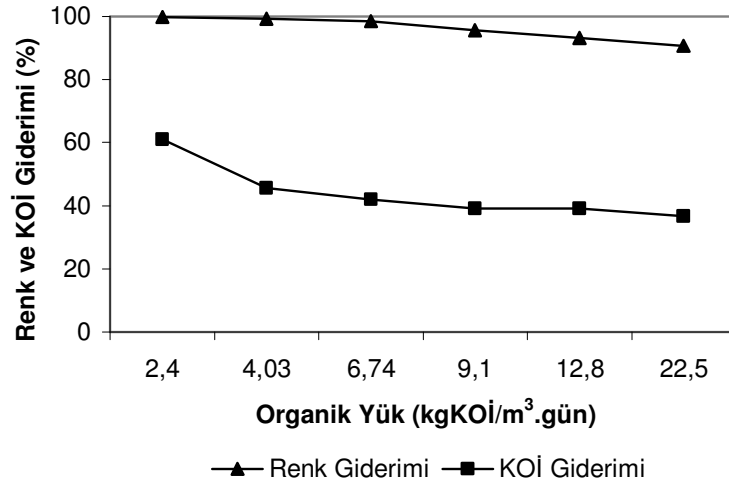


Şekil 4.2.4: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine HBS'nin etkisi

30,12 saatlik HBS’de boya konsantrasyonunun YAÇYR reaktör çıkışında yapılan ölçümler sonucunda 0,3 mg/L’ye kadar düştüğü görülmüştür. HBS 3,2 saat iken çıkış boya konsantrasyonu 13,95 mg/L olarak tespit edilmiştir. 30,12 saat ile 3,2 saat arasında değişen HBS’lerde sırası ile 1237 mg/L ve 2003 mg/L KOİ çıkış konsantrasyonu elde edilmiştir (Şekil 4.2.5).



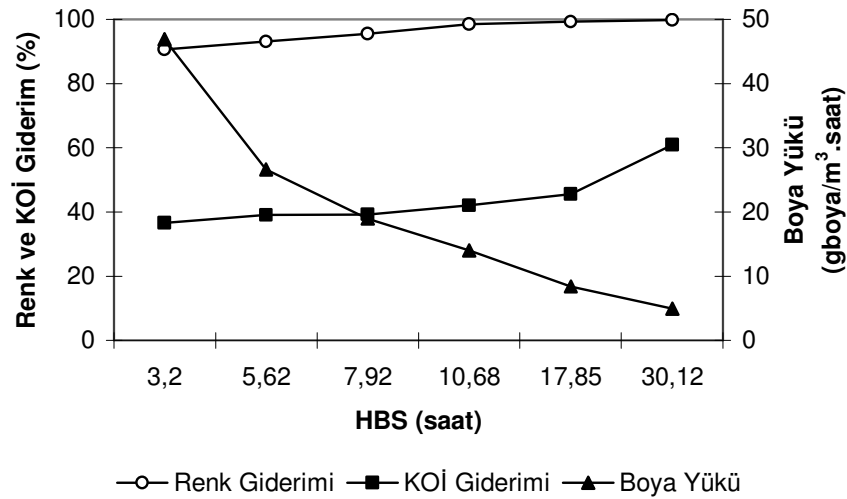
Şekil 4.2.5: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS’ye karşı çıkış KOİ ve boya konsantrasyonları



Şekil 4.2.6: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine organik yükün etkisi

Şekil 4.2.6’da renk ve KOİ giderimi üzerine organik yükün etkisi gösterilmektedir. Organik kirlilik yükünün yüksek olduğu durumlarda düşük KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Diğer taraftan, organik yükün yüksek olduğu durumlarda bile %90,7 renk giderimi sağlanmıştır. 22,5 kgKOİ/m³.gün ile 2,4 kgKOİ/m³.gün arasında değişen organik yüklemelerde sırası ile %36,7 - %61 KOİ ve %90,7 - %99,8 renk giderimi elde edilmiştir.

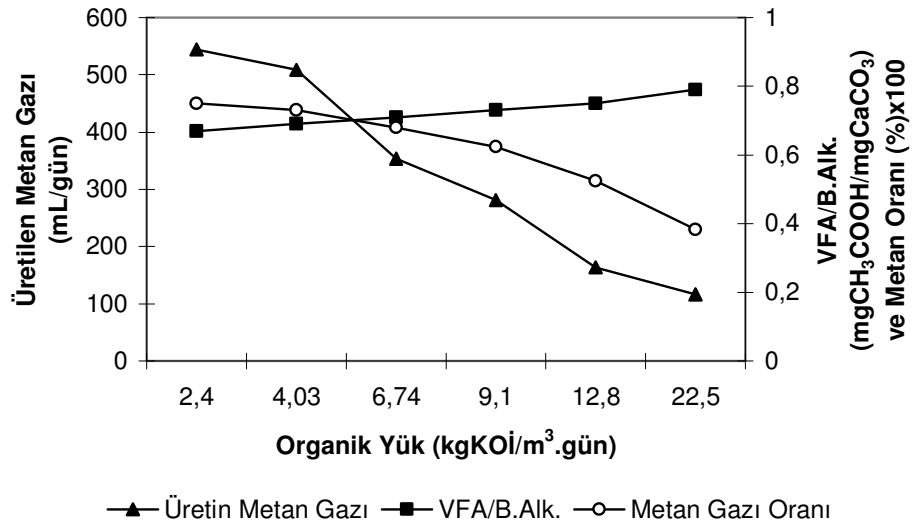
HBS’deki değişime bağlı olarak anaerobik reaktöre yüklenen boya yüküde değişmektedir. HBS 30,12 saatten 3,2 saat’e azaldığında boya yükü de 4,98 gboya/m³.saat’ten 46,88 gboya/m³.saat’e yükselmiştir. Boya yükü KOİ giderimini olumsuz yönde etkilemiştir. Şekil 4.2.7’de görüldüğü gibi boya yükünün 4,98 gboya/m³.saat’ten 46,88 gboya/m³.saat’e yükselmesi ile KOİ giderimi %61’den %36,7’ye düşmüştür. Boya yükündeki bu artışa bağlı olarak renk giderim verimi de %99,8 ile %90,7 arasında değişmiştir.



Şekil 4.2.7: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS’ye bağlı olarak boya yükündeki değişimin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi

Organik yüklemenin artması ile metan üretim yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Organik yüklemenin fazla olduğu durumlarda asitleşme fazının daha aktif olduğu, bu yüzden metan üreten bakterilerin daha az metan ürettiği düşünülmektedir. Şekil 4.2.8’de organik yüklemeye karşı % metan, VFA/B.Alk’ta oranı ve üretilen metan gazı miktarı bunu doğrulamaktadır. Organik yükün 2,4

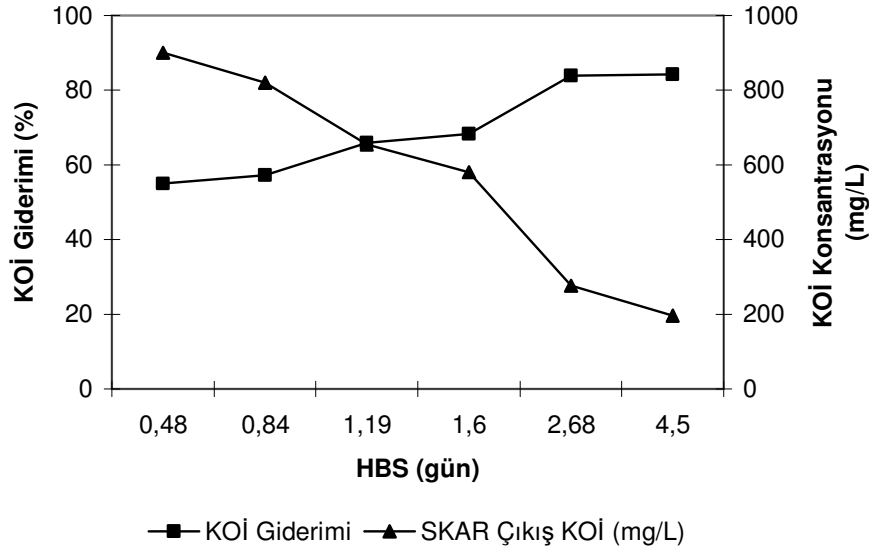
kgKOİ/m³.gün'den 22,5 kgKOİ/m³.gün'e artması ile anaerobik reaktörde üretilen metan yüzdesi %75 ile %38,3 arasında değişim göstermiştir. Organik yük 9,1 kgKOİ/m³.gün iken üretilen gazın %62,5'i metan gazı olarak ölçülmüştür. Metan yüzdesi %75, %62,5 ve %38,3 arasında değişir iken üretilen metan miktarı ise sırası ile 544, 281 ve 116 mL/gün olarak tespit edilmiştir. Organik yüklemedeki artışa bağlı olarak anaerobik ortamda artış gösteren uçucu yağ asitleri, metan bakterileri tarafından tamamen metana dönüştürülmemektedir. Yu ve ark., (2002) tek fazlı anaerobik reaktörlerin hacimce %40-60 oranında metan içeriğine sahip biyogaz üretebildiğini, bu oranın üretilen biyogazın yakıt olarak kullanımı için yeterli olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 4.2.8: Sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında organik yükün YAÇYR reaktörde üretilen gaz miktarına, metan yüzdesine ve VFA/B.Alk. oranına etkisi

Organik yük 2,4 kgKOİ/m³.gün'den 22,5 kgKOİ/m³.gün'e artması ile VFA/B.Alk. oranı 0,67 den 0,79 a yükselmiştir. Anaerobik reaktörde VFA/B.Alk oranının artması reaktörde asit üreten bakterilerin daha aktif hale geldiğini göstermektedir. VFA/B.Alk oranının 0,4 ten küçük olması reaktörün kararlı, 0,4-0,8 arasında olması az kararlı, 0,8 den büyük olması kararsız olduğunu göstermektedir (Behling ve ark., 1997). Artan boya yüklemesi ve organik yükleme ile beraber ortamda oluşan uçucu yağ asitleri anaerobik reaktörün kararsız olmasına neden

olmaktadır. Reaktörde asidojenik şartların oluşması KOİ giderimine olumsuz etki yapmasına rağmen renk giderimine bir etki yapmamaktadır. Ayrıca, yapılan bir çalışmada asit üreten bakterilerin renk giderimine katkısı olduğu tespit edilmiştir (Chinwetkitvanich ve ark., 2000).

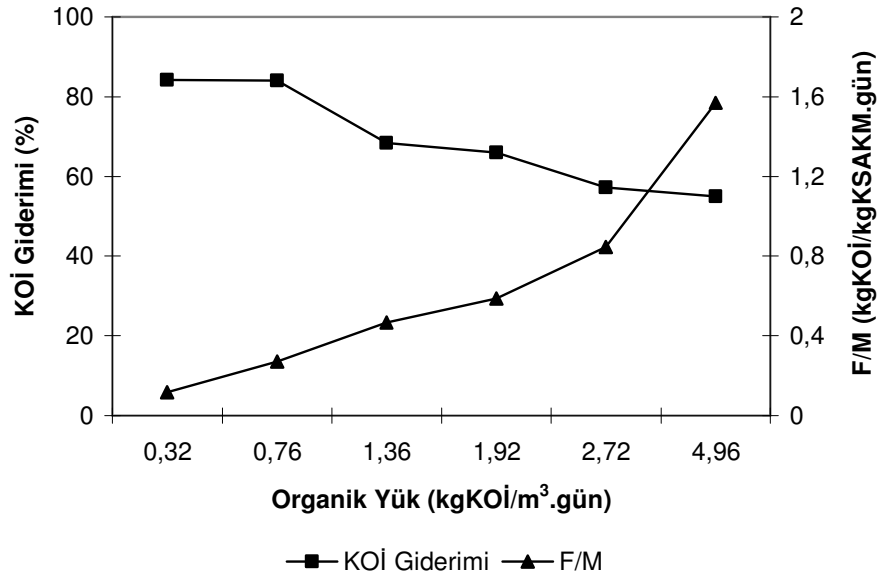


Şekil 4.2.9: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'nin artışı ile KOİ giderimi ve reaktör çıkış KOİ konsantrasyonlarındaki değişim

Aerobik kademe olan SKAR reaktördeki HBS'nin KOİ giderim verimine olan etkisi Şekil 4.2.9'da verilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi %84,2 ile 4,5 günlük HBS'de elde edilmiştir. HBS'nin azalması ile birlikte KOİ giderimi veriminde de azalmalar olduğu tespit edilmiştir. 2,68 ile 4,5 günlük HBS'lerde elde edilen KOİ giderim verimi sırası ile %84 ve %84,2 dir. SKAR reaktörün HBS'nin 4,5 günden 0,48 güne düşürüldüğünde KOİ giderim verimi %55 olarak ölçülmüştür. 4,5 günlük HBS'de KOİ konsantrasyonu SKAR reaktör çıkışında 196 mg/L'ye kadar düşürülmüştür. HBS'nin en düşük olduğu 0,48 günde ise çıkış KOİ konsantrasyonu 901 mg/L olarak tespit edilmiştir.

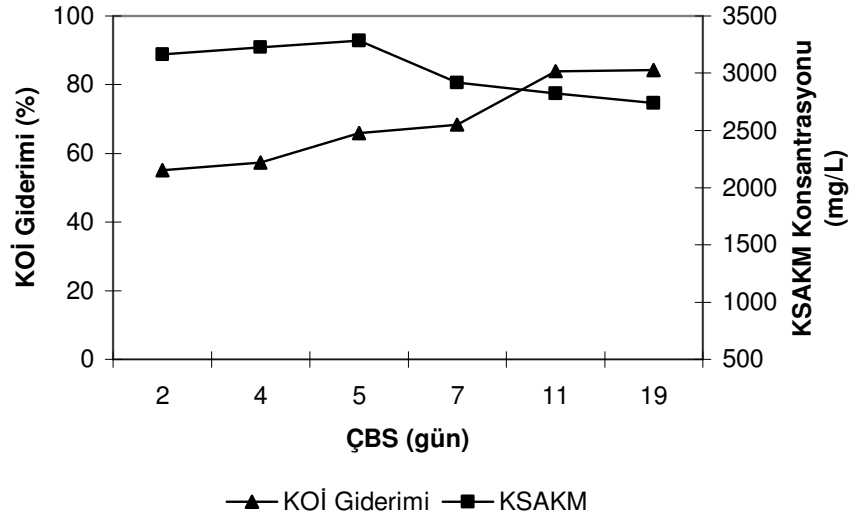
Aerobik reaktörde KOİ giderimi üzerine organik yükün ve F/M oranının etkisi Şekil 4.2.10'da gösterilmiştir. F/M oranı 0,271 kg KOİ / kg KSAKM.gün den büyük olduğu zaman KOİ giderimi %70'ten düşüktür. F/M oranı 0,116 ile 0,271 kg KOİ / kg KSAKM.gün olduğu periyotlarda KOİ giderimi sırası ile %84,2 ve %84 olduğu

bulunmuştur. F/M oranı 0,467-1,569 kg KOİ / kg KSAKM.gün arasında olduğunda KOİ giderim verimi sırası ile %68,3 ve %55'e düştüğü görülmüştür. Benzer şekilde yüksek organik yüklemelerde düşük KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Organik yükün 0,32, 1,36 ve 4,96 kg KOİ/m³.gün olduğu zaman elde edilen KOİ giderimi sırası ile, %84,2 %68,3 ve %55'tir.

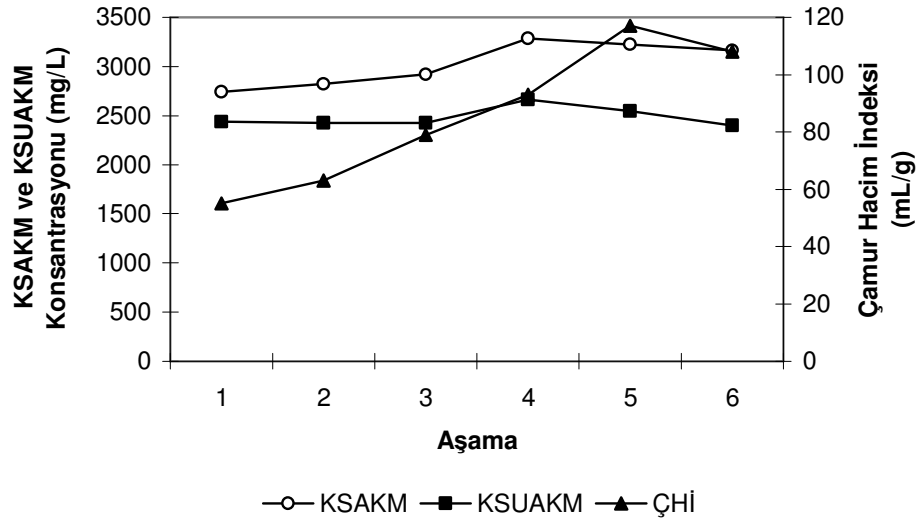


Şekil 4.2.10: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında organik yükün F/M oranına ve KOİ giderimi üzerine etkisi

KOİ giderim verimi 2 ve 5 günlük çamur yaşlarında sırası ile %55 ve %65,9 arasında değişmiştir. Çamur yaşının 7 günden 11 güne çıkarılması ile KOİ giderim verimi %68,3 ten %84'e yükselmiştir. 19 günlük çamur yaşında ise %84,2 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Aerobik reaktörde çamur yaşının 11 den 19 a yükselmesi ile KOİ giderim veriminde değişiklik olmamıştır. Optimum çamur yaşı 11 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2.11). Benzer şekilde yapılan çalışmalarda (Lourenço ve ark., 2000; Psukmhun ve Vinitnantharat 2003) 12 ve 15 günlük çamur yaşlarında yüksek KOİ giderim verimleri elde etmişlerdir.

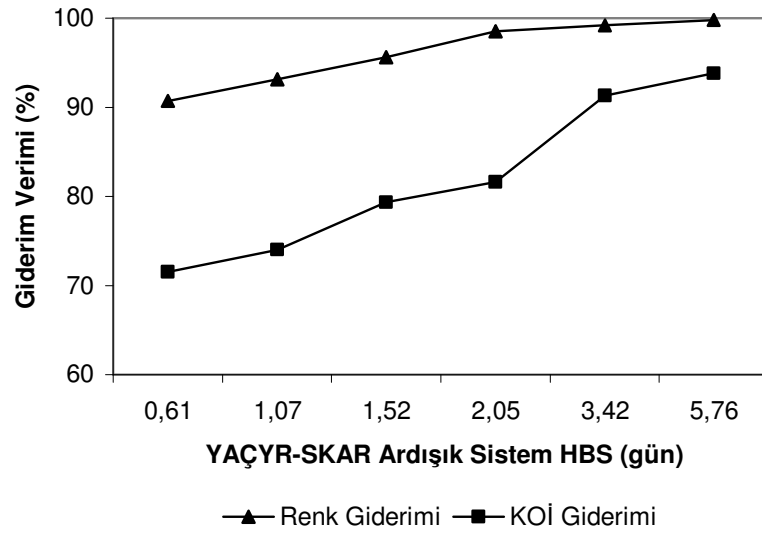


Şekil 4.2.11: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında çamur yaşı (ÇBS) ve karışık sıvıda askıda madde (KSAKM) konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi



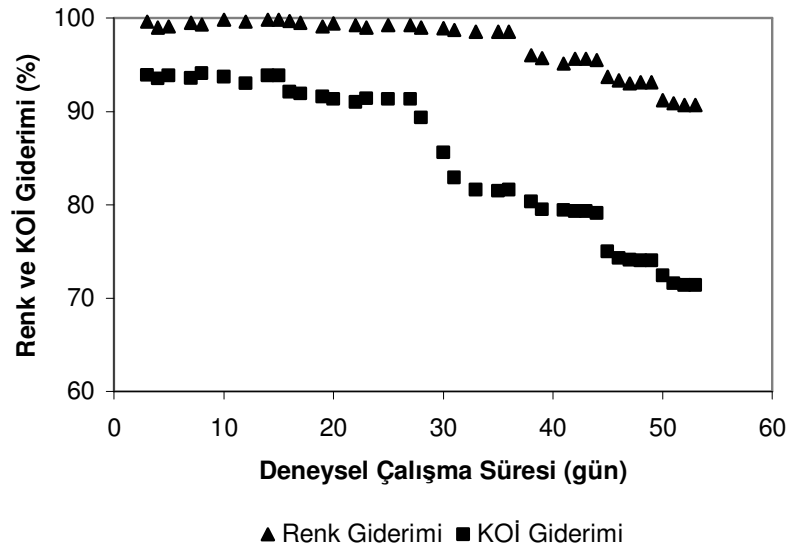
Şekil 4.2.12: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına karşı karışık sıvıda askıda katı madde (KSAKM) ve karışık sıvıda uçucu askıda katı madde (KSUAKM) konsantrasyonu ile çamur hacim indeksi (ÇHİ) değişimi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 1: 31-46 gün, Aşama 2: 47-58 gün, Aşama 3: 59-67 gün, Aşama 4: 38-74 gün, Aşama 5: 75-80 gün, Aşama 6: 81-84 gün)

Şekil 4.2.12’de deneysel periyotlarda elde edilen KSAKM, KSUAKM konsantrasyonu ve ÇHI değişimi görülmektedir. Deneysel aşamaya göre KSAKM konsantrasyonu 2742 ile 3287 mg/L arasında, KSUAKM konsantrasyonu ise 2403 ile 2662 mg/L arasında değişim göstermektedir. KSUAKM ile KSAKM arasındaki oran 0,89 ile 0,76 arasında bulunmuştur. Çamur hacim indeksi 55 mL/g ile 117 mL/g arasında değişmektedir. Ong ve ark., (2005) ÇHI 45 mL/g ile 110 mL/g arasında olduğunda aerobik reaktör ortamı için uygun şartlar olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.2.13: Sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında anaerobik-aerobik ardışık sistem HBS’sinin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi

Ardışık YAÇYR-SKAR reaktör sistemde 5,76 günlük HBS’de toplam %99,8 renk giderimi ve %93,8 KOİ giderimi elde edilmiştir. 1,52 günlük HBS’de elde edilen renk giderimi %95,6 iken KOİ giderimi %79,3’lere düşmüştür. Toplam sistemin HBS’si 0,61 güne düşürüldüğünde renk ve KOİ giderimi sırası ile %90,7 ve %71,5 olarak ölçülmüştür. Ardışık anaerobik-aerobik sistem için, %99,2 renk ve %91,3 KOİ gideriminin elde edildiği 3,42 günlük hidrolik bekleme süresi optimum HBS olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2.13).

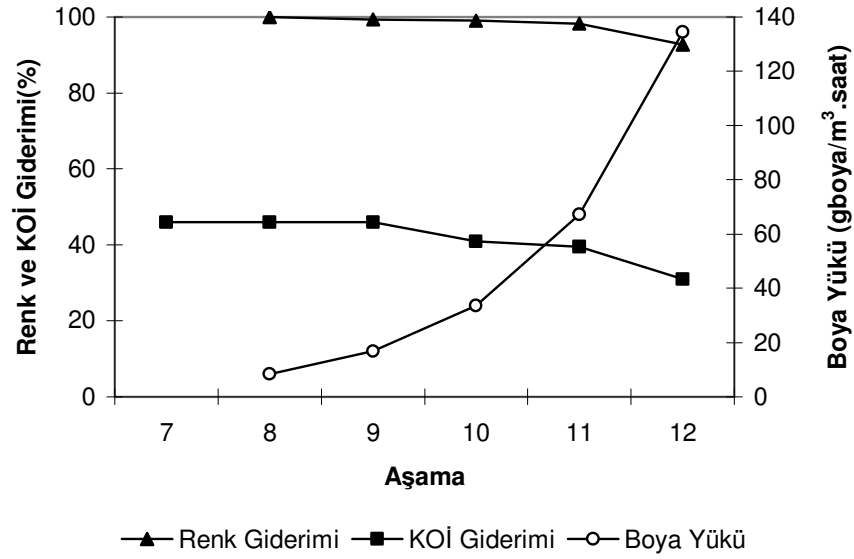


Şekil 4.2.14: Deneysel çalışma süresince anaerobik-aerobik ardışık sistemdeki renk ve KOİ giderimi

Şekil 4.2.14’de görüldüğü gibi, 53 günlük deneysel arıtma periyodu boyunca YAÇYR-SKAR ardışık sistemde elde edilen renk giderimi %99,8 ile %90,7 arasında KOİ giderimi ise %93,8 ile %71,4 arasında değişim göstermektedir.

4.2.2.Boya konsantrasyonundaki değişimin Reaktif Black 5 boyasının giderimi üzerine etkisi

RB 5 boyasının giderimi için uygun HBS 17,85 saat olarak tespit edildikten sonra boya konsantrasyonundaki değişiminin etkisi çalışılmıştır. Aşama 7’de ortama RB 5 ilave edilmeden mineral ortam ile besleme yapılarak mikroorganizmaların aktivitesinin artması sağlanmıştır. Daha sonraki aşamalarda boya konsantrasyonu 150 mg/L ile 2400 mg/L arasında değiştirilerek ardışık anaerobik-aerobik sistemde renk ve KOİ giderimi üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

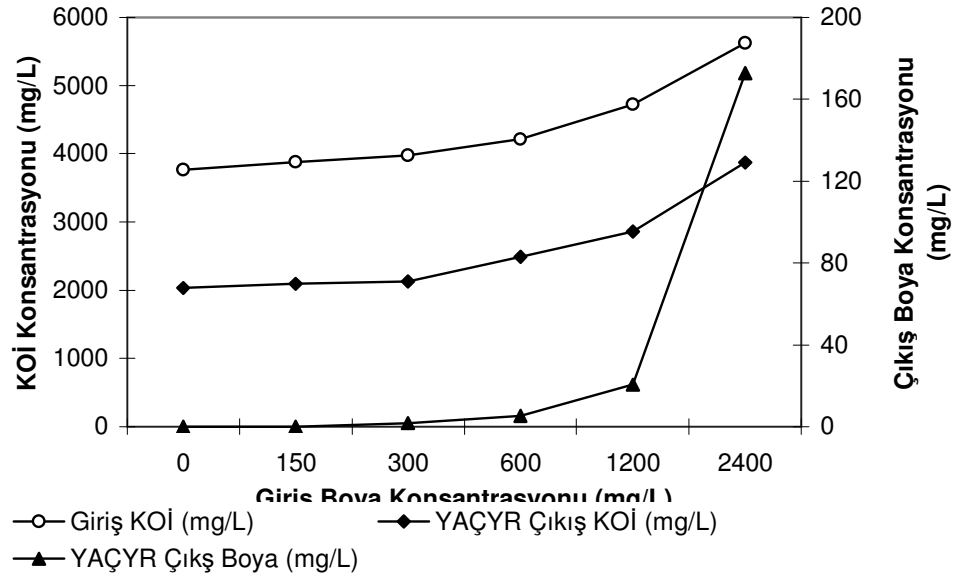


Şekil 4.2.15: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına bağlı olarak boya yükündeki değişimin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 7: 0-7 gün, Aşama 8: 8-13 gün, Aşama 9: 14-20 gün, Aşama 10: 21-25 gün, Aşama 11: 26-31 gün, Aşama 12: 32-36 gün)

Boya yükündeki artışa rağmen renk giderimi %90'nın altına düşmemiştir. Boya yükünün 8,4'ten 134,4 gboya/m³.saat'a (aşama 8 ve 12) yükselmesi ile renk giderim verimi %100'den %92,8'e düşmüştür. Boya yükünün 8,4 ve 16,8 gboya/m³.saat olduğu aşama 8 ve 9'daki KOİ giderimi, %46 olarak bulunmuştur. Boya yükünün 134,4 gboya/m³.saat'a yükselmesi ile KOİ giderimide %31'e düşmüştür (Şekil 4.2.15).

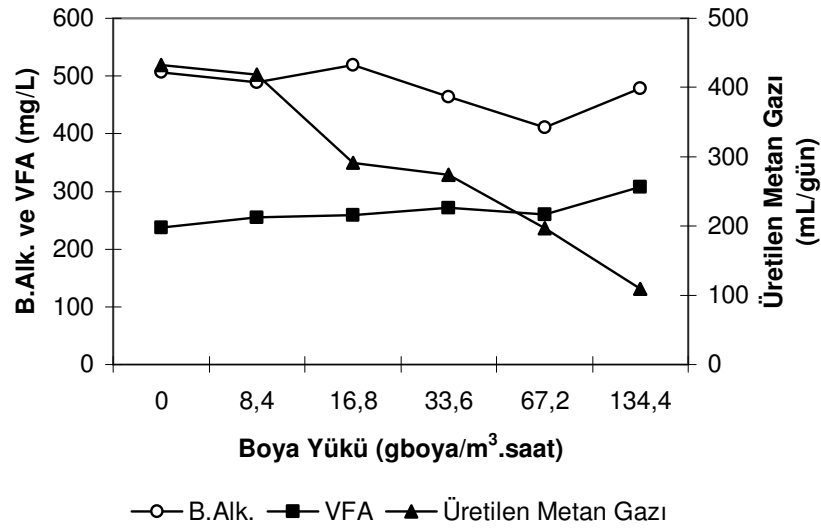
Boya konsantrasyonundaki değişime bağlı olarak, YAÇYR reaktör girişindeki KOİ konsantrasyonu değişiklik göstermektedir. Şekil 4.2.16'da görüldüğü gibi, boya konsantrasyonunun 0 mg/L'den 2400 mg/L'ye kadar yükselmesi ile YAÇYR giriş KOİ konsantrasyonunda 3769 mg/L'den 5619 mg/L'ye yükselmiştir. Anaerobik reaktördeki boya konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ konsantrasyonundaki bu artış mikroorganizmaların KOİ giderimini olumsuz etkilemiştir. Bunun sonucu olarak, YAÇYR reaktör çıkış KOİ konsantrasyonu 2035 mg/L'den 3874 mg/L'ye yükselmiştir. YAÇYR reaktör boya konsantrasyonu 2400 mg/L iken çıkış boya konsantrasyonu 172,8 mg/L olarak ölçülmüştür. Anaerobik reaktörde giriş boya

konsantrasyonu 300 mg/L olduğunda ise YAÇYR reaktör çıkış boya konsantrasyonu 1,8 mg/L'ye kadar düşmüştür. Girişte 150 mg/L RB 5 boyası sisteme verildiğinde anaerobik mikroorganizmalar tarafından boyanın tamamı giderilmiştir.



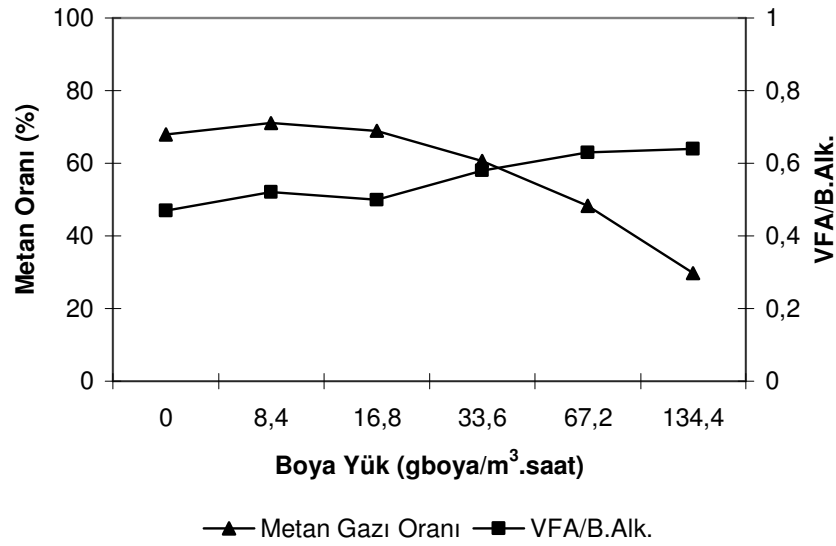
Şekil 4.2.16: Boya konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında YAÇYR reaktörde giriş KOİ, çıkış KOİ ve boya konsantrasyonlarındaki değişim

YAÇYR reaktörde boya yük oranındaki artışın, VFA , B.Alk. ve metan gazı üretimine olan etkisi Şekil 4.2.17'de görülmektedir. RB 5 boya yükünün artmasının, alkalinite giderimi üzerine etkisi olmamıştır. YAÇYR reaktör çıkış alkalinite 411 mg/L ile 519 mg/L arasında ölçülmüştür. Boya yükünün artması ile ortamdaki uçucu yağ asitleri (VFA) artış göstermiştir. Boya yükünün 8,4 gboya/m³.saat'ten 134,4 gboya/m³.saat'e yükselmesi ile birlikte ortamda biriken VFA konsantrasyonu da 255 mg/L'den 308 mg/L'ye yükselmiştir. Boya yüklemesinin yapılmadığı durumda ise VFA konsantrasyonu 237 mg/L olarak hesaplanmıştır. Boya yükündeki artışa bağlı olarak üretilen metan gazı miktarı azalmıştır. Boya yükünün 8,4 gboya/m³.saat'ten 134,4 gboya/m³.saat'e yükselmesi ile üretilen metan gazı 432,5 mL/gün'den 109,4 mL/gün'e düşmüştür.



Şekil 4.2.17: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında boya yükündeki artışa bağlı olarak üretilen gaz miktarı, B.Alk. ve VFA'daki değişim

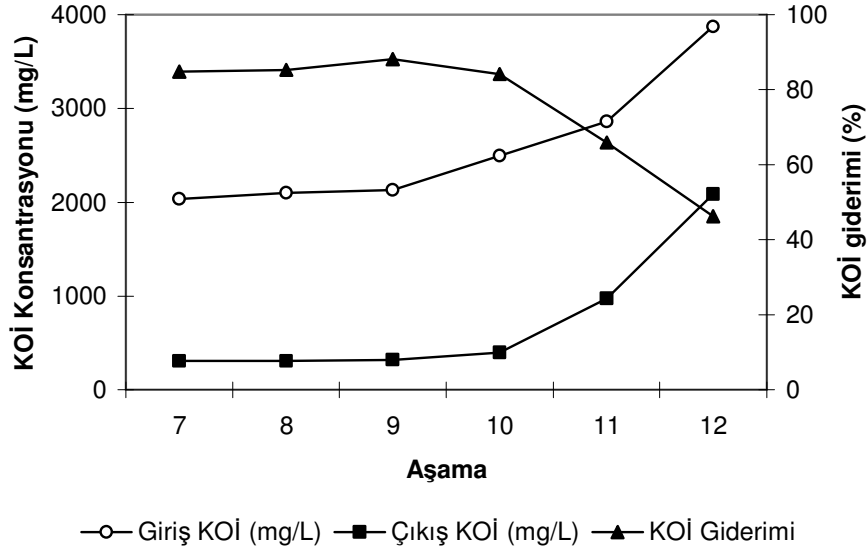
Boya yük oranındaki artışa bağlı olarak ortamda biriken VFA'nın artış göstermesinden dolayı VFA/B.Alk. oranı da artış göstermektedir. VFA/B.Alk. oranı boya yükünün 8,4 gboya/m³.saat'ten 134,4 gboya/m³.saat'e artması ile 0,52'den 0,64'e arttığı görülmüştür. VFA/B.Alk oranının 0,4 ten küçük olması reaktörün kararlı, 0,4-0,8 arasında olması az kararlı, 0,8 den büyük olması kararsız olduğunu göstermektedir (Behling ve ark., 1997). Elde edilen VFA/B.Alk. oranı YAÇYR reaktörün ortamının az kararlı olduğunu göstermektedir. Üretilen biyogazdaki metan gazı oranı %71 ile %29,8 arasında değişim göstermiştir. Boya yükü 8,4 gboya/m³.saat ve 67,2 gboya/m³.saat iken üretilen metan gazı sırası ile %71 ve %48,3 olarak hesap edilmiştir. Fakat boya yükü 134,4 gboya/m³.saat olduğunda ise üretilen biyogazdaki metan gazı oranı %29,8 düşmüştür (Şekil 4.2.18). Boya yükü arttıkça metan üreten bakteriler üzerinde toksik etkiye neden olduğu düşünülmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, boya konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak anaerobik reaktörün performansı etkilenmiştir. Boya yükü arttıkça ortamda VFA oranı artmış, KOİ giderimi azalmıştır, metan üreten bakteriler olumsuz etkilenmesinden dolayı üretilen gaz miktarı ve metan oranı azalmıştır.



Şekil 4.2.18: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında boya yük miktarındaki artışa bağlı olarak üretilen biyogazdaki metan gazı oranı ve VFA/B.Alk. değişimi

Şekil 4.2.19’da YAÇYR reaktörün çıkışında elde edilen boya ve KOİ giderime bağlı olarak, aerobik reaktör girişindeki KOİ konsantrasyonu değişimi gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi SKAR reaktördeki giriş KOİ konsantrasyonu artış göstermektedir. YAÇYR reaktöre boya girişinin olmadığı aşama 7’de SKAR reaktörün giriş KOİ konsantrasyonu 2035 mg/L iken anaerobik reaktör boya girişinin 150mg/L olduğu aşama 8’de ise aerobik reaktörün giriş KOİ konsantrasyonu 2097 mg/L olarak ölçülmüştür. YAÇYR reaktörün boya girişi 2400 mg/L olan aşama 12’de ise SKAR reaktör girişindeki KOİ konsantrasyonu 3874 mg/L tespit edilmiştir. SKAR reaktördeki KOİ birikimine, muhtemelen anaerobik reaktör içinde yüksek boya konsantrasyonlarına bağlı olarak azo bağların kırılması sonucu oluşan ürünler veya yüksek konsantrasyondaki aromatik aminlerin anaerobik şartlar altında giderilememesine bağlıdır (Carliell ve ark., 1995; Yoo 2002). SKAR reaktörün giriş konsantrasyonuna bağlı olarak aerobik mikroorganizmaların KOİ giderimi azalmıştır. KOİ giderimi, giriş KOİ konsantrasyonun en düşük olduğu aşama 7’de %84,8 iken giriş KOİ konsantrasyonun en yüksek olduğu aşama 12’de ise %46,2 ölçülmüştür. SKAR reaktörün çıkışında elde edilen en düşük KOİ konsantrasyonu 309 mg/L ile aşama 8’de elde edilmiştir. Aşama 12’deki çıkış

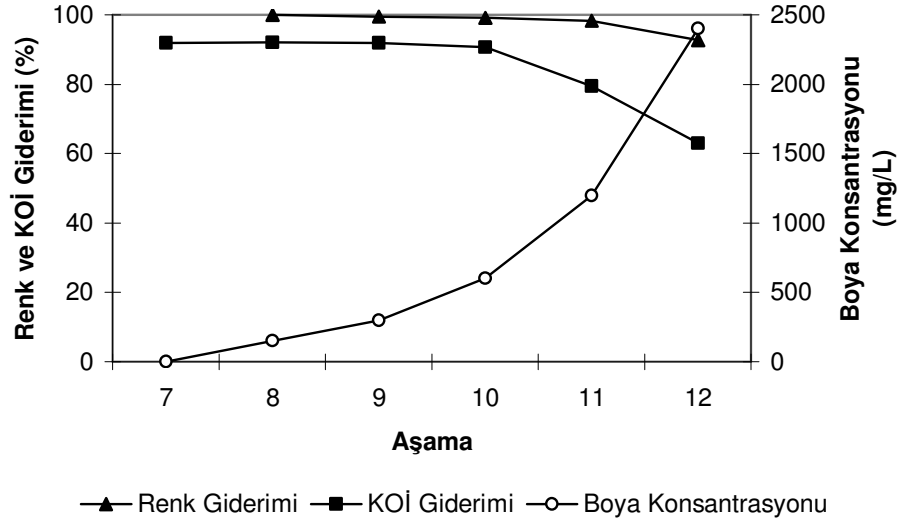
konsantrasyonu ise 2085mg/L olarak tespit edilmiştir. Tan ve ark., (2000) belirttiği gibi, boya konsantrasyonlarındaki artışa bağlı olarak aerobik reaktörde aromatik aminler giderilememekte veya KOİ giderimi yavaş olmaktadır.



Şekil 4.2.19: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına bağlı olarak giriş, çıkış KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderimi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 7: 0-7 gün, Aşama 8: 8-13 gün, Aşama 9: 14-20 gün, Aşama 10: 21-25 gün, Aşama 11: 26-31 gün, Aşama 12: 32-36 gün)

Ardışık anaerobik-aerobik sistemde düşük boya konsantrasyonunda (150 mg/L) %92 KOİ giderimi elde edilmiştir. Aşama 8'deki düşük boya konsantrasyonunda ardışık sistemde %100 boya giderimi elde edilmiştir. Boya konsantrasyonun 150 mg/L'dan 2400 mg/L'ye yükselmesi ile ardışık YAÇYR-SKAR sistemdeki renk ve KOİ giderimi sırası ile %92,8 ve %62,9'a düşmüştür. Bu sonuçlar gösteriyor ki, toplam anaerobik-aerobik sistemde 2400 mg/L boya konsantrasyonunun gideriminde, glikoz ile boyadan kaynaklan KOİ önemlidir. Çünkü 2400 mg/L RB 5 boyası 1877 mg/L KOİ'ye eşdeğerdir. Boya konsantrasyonun 600mg/L olduğu aşama 10'da renk giderimi %99,1 ve KOİ giderimi ise %90,6 hesaplanmıştır. Fakat boya konsantrasyonunun 1200 mg/L'ye artması ile birlikte renk ve KOİ giderimi sırası ile %98,3 ve %79,4'e düşmüştür.

Mikroorganizmalar üzerine 1200 mg/L'den sonraki boya konsantrasyonları toksik etki yapmaya başladığı düşünülmektedir (Şekil 4.2.20).

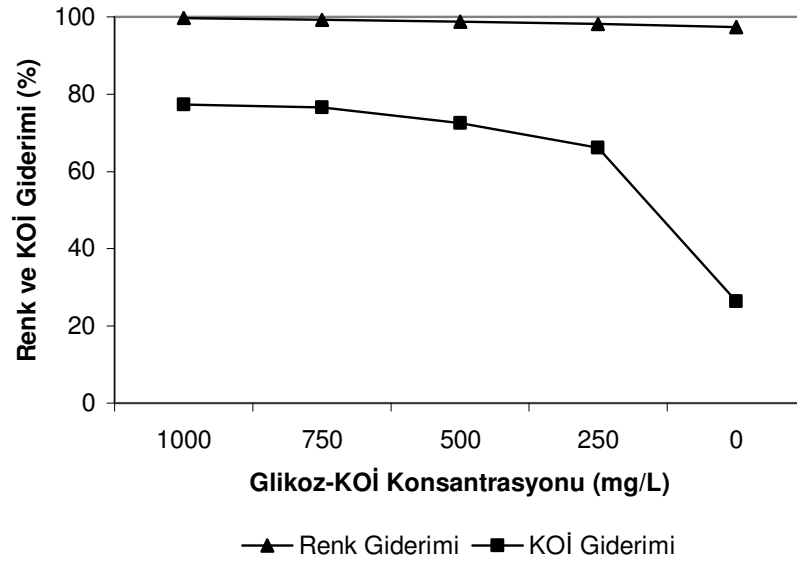


Şekil 4.2.20: Anaerobik-aerobik ardışık sistemde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına bağlı olarak başlangıç boya konsantrasyonundaki artış, renk ve KOİ giderimi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 7: 0-7 gün, Aşama 8: 8-13 gün, Aşama 9: 14-20 gün, Aşama 10: 21-25 gün, Aşama 11: 26-31 gün, Aşama 12: 32-36 gün)

4.2.3.YAÇYR reaktörde glikoz ve alkalinite konsantrasyonundaki değişimin Reaktif Black 5 boyasının giderimi üzerine etkisi

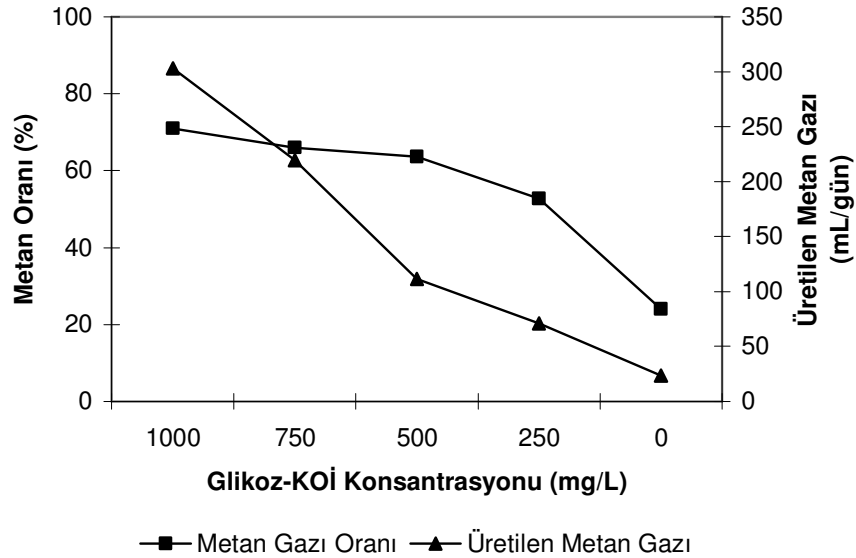
HBS'nin ve boya konsantrasyonundaki artışın renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi araştırıldıktan sonra, YAÇYR reaktöre, aşama 13'de boya yüklemesi olmadan 3000 mg/L glikoz, 5000 mg/L NaHCO₃ ve mineral ortam ile besleme yapılmıştır. 9 günlük bu başlangıç aşamasında %51 KOİ giderimi sağlanmıştır. Daha sonraki aşamalarda glikoz konsantrasyonu 1000 mg/L ile 0 mg/L arasında değiştirilmiş ve ortama 150 mg/L RB 5 boyası ilave edilmiştir. Glikoz konsantrasyonundaki bu değişimin renk ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.2.21'de gösterilmiştir. 250 ile 1000 mg/L arasında değişen glikoz konsantrasyonlarında sırası %98,2 ile %99,7 arasında değişen renk giderim verimi elde edilmiştir. Glikoz ilavesinin olmadığı şartlarda bile, %97,4 renk giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçlardan, anaerobik şartlar altında renk

giderimi süresince azo bağların kırılması için gerekli olan elektronların glikoz konsantrasyonuna bağlı olmadığı anlaşılmıştır. Manu ve Chaudhari (2002), boya ve giderim ürünlerinin metan üreten mikroorganizmalar tarafından karbon kaynağı olarak kullanıldığını rapor etmişlerdir. Glikoz konsantrasyonunun 1000 mg/L'den 250 mg/L'ye düşmesi ile KOİ giderimide %77,4'ten %66,1'e düşmüştür. Glikoz ilavesini olmadığı durumda ise, KOİ giderimi %26,4'e kadar düşmüştür. Anaerobik sistemlerde düşük substrat konsantrasyonu, metanojenlerin büyümelerini sınırlandırıcı faktörlerden biridir (Lun ve ark., 1995, Beydilli ve ark., 1998, Bras ve ark., 2001).



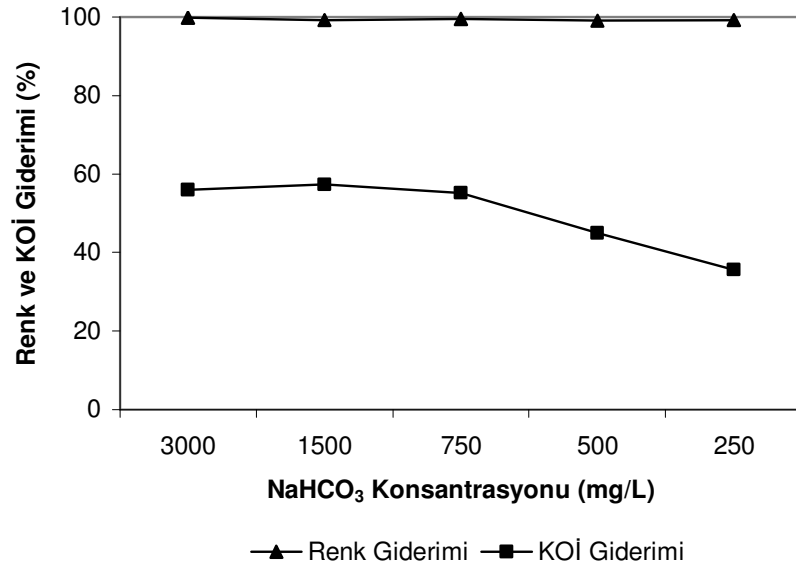
Şekil 4.2.21: Anaerobik reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında giriş glikoz konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.2.22'de görüldüğü gibi glikoz konsantrasyonunun 1000 mg/L'den 250 mg/L'ye düşmesi ile üretilen metan gazı miktarı 302,8 mL/gün'den 70,9 mL/gün'e düşmüştür. Substrat ilave edilmediği zaman ise 23,5 mL/gün metan gazı üretilmiştir. Glikoz konsantrasyonundaki bu düşüşe bağlı olarak metan oranı da %71'den %52,7'ye düşmüştür. Glikoz ilavesinin olmadığı durumda, oluşan metan oranı %24'tür.

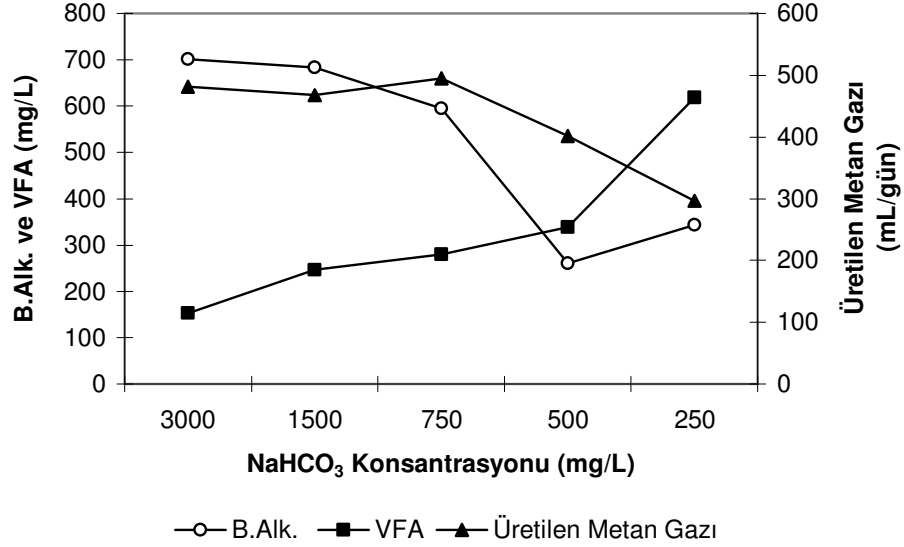


Şekil 4.2.22: Anaerobik reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında glikoz konsantrasyonunun üretilen biyogazdaki metan gazı oranı üzerine etkisi

Anaerobik reaktörde glikoz konsantrasyonundaki artışın renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi araştırıldıktan sonra, YAÇYR reaktöre, aşama 19'da boya ihtiva etmeyen sentetik atıksuya 3000 mg/L glikoz, 5000 mg/L NaHCO_3 ve mineral ortam ile besleme yapılmıştır. 5 günlük bu başlangıç aşamasında %57 KOİ giderimi sağlanmıştır. Daha sonraki aşamalarda ortama 150 mg/L RB 5 ilavesi yapılarak ve Şekil 4.2.23'de görüldüğü gibi bikarbonat alkalinitesinin konsantrasyonları değiştirilerek, renk, KOİ giderimi üzerine ve VFA üretimine olan etkisi incelenmiştir. Bütün NaHCO_3 konsantrasyonlarında elde edilen renk giderim verimi %99'dan fazladır. KOİ giderimi, NaHCO_3 konsantrasyonu 3000 mg/L ile 750 mg/L arasında iken fazla değişiklik göstermemiştir. Bu konsantrasyonlarda elde edilen KOİ giderimi sırası ile %55,9 ve %55,2'dir. NaHCO_3 konsantrasyonunun 500mg/L ile 250 mg/L arsında olduğu durumlarda ise KOİ giderimi sırası ile %44,9 ve %35,7'lere düşmüştür.

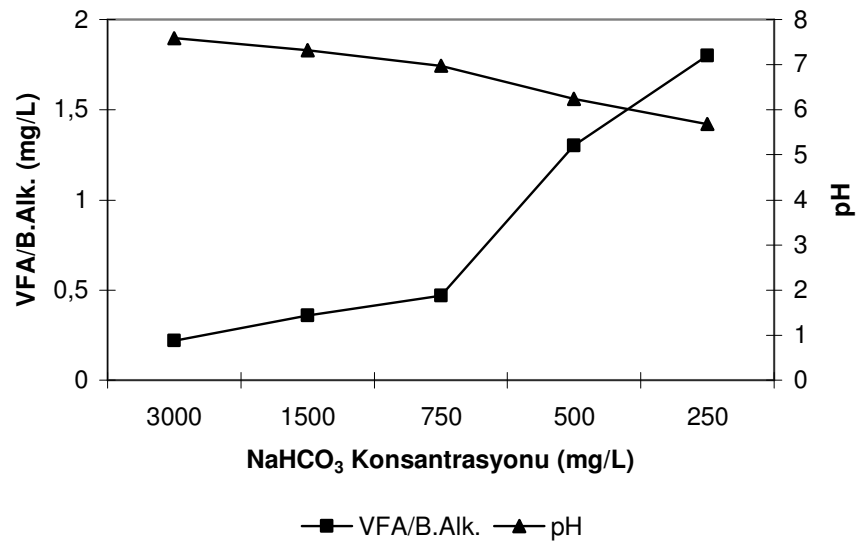


Şekil 4.2.23: Anaerobik reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında NaHCO₃ konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.2.24: Anaerobik reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında NaHCO₃ konsantrasyonunun B.Alk., VFA konsantrasyonuna ve üretilen metan gazı oranına etkisi

NaHCO_3 konsantrasyonunun 3000 mg/L'den 250 mg/L'ye düşürülmesi YAÇYR reaktörde oluşan VFA konsantrasyonu 153 mg/L'den 618 mg/L'ye yükselmiştir. Benzer şekilde, oluşan metan gazı miktarıda 495 mL/gün ile 297 mL/gün arasında değişim göstermiştir. NaHCO_3 konsantrasyonu 750 mg/L iken oluşan metan gazı miktarı 495 mL/gün olarak ölçülmüştür. NaHCO_3 konsantrasyonunun 250 mg/L'ye düştüğünde oluşan metan gazı miktarı ise 297 mL/gün tespit edilmiştir (Şekil 4.2.24).

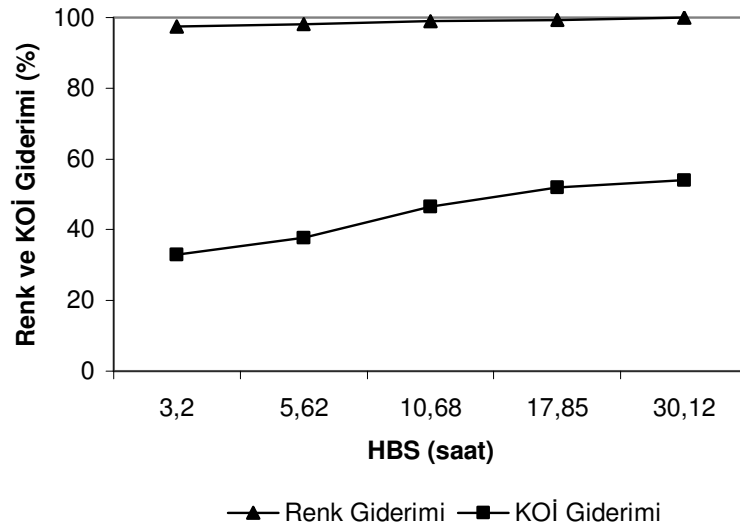


Şekil 4.2.25: Anaerobik reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında NaHCO_3 konsantrasyonunun VFA/B.Alk. oranına ve ortam pH değerine etkisi

VFA/B.Alk oranının 0,4 ten küçük olması reaktörün kararlı, 0,4-0,8 arasında olması az kararlı, 0,8 den büyük olması kararsız olduğunu göstermektedir (Behling ve ark., 1997). Şekil 4.2.25'de görüldüğü gibi NaHCO_3 konsantrasyonu 3000 mg/L ve 1500 mg/L iken YAÇYR reaktör kararlıdır. Bu konsantrasyonda VFA/B.Alk. oranı sırası ile 0,22 ve 0,36 elde edilmiştir. NaHCO_3 konsantrasyonu 750 mg/L olduğu durumda ise VFA/B.Alk. oranı 0,47'ye yükselmiştir ve YAÇYR reaktörü az kararlıdır. Fakat NaHCO_3 konsantrasyonu 500 mg/L ve 250 mg/L'a düştüğünde anaerobik sistem kararsız duruma geçmiştir, VFA/B.Alk. oranı 1,3 ve 1,8'e yükselmiştir. Bikarbonat alkalinite konsantrasyonunun 3000 mg/L'den 250 mg/L'ye düşmesi ile YAÇYR reaktörün pH'sı 7,59 'dan 5,68'e düşmüştür.

4.2.4.Reaktif Red 24 boyasının giderimi

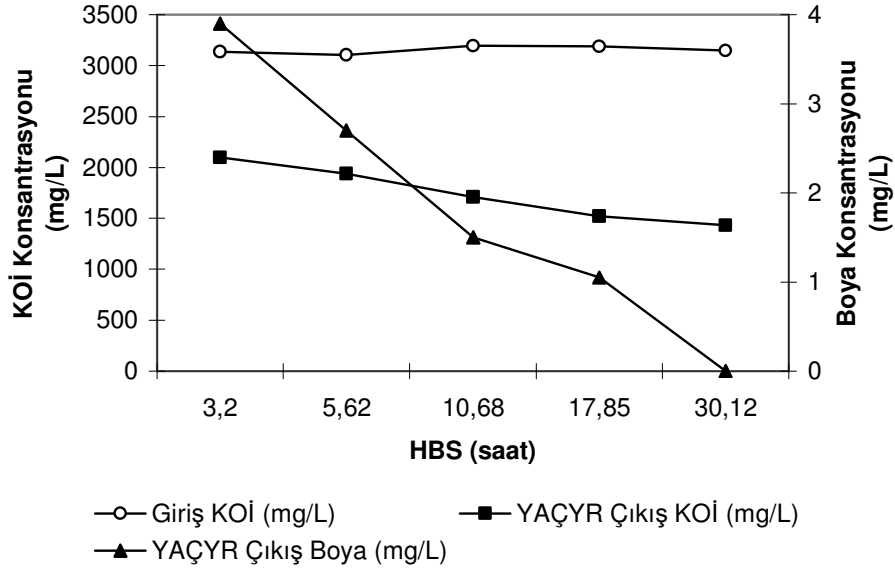
Ardışık YAÇYR-SKAR reaktörde RB 5 boyasının giderimi çalışmaları tamamlandıktan sonra, RR 24 ilavesi yapılmadan YAÇYR reaktör 17,85 saat HRT ile 12 günlük başlangıç aşamada besleme yapılmıştır. Başlangıç aşamada YAÇYR reaktör çıkışında 1478 mg/L kadar düşürülen KOİ konsantrasyonu SKAR reaktörden sonra 183 mg/L'ye kadar düşmüştür. KOİ giderim verimi, YAÇYR reaktörde %52 SKAR reaktörde %87,6 ve ardışık YAÇYR-SKAR reaktör sisteminde ise %94 giderim elde edilmiştir.



Şekil 4.2.26: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine HBS'nin etkisi

YAÇYR reaktörde HBS'nin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisini belirlemek için 30,12 ile 3,2 saat arasında değişen HBS'lerde 150 mg/L RR 24 boyası sisteme verilmiştir. Anaerobik kademedeki HBS'nin renk ve KOİ giderim verimine olan etkisi şekil 4.2.26'da gösterilmiştir. 30,12 saatlik HBS'de %100 renk ve %54 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. HBS'nin azalması ile birlikte KOİ giderimi azalmıştır, fakat renk giderimi fazla değişmemiştir. 10,68 ile 30,12 arasında olan HBS'lerde elde edilen renk giderim verimi %99'dan fazladır. 30,12 saatlik hidrolik

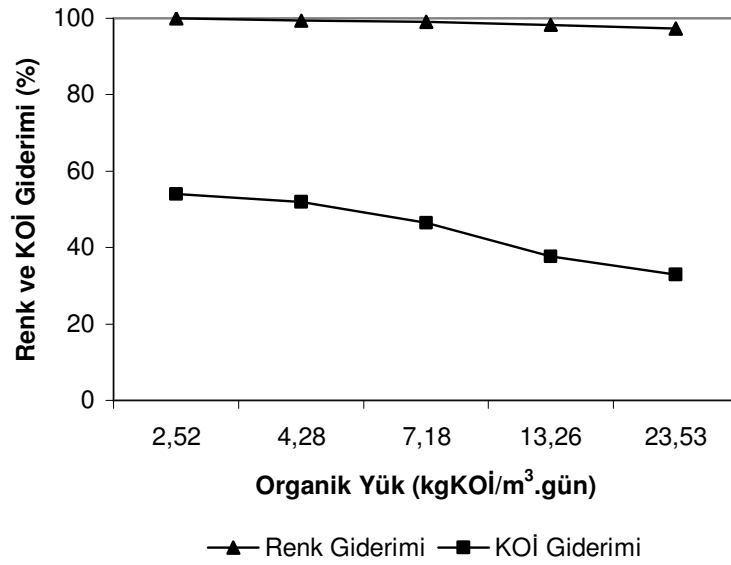
bekleme süresi 3,2 saate düşürülerek işletilen anaerobik sistemin renk giderim verimi %97,4 iken KOİ giderim verimi %33 olarak ölçülmüştür.



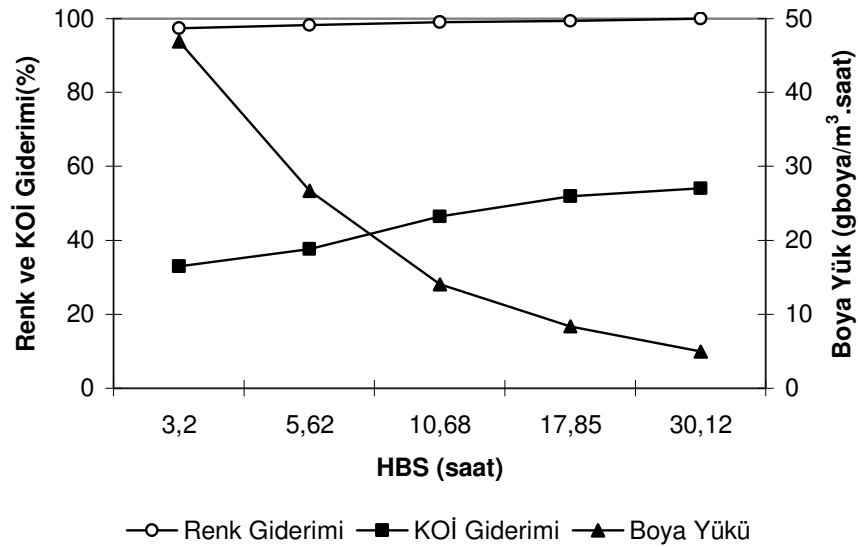
Şekil 4.2.27: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'ye karşı çıkış KOİ ve boya konsantrasyonları

30,12 saatlik HBS'de boya konsantrasyonu YAÇYR reaktörde tamamen giderilmiştir. HBS 3,2 saat iken çıkış boya konsantrasyonu 3,9 mg/L olarak tespit edilmiştir. 30,12 saat ile 3,2 saat arasında değişen HBS'lerde sırası ile 1434 mg/L ve 2095 mg/L KOİ çıkış konsantrasyonu elde edilmiştir (Şekil 4.2.27).

Şekil 4.2.28'de renk ve KOİ giderimi üzerine organik madde yükünün etkisi gösterilmektedir. Organik yüklemenin yüksek olduğu durumlarda düşük KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Diğer taraftan, organik yükün yüksek olduğu durumlarda bile %97,4 renk giderimi sağlanmıştır. 23,53 kgKOİ/m³.gün ile 2,52 kgKOİ/m³.gün arasında değişen organik yüklemelerde sırası ile %33 - %54 KOİ ve %97,4 - %100 renk giderimi elde edilmiştir.



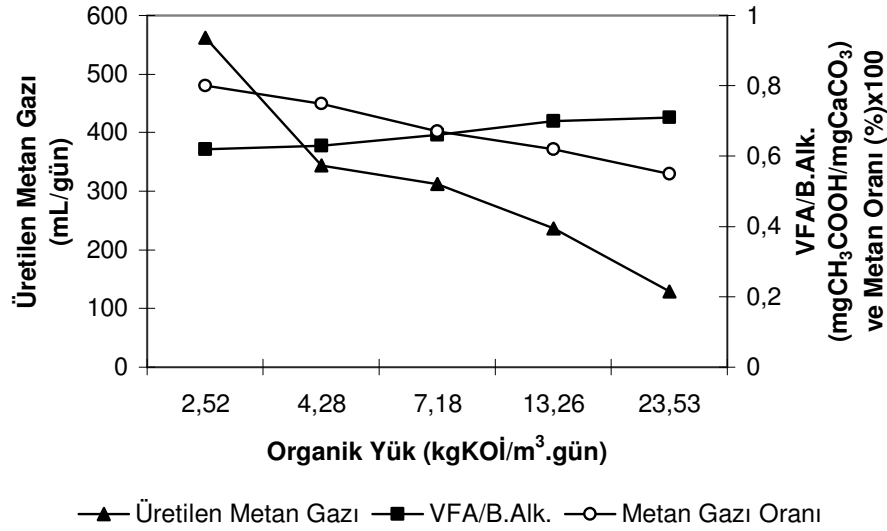
Şekil 4.2.28: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine organik yükün etkisi



Şekil 4.2.29: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'ye bağlı olarak boya yükündeki değişimin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi

HBS'deki değişime bağlı olarak anaerobik reaktöre yüklenen boya yük oranı da değişmektedir. HBS 30,12 saatten 3,2 saat'e azaldığında boya yüküde 4,98 gboya/m³.saat'ten 46,88 gboya/m³.saat'e yükselmiştir. Boya yükü KOİ giderimini

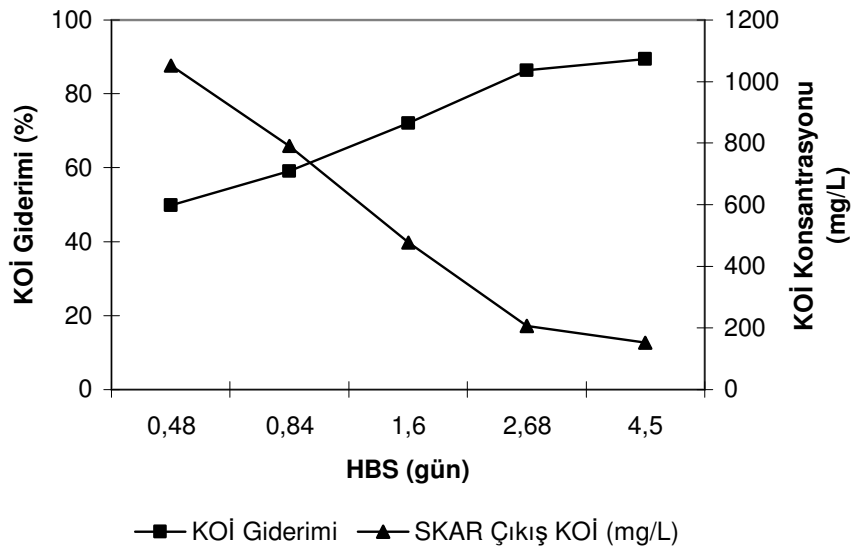
olumsuz yönde etkilemiştir. Şekil 4.2.29’da görüldüğü gibi boya yükünün 4,98 gboya/m³.saat’ten 46,88 gboya/m³.saat’e yükselmesi ile KOİ giderimi %54’dan %33’e düşmüştür. Boya yükündeki bu artışa bağlı olarak renk giderim verimi de %100 ile %97,4 arasında değişmiştir.



Şekil 4.2.30: Sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında organik yükün YAÇYR reaktörde üretilen gaz miktarına, metan yüzdesine ve VFA/B.Alk. oranına etkisi

Organik madde yüklemesinin artması ile oluşan biyogazdaki metan yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.2.30’da organik yüklemeye karşı % metan, VFA/B.Alk’te oranı ve üretilen metan gazı miktarı gösterilmektedir. Organik madde yükü 2,52 kgKOİ/m³.gün’den 23,53 kgKOİ/m³.gün’e artması ile üretilen metan yüzdesi %80 ile %55 arasında değişim göstermiştir. Organik yük 7,18 kgKOİ/m³.gün iken üretilen gazın %67’si metan gazı olarak ölçülmüştür. Metan yüzdesi %80, %67 ve %55 arasında değişir iken üretilen metan miktarı ise sırası ile 562,5, 344,3 ve 128,8 mL/gün olarak tespit edilmiştir. Organik yüklemedeki artışa bağlı olarak anaerobik ortamda artış gösteren uçucu yağ asitleri, metan bakterileri tarafından tamamen metana dönüştürülmemektedir. Yu ve ark., (2002) tek fazlı anaerobik reaktörlerin hacimce %40-60 oranında metan içeriğine sahip biyogaz üretebildiğini, bu oranın üretilen biyogazın yakıt olarak kullanımı için yeterli olduğunu bildirmişlerdir.

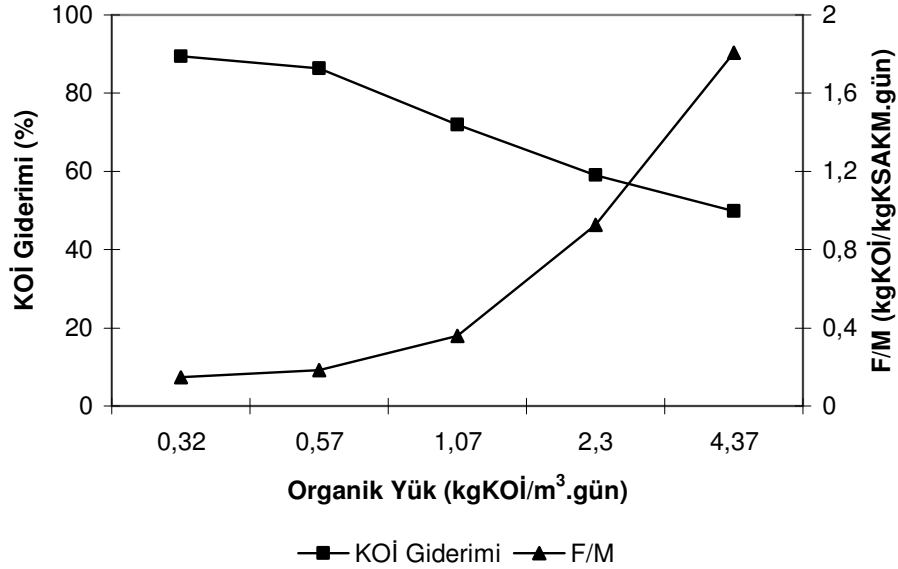
Organik yük $2,52 \text{ kgKOİ/m}^3.\text{gün}$ 'den $23,53 \text{ kgKOİ/m}^3.\text{gün}$ 'e artması ile VFA/B.Alk. oranı 0,62'den 0,71'e yükselmiştir. Anaerobik reaktörde VFA/B.Alk oranının artması reaktörde asit üreten bakterilerin daha aktif hale geldiğini göstermektedir. VFA/B.Alk oranının 0,4 ten küçük olması reaktörün kararlı, 0,4-0,8 arasında olması az kararlı, 0,8 den büyük olması kararsız olduğunu göstermektedir (Behling ve ark., 1997). Artan boya ve organik madde yüklemesi ile beraber ortamda oluşan uçucu yağ asitleri anaerobik reaktörde VFA/B.Alk. oranın artmasına ve reaktörün az kararlı olmasına neden olmuştur. Reaktörde asidojenik şartların oluşması KOİ giderimine olumsuz etki yapmasına rağmen renk giderimine bir etki yapmamaktadır. Ayrıca, yapılan bir çalışmada asit üreten bakterilerin renk giderimine katkısı olduğu tespit edilmiştir (Chinwetkitvanich ve ark., 2000).



Şekil 4.2.31: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'nin artışı ile KOİ giderimi ve reaktör çıkış KOİ konsantrasyonlarındaki değişim

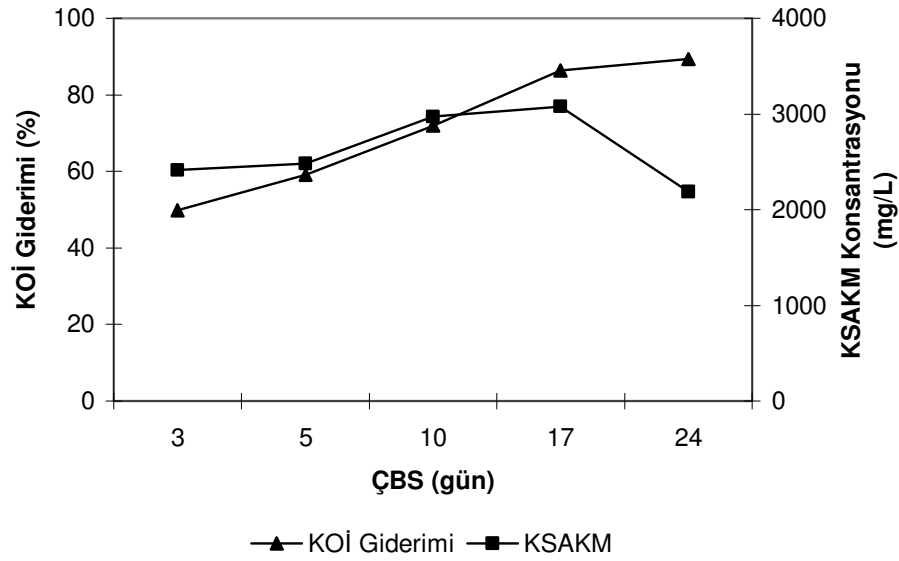
Aerobik kademe olan SKAR reaktördeki HBS'nin KOİ giderim verimine olan etkisi Şekil 4.2.31'de verilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi %89,4 ile 4,5 günlük HBS'de elde edilmiştir. HBS'nin azalması ile birlikte KOİ giderimi veriminde de azalmalar olduğu tespit edilmiştir. 2,68 ile 4,5 günlük HBS'lerde elde edilen KOİ giderim verimi sırası ile %86,4 ve %89,4'dür. SKAR reaktörün hidrolik bekleme süresi 4,5 günden 0,48 güne düşürüldüğünde KOİ giderim verimi %49,8

olarak ölçülmüştür. 4,5 günlük HBS’de KOİ konsantrasyonu SKAR reaktör çıkışında 152 mg/L’ye kadar düşürülmüştür. HBS 0,48 gün iken çıkış boya konsantrasyonu 1052 mg/L olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.2.32: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında organik yükün F/M oranına ve KOİ giderimi üzerine etkisi

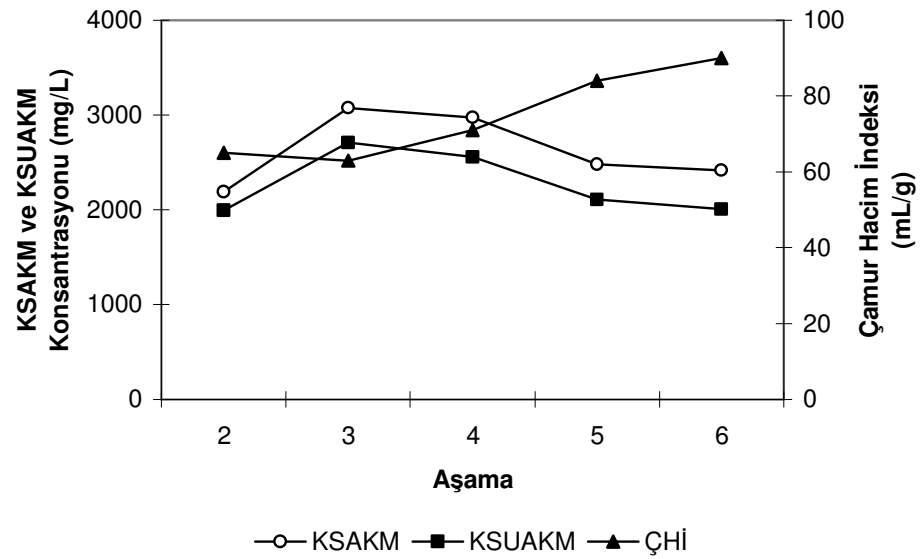
Aerobik reaktörde KOİ giderimi üzerine organik madde yükünün ve F/M oranının etkisi Şekil 4.2.32’de gösterilmiştir. F/M oranı 0,358 kg KOİ/ kg KSAKM.gün den büyük olduğu zaman KOİ giderimi %72’den düşüktür. F/M oranı 0,146 ile 0,184 kg KOİ / kg KSAKM.gün olduğu periyotlarda KOİ giderimi sırası ile %89,4 ve %86,4 olduğu bulunmuştur. F/M oranı 0,925-1,807 kg KOİ / kg KSAKM.gün arasında olduğunda KOİ giderim verimi sırası ile %59,1 ve %49,8’e düştüğü görülmüştür. Benzer şekilde yüksek organik yüklemelerde düşük KOİ giderimi elde edilmiştir. Organik yük 0,32, 1,07 ve 4,37 kg KOİ/m³.gün olduğu zaman elde edilen KOİ giderimi sırası ile %89,4 , %72 ve %49,8’dir.



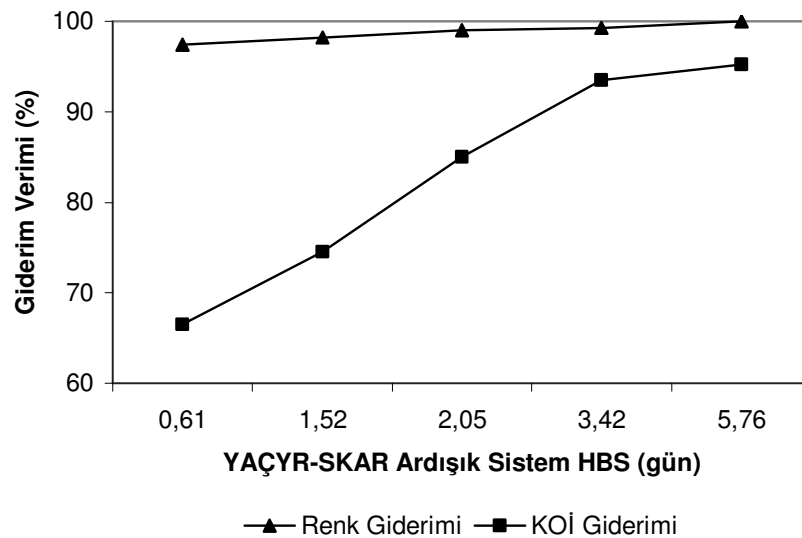
Şekil 4.2.33: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında çamur yaşı (ÇBS) ve karışık sıvıda askıda madde (KSAKM) konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi

KOİ giderim verimi 3 ve 5 günlük çamur yaşlarında sırası ile %49,8 ve %59,1 arasında değişmiştir. Çamur yaşının 10 günden 17 güne çıkarılması ile KOİ giderim verimi %72'den %86,4'e yükselmiştir. 24 günlük çamur yaşında ise %89,4 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Çamur yaşının 17 gün'den 24 gün'e yükselmesi ile aerobik reaktördeki KOİ giderim veriminde fazla değişiklik olmamıştır. Optimum çamur yaşı 17 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2.33). Benzer şekilde yapılan çalışmalarda (Lourenço ve ark., 2000; Psukmhun ve Vinitnantharat 2003) 12 ve 15 günlük çamur yaşlarında yüksek KOİ giderim verimleri elde etmişlerdir.

Şekil 4.2.34'de deneysel periyotlarda elde edilen KSAKM, KSUAKM konsantrasyonu ve ÇHİ değişimi görülmektedir. Deneysel aşamaya göre KSAKM konsantrasyonu 3076 ile 2189 mg/L arasında, KSUAKM konsantrasyonu ise 1992 ile 2706 mg/L arasında değişim göstermektedir. KSUAKM ile KSAKM arasındaki oran 0,91 ile 0,83 arasında bulunmuştur. Çamur hacim indeksi (ÇHİ) 63 mL/g ile 90 mL/g arasında değişmektedir. Ong ve ark., (2005) ÇHİ 45 mL/g ile 110 mL/g arasında olduğunda aerobik reaktör ortamı için uygun şartlar olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.2.34: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına karşı karışık sıvıda askıda katı madde (KSAKM) ve karışık sıvıda uçucu askıda katı madde (KSUAKM) konsantrasyonu ile çamur hacim indeksi (ÇHİ) değişimi (DeneySEL çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 2: 13-27 gün, Aşama 3: 26-35 gün, Aşama 4: 36-41 gün, Aşama 5: 42-46 gün, Aşama 6: 47-50 gün)

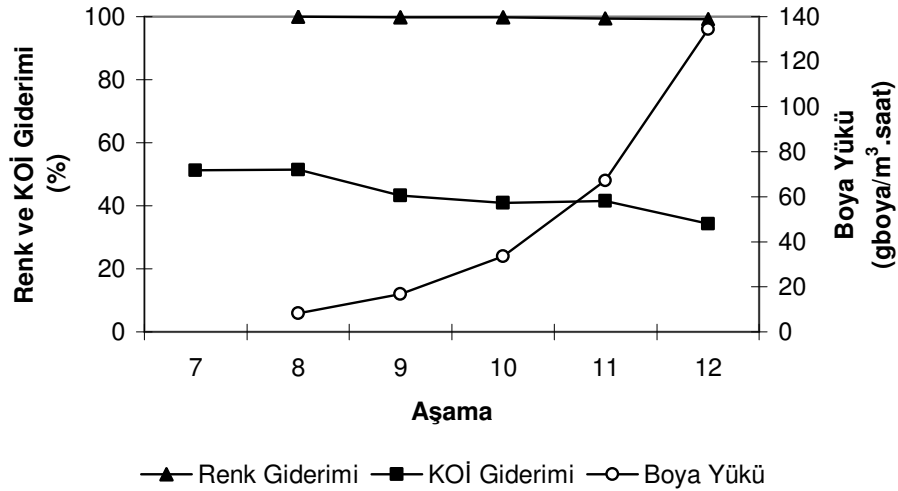


Şekil 4.2.35: Sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında anaerobik-aerobik ardışık sistem HBS'nin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi

Ardışık YAÇYR-SKAR reaktör sistemde 5,76 günlük HBS’de toplam %100 renk giderimi ve %95,2 KOİ giderimi elde edilmiştir. 1,52 günlük HBS’de elde edilen renk giderimi %98,2 iken KOİ giderimi %74,5’lere düşmüştür. Toplam sistemin HBS’si 0,61 güne düşürüldüğünde renk ve KOİ giderimi sırası ile %97,4 ve %66,5 olarak ölçülmüştür. Ardışık sistemin için, %99,3 renk ve %93,5 KOİ gideriminin elde edildiği 3,42 günlük hidrolik bekleme süresi optimum HBS olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2.35).

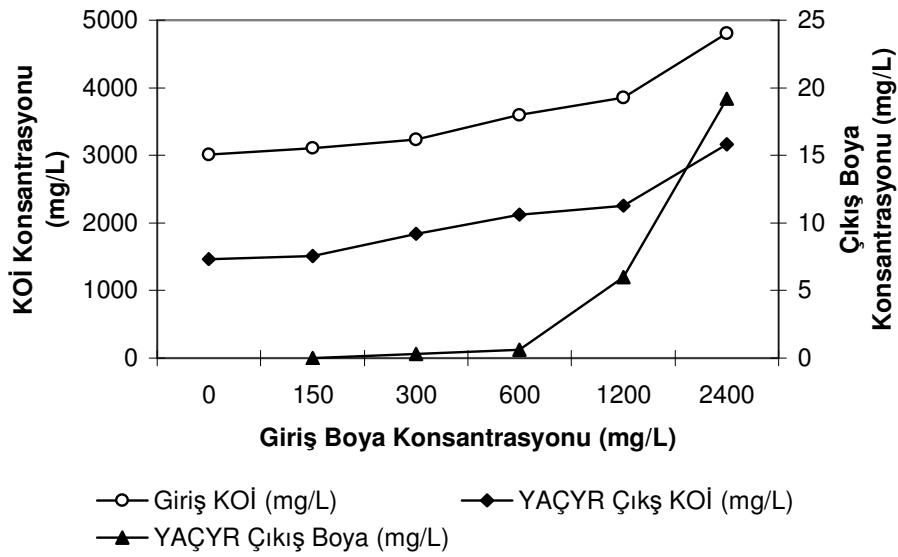
4.2.5.Boya konsantrasyonundaki değişimin Reaktif Red 24 boyasının giderimi üzerine etkisi

RR 24 boyasının giderimi için uygun HBS 17,85 saat olarak tespit edildikten sonra boya konsantrasyonundaki değişiminin etkisi çalışılmıştır. Aşama 7’de ortama RR 24 ilave edilmeden mineral ortam ile besleme yapılarak mikroorganizmaların aktif hale gelmesi sağlanmıştır. Daha sonraki aşamalarda boya konsantrasyonu 150 mg/L ile 2400 mg/L arasında değiştirilerek renk ve KOİ giderimi üzerine olan etkisi araştırılmıştır.



Şekil 4.2.36: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına bağlı olarak boya yükündeki değişimin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 7: 0-9 gün, Aşama 8: 10-18 gün, Aşama 9: 19-26 gün, Aşama 10: 27-35 gün, Aşama 11: 36-43 gün, Aşama 12: 44-51 gün)

Boya yükündeki artışa rağmen renk giderimi %99'dan fazla olmuştur. Boya yükünün 8,4'ten 134,4 gboya/m³.saat'a (aşama 8 ve 12) yükselmesi ile renk giderim verimi %100'den %99,2'ye düşmüştür. Boya yükünün 8,4 ve 16,8 gboya/m³.saat olduğu aşama 8 ve 9'daki KOİ giderimi, %51,5 ve %43,2 olarak bulunmuştur. Boya yük oranının 134,4 gboya/m³.saat'a yükselmesi ile KOİ giderimide %34,3'e düşmüştür (Şekil 4.2.36).

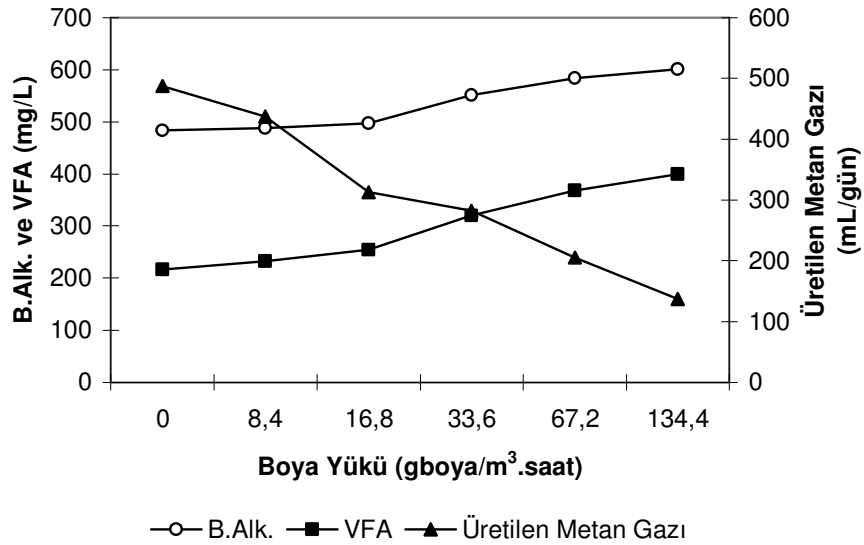


Şekil 4.2.37: Boya konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında YAÇYR reaktörde giriş KOİ, çıkış KOİ ve boya konsantrasyonlarındaki değişim

Boya konsantrasyonundaki değişime bağlı olarak, YAÇYR reaktör girişindeki KOİ konsantrasyonu değişiklik göstermektedir. Şekil 4.2.37'de görüldüğü gibi, boya konsantrasyonunun 0 mg/L'den 2400 mg/L'ye yükselmesi ile YAÇYR giriş KOİ konsantrasyonunda 3015 mg/L'den 4806 mg/L'ye yükselmiştir. Anaerobik reaktördeki boya konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ konsantrasyonundaki bu artış mikroorganizmaların KOİ giderimini olumsuz etkilemiştir. Bunun sonucu olarak, YAÇYR reaktör çıkış KOİ konsantrasyonu 1469 mg/L'den 3159 mg/L'ye yükselmiştir. Boya konsantrasyonu 2400 mg/L iken çıkış boya konsantrasyonu 19,2 mg/L olarak ölçülmüştür. Anaerobik reaktörde giriş boya konsantrasyonu 300 mg/L olduğunda ise YAÇYR reaktör çıkış boya konsantrasyonu 0,3 mg/L'ye kadar

düşmüştür. 150 mg/L RB 5 boyası sisteme verildiğinde anaerobik mikroorganizmalar tarafından boyanın tamamı giderilmiştir.

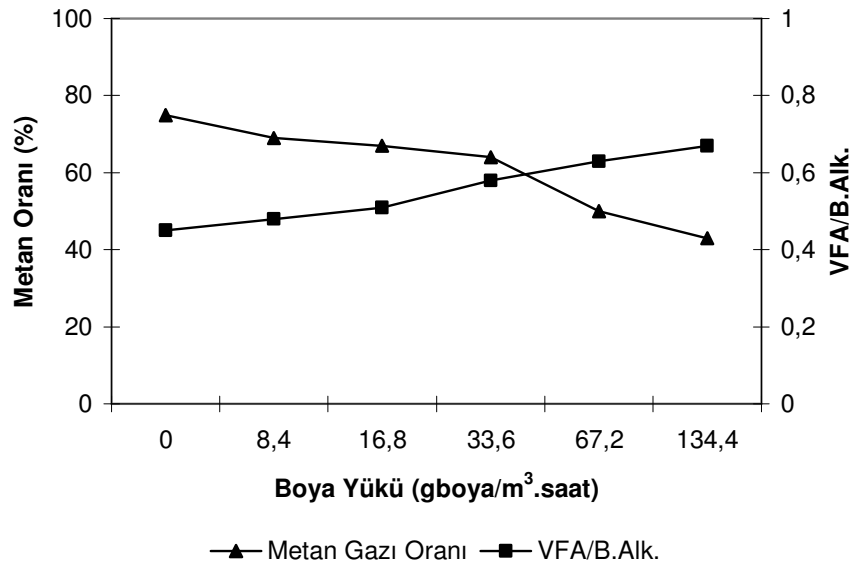
YAÇYR reaktörde boya yükündeki artışın, VFA , B.Alk. ve metan gazı üretimine olan etkisi Şekil 4.2.38’de gösterilmiştir. RR 24 boya yükünün artmasının, alkalinite giderimi üzerine etkisi olmamıştır. YAÇYR reaktör çıkış alkalinite 483 mg/L ile 601 mg/L arasında ölçülmüştür. Boya yükünün artması ile ortamdaki uçucu yağ asitleri (VFA) artış göstermiştir. Boya yükünün 8,4 gboya/m³.saat’ten 134,4 gboya/m³.saat’e yükselmesi ile birlikte ortamda biriken VFA konsantrasyonu da 233 mg/L’den 400 mg/L’ye yükselmiştir. Boya yüklemesinin yapılmadığı durumda ise VFA konsantrasyonu 217 mg/L olarak hesaplanmıştır. Boya yük oranındaki artışa bağlı olarak üretilen metan gazı miktarı azalmıştır. Boya yük oranının 8,4 gboya/m³.saat’ten 134,4 gboya/m³.saat’e yükselmesi ile üretilen metan gazı 437,5 mL/gün’den 137,5 mL/gün’e düşmüştür.



Şekil 4.2.38: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında boya yükündeki artışa bağlı olarak üretilen gaz miktarı, B.Alk. ve VFA’daki değişim

Boya yükündeki artışa bağlı olarak ortamda biriken VFA’nın artış göstermesinden dolayı VFA/B.Alk. oranı da artış göstermektedir. VFA/B.Alk. oranı boya yük oranının 8,4 gboya/m³.saat’ten 134,4 gboya/m³.saat’e artması ile 0,45’den 0,67’ye arttığı görülmüştür. VFA/B.Alk oranının 0,4 ten küçük olması reaktörün

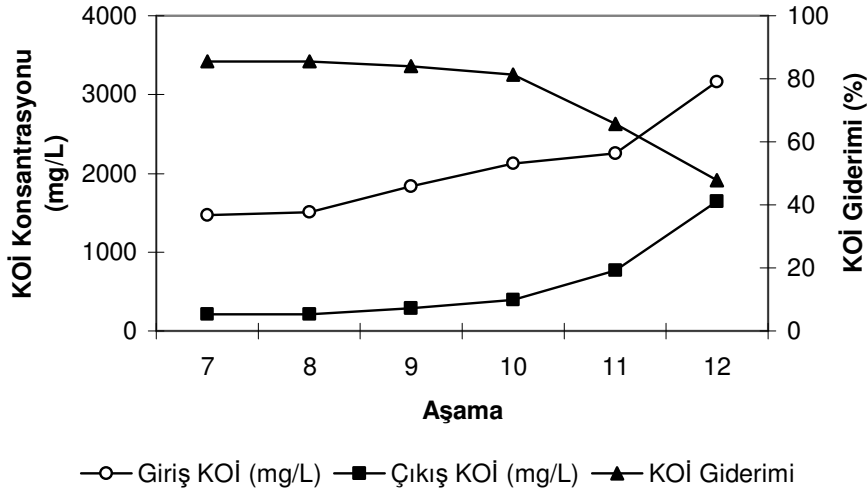
kararlı, 0,4-0,8 arasında olması az kararlı, 0,8 den büyük olması kararsız olduğunu göstermektedir (Behling ve ark., 1997). Elde edilen VFA/B.Alk. oranı YAÇYR reaktörün ortamının az kararlı olduğunu göstermektedir. Üretilen biyogazdaki metan gazı oranı %75 ile %43 arasında değişim göstermiştir. Boya yükü 8,4 gboya/m³.saat ve 67,2 gboya/m³.saat iken üretilen metan gazı oranı ile %71 ve %50 olarak hesap edilmiştir. Fakat boya yükü 134,4 gboya/m³.saat olduğunda ise üretilen biyogazdaki metan gazı oranı %43'e düşmüştür (Şekil 4.2.39) . Boya yükü arttıkça metan üreten bakteriler üzerinde toksik etkiye neden olduğu düşünülmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, boya konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak anaerobik reaktörün performansı etkilenmiştir. Boya yük oranı arttıkça ortamda VFA oranı artmış, KOİ giderimi azalmıştır, metan üreten bakteriler olumsuz etkilenmesinden dolayı üretilen gaz miktarı ve metan oranı azalmıştır.



Şekil 4.2.39: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında boya yük miktarındaki artışa bağlı olarak üretilen biyogazdaki metan gazı oranı ve VFA/B.Alk. değişimi

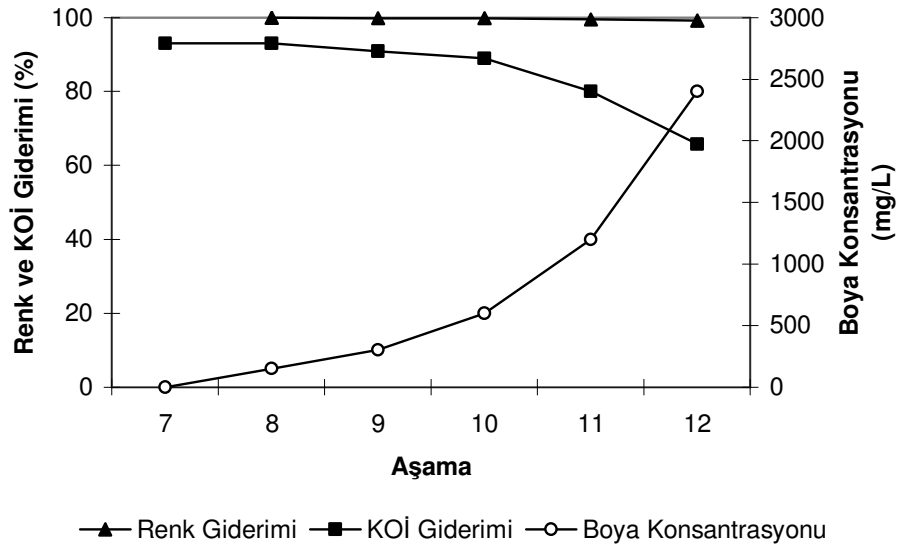
Şekil 4.2.40'da YAÇYR reaktörün çıkışında elde edilen boya ve KOİ giderime bağlı olarak, aerobik rektör girişindeki KOİ konsantrasyonu değişimi gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi SKAR reaktördeki giriş KOİ konsantrasyonu artış göstermektedir. YAÇYR reaktöre boya girişinin olmadığı

aşama 7’de SKAR reaktörün giriş KOİ konsantrasyonu 1469 mg/L iken anaerobik reaktör boya girişinin 150mg/L olduğu aşama 8’de ise aerobik reaktörün giriş KOİ konsantrasyonu 1508 mg/L olarak ölçülmüştür. YAÇYR reaktörün boya girişi 2400 mg/L olan aşama 12’de ise SKAR reaktör girişindeki KOİ konsantrasyonu 3159 mg/L tespit edilmiştir. SKAR reaktördeki KOİ birikimine, muhtemelen anaerobik reaktör içinde yüksek boya konsantrasyonlarına bağlı olarak azo bağların kırılması sonucu oluşan ürünler veya yüksek konsantrasyondaki aromatik aminlerin anaerobik şartlar altında giderilememesine bağlıdır (Carliell ve ark., 1995; Yoo 2002). SKAR reaktörün giriş KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak aerobik mikroorganizmaların KOİ giderimi azalmıştır. KOİ giderimi, giriş KOİ konsantrasyonun en düşük olduğu aşama 7’de %85,6 iken giriş KOİ konsantrasyonun en yüksek olduğu aşama 12’de ise %47,9 ölçülmüştür. SKAR reaktörün çıkışında elde edilen en düşük KOİ konsantrasyonu 211 mg/L ile boya yüklemesinin olmadığı aşama 7’de elde edilmiştir. 150 mg/L RR 24 yüklemesinin olduğu aşam 8’de elde edilen çıkış KOİ konsantrasyonu 217 mg/L olarak ölçülmüştür. Aşama 12’deki çıkış konsantrasyonu ise 1644 mg/L olarak tespit edilmiştir. Tan ve ark., (2000) belirttiği gibi, boya konsantrasyonlarındaki artışa bağlı olarak aerobik reaktörde aromatik aminler giderilememekte veya KOİ giderimi yavaş olmaktadır.



Şekil 4.2.40: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına bağlı olarak giriş, çıkış KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderimi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 7: 0-9 gün, Aşama 8: 10-18 gün, Aşama 9: 19-26 gün, Aşama 10: 27-35 gün, Aşama 11: 36-43 gün, Aşama 12: 44-51 gün)

Ardışık anaerobik-aerobik sistemde düşük boya konsantrasyonunda (150 mg/L) %93 KOİ giderimi elde edilmiştir. Aşama 8'deki düşük boya konsantrasyonunda ardışık sistemde %100 boya giderimi elde edilmiştir. Boya konsantrasyonunun 150 mg/L'dan 2400 mg/L'ye yükselmesi ile ardışık YAÇYR-SKAR sistemdeki renk ve KOİ giderimi sırası ile %99,2 ve %65,8'e düşmüştür. Bu sonuçlar gösteriyor ki, toplam anaerobik-aerobik sistemde 2400mg/L boya konsantrasyonunun gideriminde, glikoz ile boyadan kaynaklan KOİ önemlidir. Çünkü 2400 mg/L RR 24 boyası 1894 mg/L KOİ'ye eşdeğerdir. Boya konsantrasyonunun 600mg/L olduğu aşama 11'de renk giderimi %99,5 ve KOİ giderimi ise %80 ölçülmüştür. Fakat boya konsantrasyonunun 2400 mg/L'ye artması ile birlikte renk ve KOİ giderimi sırası ile %99,2 ve %65,8'e düşmüştür. Mikroorganizmalar üzerine 1200 mg/L'den sonraki boya konsantrasyonları toksik etki yapmaya başladığı düşünülmektedir (Şekil 4.2.41).

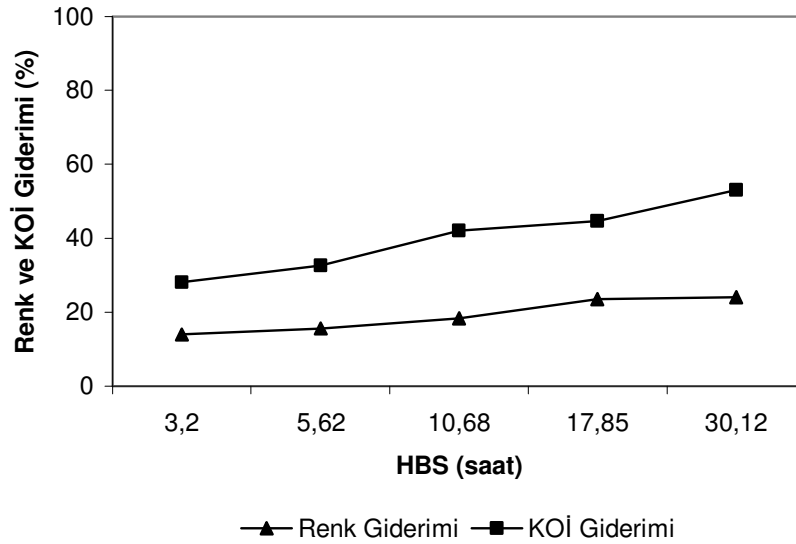


Şekil 4.2.41: Anaerobik-aerobik ardışık sistemde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına bağlı olarak başlangıç boya konsantrasyonundaki artış, renk ve KOİ giderimi (Deneysel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 7: 0-9 gün, Aşama 8: 10-18 gün, Aşama 9: 19-26 gün, Aşama 10: 27-35 gün, Aşama 11: 36-43 gün, Aşama 12: 44-51 gün)

4.2.6.Reaktif Blue 49 boyasının giderimi

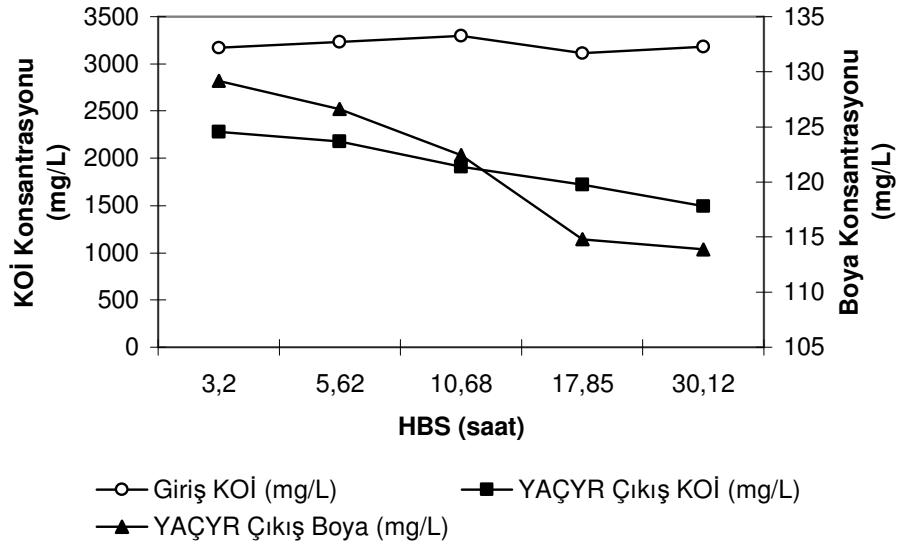
Ardışık YAÇYR-SKAR reaktörde RR 24 boyasının giderimi çalışmaları tamamlandıktan sonra, RB 49 ilavesi yapılmadan YAÇYR reaktör 17,85 saat HRT ile 7 günlük başlangıç aşamada besleme yapılmıştır. Başlangıç aşamada YAÇYR reaktör çıkışında 1512 mg/L kadar düşürülen KOİ konsantrasyonu SKAR reaktör ile 219 mg/L'ye kadar düşürülmüştür. KOİ giderim verimi, YAÇYR reaktörde %51 SKAR reaktörde %85,5 ve ardışık YAÇYR-SKAR reaktör sisteminde ise %92,9 elde edilmiştir.

YAÇYR reaktörde HBS'nin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisini belirlemek için 30,12 ile 3,2 saat arasında değişen HBS'lerde 150 mg/L RB 49 boyası sisteme verilmiştir. Anaerobik kademedeki HBS'nin renk ve KOİ giderim verimine olan etkisi Şekil 4.2.42'de gösterilmiştir. 30,12 saatlik HBS'de %24,1 renk ve %53,1 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. HBS'nin azalması ile birlikte KOİ giderimi azalmıştır, fakat renk giderimi fazla değişmemiştir. 3,2 ile 30,12 arasında olan HBS'lerde elde edilen renk giderim verimi %14 ile %24 arasında değişmektedir. 30,12 saatlik hidrolik bekleme süresi 3,2 saate düşürülerek işletilen anaerobik sistemin KOİ giderim verimi %53,1'den %28,1'e düşmüştür.

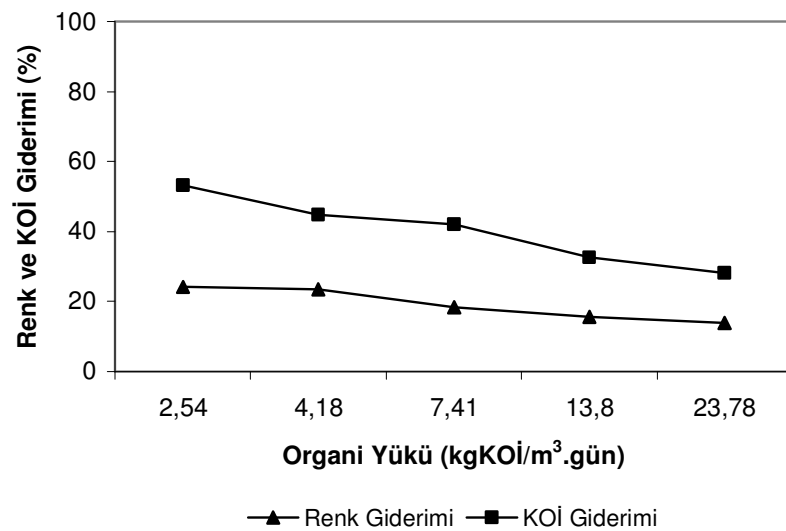


Şekil 4.2.42: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine HBS'nin etkisi

30,12 saat ile 3,2 saat arasında değişen HBS'lerde sırası ile 113,9 mg/L -129,2 mg/L boya ve 1434 mg/L - 2095 mg/L KOİ çıkış konsantrasyonu elde edilmiştir (Şekil 4.2.43).



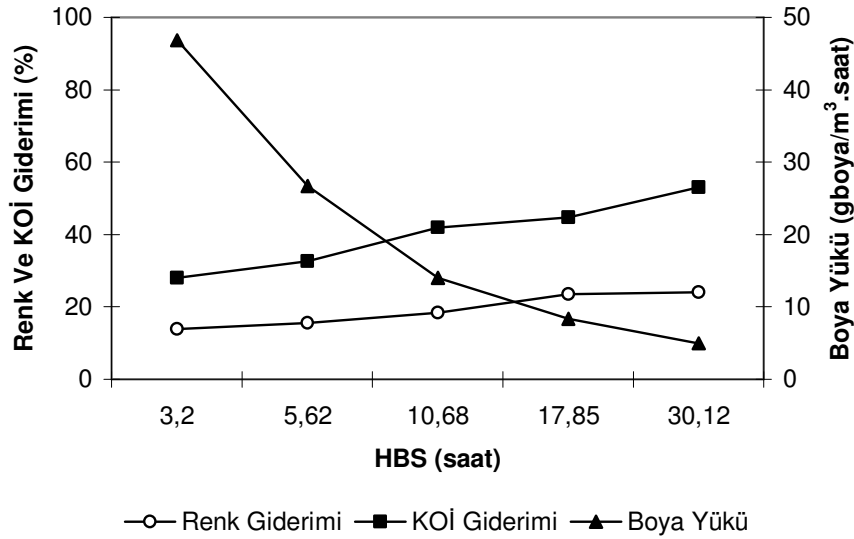
Şekil 4.2.43: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'ye karşı çıkış KOİ ve boya konsantrasyonları



Şekil 4.2.44: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında renk ve KOİ giderimi üzerine organik yükün etkisi

Şekil 4.2.44’de renk ve KOİ giderimi üzerine organik yükün etkisi gösterilmektedir. Organik kirlilik yükünün yüksek olduğu durumlarda düşük KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Diğer taraftan, organik yük değişiminin renk giderimine etkisi olmamıştır. 23,78 kgKOİ/m³.gün ile 2,54 kgKOİ/m³.gün arasında değişen organik yüklemelerde sırası ile %28,1 - %53,1 KOİ ve %13,9 - %24,1 renk giderimi elde edilmiştir.

HBS’deki değişime bağlı olarak anaerobik reaktöre yüklenen boya yüküde değişmektedir. HBS 30,12 saatten 3,2 saat’e azaldığında boya yükü de 4,98 gboya/m³.saat’ten 46,88 gboya/m³.saat’e yükselmiştir. Boya yükü KOİ giderimini olumsuz yönde etkilemiştir. Şekil 4.2.45’de görüldüğü gibi boya yükünün 4,98 gboya/m³.saat’ten 46,88 gboya/m³.saat’e yükselmesi ile KOİ giderimi %53,1’den %28,1’e düşmüştür. Boya yükündeki artışa bağlı olarak elde edilen renk giderim verimi %24,1 ile %13,9 arasında değişmiştir.

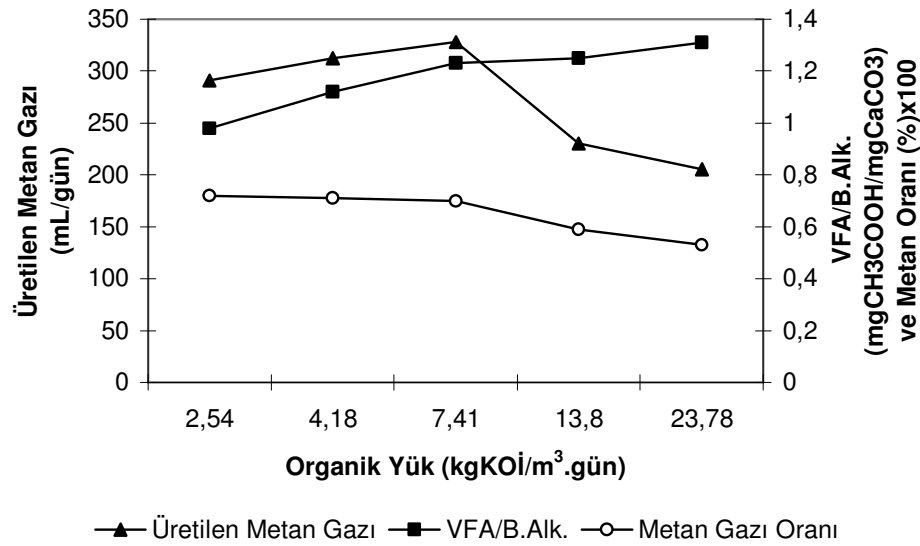


Şekil 4.2.45: YAÇYR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS’ye bağlı olarak boya yükündeki değişimin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi

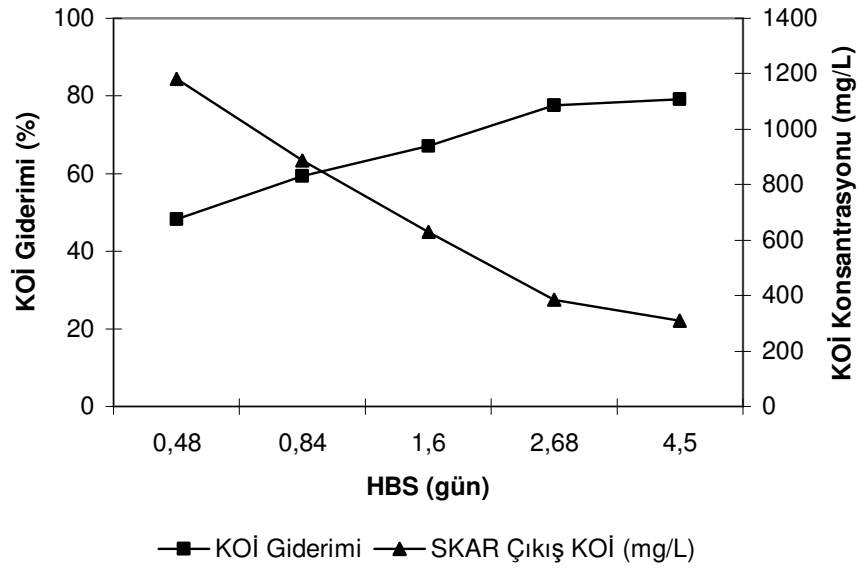
Organik madde yüklemesinin artması ile oluşan biyogazdaki metan yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.2.46’da organik yüklemeye karşı % metan, VFA/B.Alk’t e oranı ve üretilen metan gazı miktarı gösterilmektedir. Organik madde yükü 2,54 kgKOİ/m³.gün’den 23,78 kgKOİ/m³.gün’e artması ile üretilen metan

yüzdesi %72 ile %53 arasında değişim göstermiştir. Organik yük $7,41 \text{ kgKOİ/m}^3.\text{gün}$ iken üretilen gazın %70'i metan gazı olarak ölçülmüştür. Metan yüzdesi %72, %70 ve %53 arasında değişir iken üretilen metan miktarı ise sırası ile 290,8, 328,1 ve 205,3 mL/gün olarak tespit edilmiştir. Organik yüklemdeki artışa bağlı olarak anaerobik ortamda artış gösteren uçucu yağ asitleri, metan üreten bakteriler tarafından tamamen metana dönüştürülememektedir. Yu ve ark., (2002) tek fazlı anaerobik reaktörlerin hacimce %40-60 oranında metan içeriğine sahip biyogaz üretebildiğini, bu oranın üretilen biyogazın yakıt olarak kullanımı için yeterli olduğunu bildirmişlerdir.

Organik yük $2,54 \text{ kgKOİ/m}^3.\text{gün}$ 'den $23,74 \text{ kgKOİ/m}^3.\text{gün}$ 'e artması ile VFA/B.Alk. oranı 0,98'den 1,31'e yükselmiştir. VFA/B.Alk oranının 0,4 ten küçük olması reaktörün kararlı, 0,4-0,8 arasında olması az kararlı, 0,8 den büyük olması kararsız olduğunu göstermektedir (Behling ve ark., 1997). Artan boya yüklemesi ve organik yükleme ile beraber ortamda oluşan uçucu yağ asitleri ve giderilemeyen RB 49 boyasından dolayı, VFA/B.Alk. oranı 0,8'den büyük ve anaerobik reaktör kararsız olmuştur.



Şekil 4.2.46: Sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında organik yükün YAÇYR reaktörde üretilen gaz miktarına, metan yüzdesine ve VFA/B.Alk. oranına etkisi

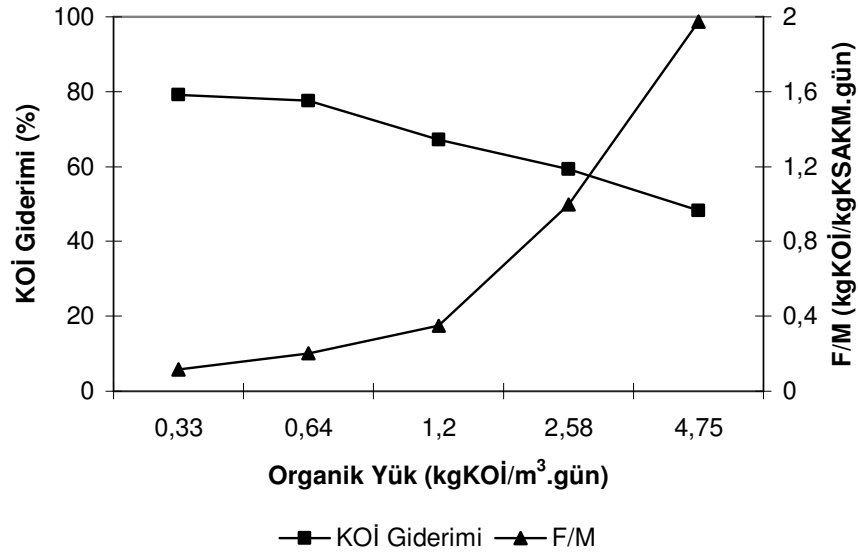


Şekil 4.2.47: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında HBS'nin artışı ile KOİ giderimi ve reaktör çıkış KOİ konsantrasyonlarındaki değişim

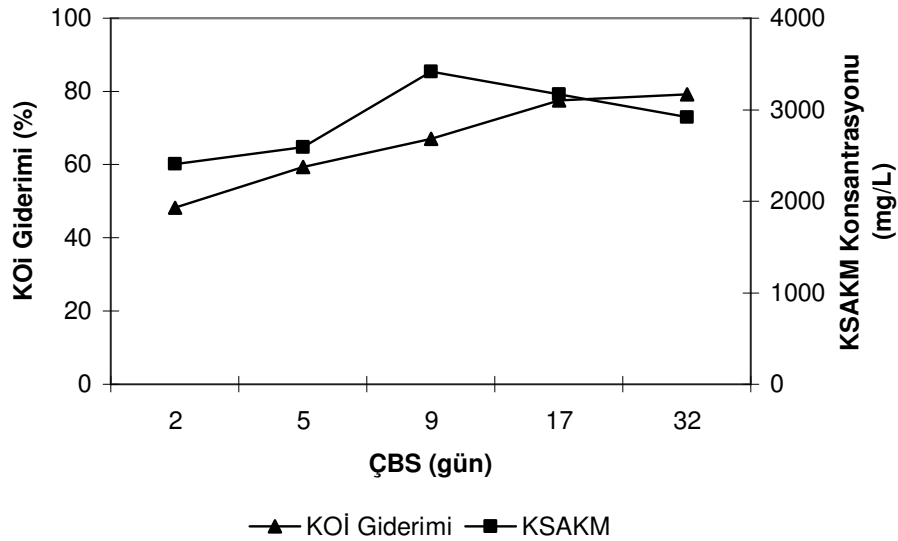
Aerobik kademe olan SKAR reaktördeki HBS'nin KOİ giderim verimine olan etkisi Şekil 4.2.47'de verilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi %79,2 ile 4,5 günlük HBS'de elde edilmiştir. HBS'nin azalması ile birlikte KOİ giderimi veriminde de azalmalar olduğu tespit edilmiştir. 2,68 ile 4,5 günlük HBS'lerde elde edilen KOİ giderim verimi sırası ile %77,6 ve %79,2'dir. SKAR reaktörün hidrolik bekleme süresi 4,5 günden 0,48 güne düşürüldüğünde KOİ giderim verimi %48,2 olarak ölçülmüştür. 4,5 günlük HBS'de KOİ konsantrasyonu SKAR reaktör çıkışında 310 mg/L'ye kadar düşürülmüştür. HBS 0,48 gün iken çıkış boya konsantrasyonu 1181 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Aerobik reaktörde KOİ giderimi üzerine organik yükün ve F/M oranının etkisi Şekil 4.2.48'de gösterilmiştir. F/M oranı 0,203 kg KOİ / kg KSAKM.gün den büyük olduğu zaman KOİ giderimi %77'den düşüktür. F/M oranı 0,114 ile 0,203 kg KOİ / kg KSAKM.gün olduğu periyotlarda KOİ giderimi sırası ile %79,2 ve %77,6 olduğu bulunmuştur. F/M oranı 0,350 - 1,973 kg KOİ / kg KSAKM.gün arasında olduğunda KOİ giderim verimi sırası ile %67,1 ve %48,2'ye düştüğü görülmüştür. Benzer şekilde yüksek organik yüklemelerde düşük KOİ giderimi elde edilmiştir. Organik

yük 0,33 - 1,2 ve 4,75 kg KOİ/m³.gün olduğu zaman elde edilen KOİ giderimi sırası ile %79,2 %67,1 ve %48,2'dir.

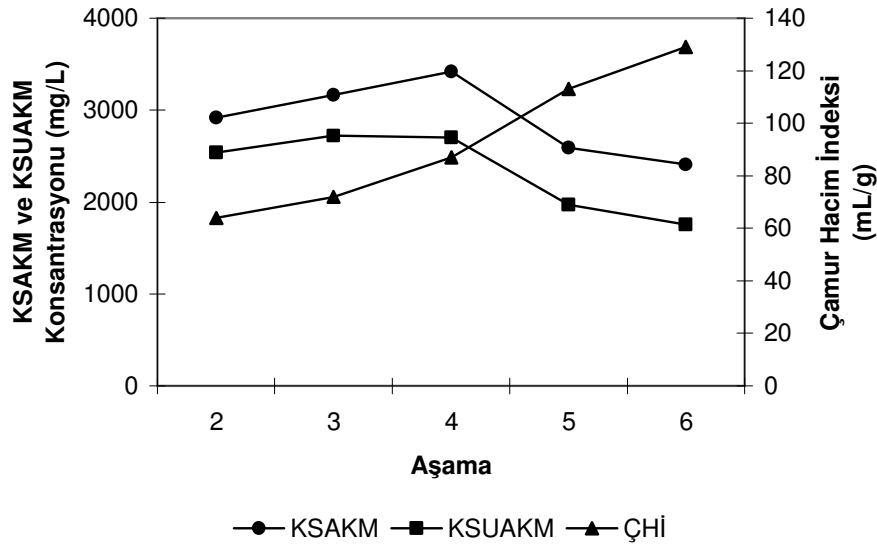


Şekil 4.2.48: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında organik yükün F/M oranına ve KOİ giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.2.49: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında çamur yaşı (ÇBS) ve karışık sıvıda askıda madde (KSAKM) konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi

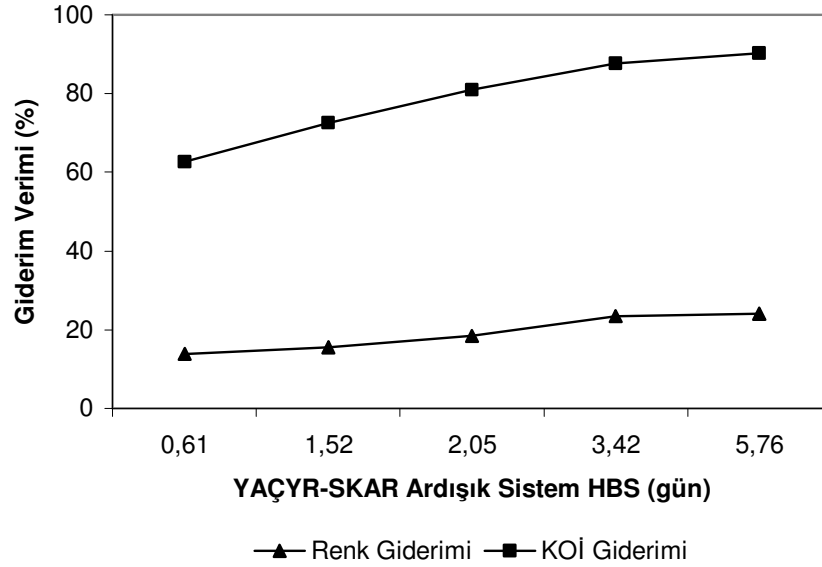
KOİ giderim verimi 2 ve 5 günlük çamur yaşlarında sırası ile %48,2 ve %59,3 arasında değişmiştir. Çamur yaşının 9 günden 17 güne çıkarılması ile KOİ giderim verimi %67,1'den %77,6'ya yükselmiştir. 32 günlük çamur yaşında ise %79,2 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Çamur yaşının 17 gün'den 32 gün'e yükselmesi ile aerobik reaktördeki KOİ giderim veriminde fazla değişiklik olmamıştır. Optimum çamur yaşı 17 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2.49). Benzer şekilde yapılan çalışmalarda (Lourenço ve ark., 2000; Psukmhun ve Vinitnantharat 2003) 12 ve 15 günlük çamur yaşlarında yüksek KOİ giderim verimleri elde etmişlerdir.



Şekil 4.2.50: SKAR reaktörde sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında deneysel aşama zamanına karşı karışık sıvıda askıda katı madde (KSAKM) ve karışık sıvıda uçucu askıda katı madde (KSUAKM) konsantrasyonu ile çamur hacim indeksi (ÇHİ) değişimi (Deneyisel çalışmaların yapıldığı zaman aralığı, Aşama 2: 8-19 gün, Aşama 3: 20-26 gün, Aşama 4: 27-32 gün, Aşama 5: 33-37 gün, Aşama 6: 38-41 gün)

Şekil 4.2.50'de deneysel periyotlarda elde edilen KSAKM, KSUAKM arasındaki oran ve ÇHİ değişimi görülmektedir. Deneysel aşamaya göre KSAKM konsantrasyonu 3417 ile 2407 mg/L arasında, KSUAKM konsantrasyonu ise 2724 ile 1757 mg/L arasında değişim göstermektedir. KSUAKM ile KSAKM arasındaki oran 0,89 ile 0,73 arasında bulunmuştur. Çamur hacim indeksi 64 mL/g ile 129 mL/g

arasında değişmektedir. Ong ve ark., (2005) CHI 45 mL/g ile 110 mL/g arasında olduğunda aerobik reaktör ortamı için uygun şartlar olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.2.51: Sentetik tekstil boya atıksuyu arıtımı sırasında anaerobik-aerobik ardışık sistem HBS'sinin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi

Ardışık YAÇYR-SKAR reaktör sistemde 5,76 günlük HBS'de toplam %24,1 renk giderimi ve %90,3 KOİ giderimi elde edilmiştir. 1,52 günlük HBS'de elde edilen renk giderimi %15,6'ya KOİ giderimi %72,6'ya düşmüştür. Toplam sistemin HBS'si 0,61 güne düşürüldüğünde renk ve KOİ giderimi sırası ile %13,9 ve %62,7 olarak ölçülmüştür. Ardışık sistemin için, %23,5 renk ve %87,6 KOİ gideriminin elde edildiği 3,42 günlük hidrolik bekleme süresi optimum HBS olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2.51). Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi, kimyasal yapısında antrakinon kromofor grup bulunduran RB 49 boyasının, anaerobik mikroorganizmalar tarafından renk giderimi RB 5 ve RR 24 boyalarına göre düşük olmuştur.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Tekstil boyası ihtiva eden sentetik atıksuların anaerobik kesikli şartlar altında karışık kültür tarafından renk giderimi ve ardışık anaerobik-aerobik sistem ile renk ve KOİ giderimi üzerine organik madde yükü, boya yükü, HBS, ÇBS ve başlangıç glikoz ve alkalinite konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Anaerobik kesikli şartlar altında, boya konsantrasyonlarının 150 mg/L'den 2400 mg/L'ye yükseltilmesi ile RB 5 ve RR 24 boyalarının 24 saatlik inkübasyon sonunda sırası ile %98,9-93,4 ve %99,8-94,9 arasında değişen renk giderim verimi elde edilmiştir. Fakat, 72 saatlik inkübasyon süresine rağmen RB 49 boyasının renk giderim verimi %23 ile %16,5 arasında değişmiştir. Bunun nedeni, kimyasal yapısında antrakinin (RB 49) kromofor grup bulunduran boyanın, azo (RR 24) ve diazo (RB 5) kromofor grup bulunduran boyalara göre daha karalı bir yapıya sahip olduğundan mikroorganizmalara karşı direnç göstermekte ve kimyasal yapısı parçalanmamaktadır.

Bütün boyaların renk giderim hızının birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu tespit edilmiştir. Boyaların konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak renk giderim oranlarında azalma olmuştur. Boya konsantrasyonlarının 150 mg/L'den 2400 mg/L'ye yükselmesi ile RB 5, RR 24 ve RB 49 konsantrasyonu için renk giderim oranı sırası ile $0,173 \text{ h}^{-1}$ - $0,110 \text{ h}^{-1}$; $0,248 \text{ h}^{-1}$ - $0,123 \text{ h}^{-1}$; $0,003$ - $0,0023 \text{ h}^{-1}$ arasında değişmiştir. Renk giderim kinetik oranlarından elde edilen sonuçlara göre, boyaların giderim hızı $RR\ 24 > RB\ 5 > RB\ 49$ şeklinde bulunmuştur.

Sürekli beslemeli YAÇYR-SKAR ardışık reaktör için sistem HBS'si hem renk hem de KOİ giderimi üzerine önemli bir etkidir. RB 5 boyası için ardışık YAÇYR-SKAR reaktör sistemde 5,76 günlük HBS'de toplam %99,8 renk giderimi ve %93,8 KOİ giderimi elde edilmiştir. 1,52 günlük HBS'de elde edilen renk giderimi %95,6 iken KOİ giderimi %79,3'lere düşmüştür. Toplam sistemin HBS'si 0,61 güne düşürüldüğünde renk ve KOİ giderimi sırası ile %90,7 ve %71,5 olarak ölçülmüştür.

Ardışık anaerobik-aerobik sistemde 150mg/L RB 5 boya konsantrasyonunda %100 renk ve %92 KOİ giderimi elde edilmiştir. Boya konsantrasyonun 150 mg/L'dan 2400 mg/L'ye yükselmesi ile ardışık YAÇYR-SKAR sistemdeki renk ve

KOİ giderimi sırası ile %92,8 ve %62,9'a düşmüştür. Boya konsantrasyonundaki artış mikroorganizmalar üzerine toksik etki yapmaya başlamıştır.

150 mg/L RB 5 boyasının giderimi üzerine glikoz ve alkalinite konsantrasyonlarının önemli bir etkisi olmamıştır. 250 ile 1000 mg/L arasında değişen glikoz konsantrasyonlarında sırası %98,2 ile %99,7 arasında değişen renk giderim verimi elde edilmiştir. Glikoz ilavesinin olmadığı şartlarda bile, %97,4 renk giderimi elde edilmiştir. Glikoz ilavesinin 1000 mg/L'den 0 mg/L'ye düşmesi ile KOİ giderimi %77,4'ten %26,4'e düşmüştür. Anaerobik şartlar altında renk giderimi süresince azo bağların kırılması için gerekli olan elektronların glikoz konsantrasyonuna bağlı olmadığı anlaşılmıştır. Boya ve giderim ürünleri karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bütün alkalinite konsantrasyonlarında %99'dan fazla renk giderimi elde edilmiştir. KOİ giderimi ise %55,9 ile %35,7 arasında değişim göstermiştir.

Ardışık YAÇYR-SKAR reaktör sistemde 150 mg/L RR 24 boyası için 5,76 günlük HBS'de toplam %100 renk giderimi ve %95,2 KOİ giderimi elde edilmiştir. 1,52 günlük HBS'de elde edilen renk giderimi %98,2 iken KOİ giderimi %74,5'lere düşmüştür. Toplam sistemin HBS'si 0,61 güne düşürüldüğünde renk ve KOİ giderimi sırası ile %97,4 ve %66,5 olarak ölçülmüştür.

RR 24 boyasının 150 mg/L ile 2400 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarına bağlı olarak yapılan renk ve KOİ giderim çalışmalarında, ardışık anaerobik-aerobik sistemde düşük boya konsantrasyonunda %100 renk ve %92 KOİ giderimi elde edilmiştir. Boya konsantrasyonun 2400 mg/L'ye yükselmesi ile ardışık YAÇYR-SKAR sistemdeki renk ve KOİ giderimi sırası ile %92,8 ve %62,9'a düşmüştür.

YAÇYR reaktörde 150 mg/L RB 49 boyası için 30,12 saatlik HBS'de %24,1 renk ve %53,1 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. 3,2 ile 30,12 arasında olan HBS'lerde elde edilen renk giderim verimi %14 ile %24 arasında değişmektedir. 30,12 saatlik hidrolik bekleme süresi 3,2 saate düşürülerek işletilen anaerobik sistemin KOİ giderim verimi %53,1'den %28,1'e düşmüştür.

Ardışık YAÇYR-SKAR reaktör sistemde 5,76 günlük HBS'de toplam %24,1 renk giderimi ve %90,3 KOİ giderimi elde edilmiştir. 1,52 günlük HBS'de elde edilen renk giderimi %15,6'ya KOİ giderimi %72,6'ya düşmüştür. Toplam sistemin

HBS'si 0,61 güne düşürüldüğünde renk ve KOİ giderimi sırası ile %13,9 ve %62,7 olarak ölçülmüştür. Kimyasal yapısında antrakinin kromofor grup bulunduran RB 49 boyasının, anaerobik mikroorganizmalar tarafından renk giderimi düşük olmuştur.

Boya ve organik yükün artması ile metan yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Organik yüklemdeki artışa bağlı olarak anaerobik ortamda artış gösteren uçucu yağ asitleri, metan bakterileri tarafından tamamen metana dönüştürülemediği düşünülmektedir. Artan boya yüklemesi ve organik yükleme ile beraber ortamda oluşan uçucu yağ asitleri anaerobik reaktörün kararsız olmasına neden olmuştur. Reaktörde asidojenik şartların oluşması KOİ giderimine olumsuz etki yapmasına rağmen renk giderimine bir etki yapmamıştır.

Boya yükü arttıkça metan üreten bakteriler üzerinde toksik etkiye neden olmuştur. Boya konsantrasyonun artmasına bağlı olarak anaerobik reaktörün performansı etkilenmiştir. Boya yükü arttıkça ortamda VFA oranı artmış, KOİ giderimi azalmıştır, metan üreten bakteriler olumsuz etkilenmesinden dolayı üretilen biyogazdaki metan gazı miktarı ve metan oranı azalmıştır.

Bu çalışmada anaerobik şartlar altında, boyanın kimyasal yapısına bağlı olarak reaktif boyalarda yüksek renk giderimi elde edilmiştir. Renk giderimi ardışık YAÇYR-SKAR sisteminin anaerobik kısmında gerçekleşmiştir. Kesikli çalışmalarda elde edilen sonuçlar gibi, sürekli çalışmalarda da RB 5 ve RR 24 boyalarında yüksek renk giderimi elde edilmiştir. Kararlı antrakinin kromofor grup bulunduran RB 49 boyası azo ve diazo kromofor grup bulunduran RR24 ve RB 5 boyalarına oranla renk giderimi düşük kalmıştır. Anaerobik ortamda giderilimeyen KOİ'nin, %90'lık kısmı aerobik kısımda giderilmiştir. Aerobik reaktörde, renk giderimi elde edilmemiştir. Ardışık anaerobik-aerobik sistem için optimum HBS 3,42 gün olarak tespit edilmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksularındaki organik maddeler, çamur birikimine ve yüksek havalandırma maliyetine neden olmaktadır. Anaerobik ön arıtma sistemi havalandırmada maliyet avantajı sağlar. Ayrıca, anaerobik reaktör, aerobik reaktöre göre oldukça düşük çamur oluşturur. Bu nedenlerden dolayı anaerobik-aerobik sistem tekstil endüstrisi atıksularının kullanımında tercih edilmelidir.

Türkiye'de tekstil endüstrilerinde atıksular aerobik biyolojik, fiziko/kimyasal prosesler ve modifikasyonları ile arıtılmaktadır. En yaygın uygulanan biyolojik

prosesler, aerobik tam karışimli aktif çamur sistemleridir. Bu tip arıtmalarda renk giderimi yeterince yapılamamakta ve boyaların aerobik mikroorganizmalara toksik etki yapması sonucunda arıtma verimleri düşmektedir. Anaerobik şartlarda boyaların parçalanması sonucu oluşan aromatik aminler giderilemez ve birikir. Aerobik bakteriler aromatik aminleri giderebildiği için, anaerobik arıtım ile aerobik arıtım ardışık şekilde olursa boyaların tamamen mineralizasyonu sağlanmış olur.

Bu doktora çalışması, tekstil endüstrisi arıtma tesislerinde aerobik arıtmanın önüne anaerobik bir reaktörün ilave edilmesi ile hem yüksek renk giderimi sağlanacağını hem de üretilen metan gazı ile endüstrinin enerji ihtiyacının karşılanabileceğini göstermiştir.

6.KAYNAKLAR

- An, H., Qian, Y., Gu, X.S., Tang, W.Z., 1996. Biological treatment of dye wastewaters using an anaerobic–oxic system. *Chemosphere* 33 (12), 2533–2542.
- Anderson, G.K., Yang, G. 1992 Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration. *Water Environment Research* 64, 53-59.
- Anliker, R. 1977 Color chemistry and the environment. *Ecotoxicol. Environment Saf.* 1, 211-237.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R. 1996 Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technol.* 58 (3), 217–227.
- Basibuyuk, M., Forster, F. 1997 The use of sequential anaerobic/aerobic processes for the biotreatment of a simulated dyeing wastewater. *Environmental Technology* 18, 843-848.
- Behling, E., Diaz, A., Colina, G., Herrera, M., Gutierrez, E., Chacin, E., Fernandez, E., & Forster, C.F. 1997 Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. *Bioresource Technology* 61, 239-245.
- Beydilli, M.I., Pavlosathis, S.G., Tincher, W.C. 1998 Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions. *Water Science and Technology* 38(4-5), 225-232.
- Bras, R., Ferra, M.I.A., Pinheiro, H.M., Goncalves, I.C. 2001 Batch test for assessing decolorization of azo dyes by methanogenic and mixed cultures. *Journal of Biotechnology* 89, 155-162.
- Brown, M.A., DeVito, S.C. 1993 Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 23: 249-324.
- Bumpus, J.A. 1995 Microbial degradation of azo dyes. *Prog. Ind. Microbiol.* 32, 157–176.
- Carliell, C.M., Barclay, S.J., Naidoo, N., Buckley, C.A., Muholland, D.A., Senior, E. 1994 Anaerobic decolourisation of reactive dyes in conventional sewage treatment processes. *Water SA* 20, 341-343.
- Carliell, C.M., Barclay, S.J., Naidoo, N., Buckley, C.A., Mulholland, D.A., Senior E. 1995 Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions, *Water SA* 21, 61-69.

- Cerniglia, C.E., Freeman, J.P., Franklin, W., Pack, L.D. 1982 Metabolism of azo dyes derived from benzidine, 3,3'-dimethyl benzidine, and 3,3'-dimethoxybenzidine to potentially carcinogenic aromatic amines by instential microflora. *Carcinogenesis* 3, 1255-1260.
- Chinwetkitvanich, S., Tuntoolvest, M., Panswad, T. 2000 Anaerobic decolorization of reactive dyebath effluents by a two stage UASB system with Tapioca as a co-substrate. *Water Research* 34(8), 2223-2232.
- Chung, K.T., Cerniglia, C.E. 1992 Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. *Mutat. Res.* 277 (3), 201-220.
- Chung, K.T., Stevens, S.E. 1993 Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 2121-2132.
- Clarke, E.A., Anliker, R. 1980 Organic dyes and pigments. *Hand-book of environmental chemistry, anthropogenic compounds, Part A. Vol. 3*, 181-215, Springer, New York.
- Claus, H., Faber, G.K., König, H. 2002 Redox-mediated decolorization of syththetic dyes by fungal laccases. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59, 672-678.
- Cooper, P. 1993 Removing colour from dyehouse waste waters - a critical review of technology available. *J. Soc. Dyers Col.*, 109, 97-100.
- Çetin, D., Dönmez, G., 2006 Decolorization of reactive dyes by mixed cultures isolated from effluent under anaerobic conditions. *Enzyme and Microbial Technology* 38, 926-930.
- Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A. 2005 Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubularcontinuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and minerilazition products. *J. Hazard. Mater. B* 118, 155-160.
- Delee, W., O'Neill, C., Hawkes, F.R., Pinheiro, H.M. 1998 Anaerobic treatment of textile effluents: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73 (4), 323-335.
- Easton, J.R. 1995 The dye maker's view, in *Colour in dyehouse effluent*, P. Cooper, Editor. Society of Dyers and Colourists: p. 9-21, Bradford, England.
- Ekici, P., Leupold G., Parlar, H. 2001 Degradability of selected azo dye metabolites in activated sludge systems. *Chemosphere* 44, 721-728.
- Field, J.A, Stams, A.J.M., Kato, M., Schraa, G. 1995 Enhanced degradation of aromatic pollutant in coculture of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie van Leeuwenhoek* 67, 47-77.

- Fitz Gerald, S.W., Bishop, P.L. 1995 Two stage anaerobic/aerobic treatment of sulfonated azo dyes. J. Environ. Sci. Health Part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng. 30(6), 1251–1276.
- Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G. 2004 Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environ. Int. 30 (7), 953–971.
- Ganish, R., Boardman, G., Michelsen, D. 1994 Fate of azo dyes in sludges. Water Research 28(6), 1367-1376.
- Greenberg, A.E., Trusell, R.R., Clesceri L.S., (Eds). 1989 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Greene, J.C., Baughman, G.I. 1996 Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*. Text. Chem. Color. 28, 23-30.
- Hao, O.J., Kim, H., Chang, P.C. 2000 Decolorization of wastewater. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 30 (4), 449–505.
- Haug, W., Schmidt, A., Nortemann, B., Hempel, D.C., Stolz, A, Knackmuss, H.J. 1991 Mineralization of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by a 6-aminonaphthalene-2-Sulfonate-degrading bacterial Consortium. Applied and Environmental Microbiology 57(11), 3144-3149.
- Işık, M., Sponza, D.T. 2003a Effect of different oxygen conditions on decolorization of azo dyes by *Escherichia coli*, *Pseudomonas* sp. and fate of aromatic amines. Process Biochemistry 38(8), 1183-1192.
- Işık, M., Sponza, D.T. 2003b Aromatic amine degradation in UASB/CSTR sequential system treating Congo Red dye. Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering A 38(10), 2301-2315.
- Işık, M., Sponza, D.T. 2004a Decolorization of azo dyes under batch anaerobic and sequential anaerobic/aerobic conditions. Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering A 39(4), 1107–1127.
- 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.
- Işık, M., Sponza, D.T. 2006 Biological treatment of acid dyeing wastewater using a sequential anaerobic/aerobic reactor system. Enzyme and Microbial Technology 38, 887-892.

- Jianrong, Z., Yanru, Y., Huren, A., Yi, Q. 1994 A study of dyewaste treatment using anaerobic–aerobic process. *Proceedings of the Seventh International Symposium on Anaerobic Digestion*, pp. 360–363, Cape Town, South Africa.
- Kapdan, I.K., Tekol, M., Sengul, F. 2003 Decolorization of simulated textile wastewater in an anaerobic–aerobic sequential treatment system. *Process Biochem.* 38 (7), 1031–1037.
- Kapdan, I.K., Alparslan, S. 2005 Application of anaerobic-aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal. *Enzyme Microb. Technol.* 36 (2–3), 273–279.
- Kapdan, I.K., Ozturk, R. 2005 Effect of operating parameters on color and COD removal performance of SBR: Sludge age and initial dyestuff concentration. *Journal of Hazardous Materials B123*, 217–222.
- Kapdan, I.K., Oztekin, R. 2006 The effect of hydraulic residence time and initial COD concentration on color and COD removal performance of the anaerobic-aerobic SBR system. *Journal of Hazardous Materials B136*, 896–901.
- Khehra, M.S., Saini, H.S., Sharma, D.K., Chadha, B.S., Chimni, S.S. 2006 Biodegradation of azo dye C.I. Acid Red 88 by an anoxic-aerobic sequential bioreactor. *Dyes and Pigments* 70, 1–7.
- Knackmuss, H.J. 1996 Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds, *Journal of Biotechnology* 51, 287–295.
- 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.
- Levine, W.G. 1991 Metabolism of azo dyes: implication for detoxification and activation. *Drug Metab. Rev.* 23 (3–4), 253–309.
- Libra, J.A., Borchert, M., Vigelahn, L., Storm, T. 2004 Two stage biological treatment of a diazo reactive textile dye and the fate of the dye metabolites. *Chemosphere* 56 (2), 167–180.
- Little, L.W., Chillingworth, M.A. 1974 in *Reports on selected dyes and their effect*, A.D.M.Institute, Editor. American Dye Manufacturers Institute: New York.
- Lourenço, N.D., Novais, J.M. Pinheiro, H.M. 2000 Reactive textile dye colour removal in a sequencing batch reactor. *Water Sci. Technol.* 42, 321–328.
- Lun, S.Y., Wu, J., Chien, J. 1995. Anaerobic waste treatment: efficient separation of the acid and methane forming phases using two UASB reactors. *Process Biochem.* 30, 523–529.

- Manu, B., Chaudhari, S. 2002. Anaerobic decolorization of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Biores. Technol.* 82, 225-231.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Nirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I.M., Marchant, R., Smyth, W.F. 2001 Mini review: microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56 (1-2), 81-87.
- Melgazo, Ma.R., Cruz, A., Buitron, G. 2004 Anaerobic/aerobic treatment of colorants present in textile effluents. *Water Science and Technology* 50(2), 149-155.
- Mendez-Paz, D., Omil, F., Lema, J.M. 2005a Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under batch conditions. *Enzyme and Microbial Technology* 36, 264 - 272.
- Mendez-Paz, D., Omil, F., Lema, J.M. 2005b Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fed-batch continuous conditions. *Water Research* 39, 771-778.
- Meyer, U. 1981 Biodegradation of synthetic organic colorants. *FEMS Symp.* 12, 371-385.
- Nigam, P., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R. 1996a Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. *Process Biochemistry* 31, 435 - 442.
- Nigam, P., McMullan, G., Banat, I.M., Marchant, R. 1996b Decolourisation of effluent from the textile industry by a microbial consortium. *Biotechnology Letters* 18, 117 - 120.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenzo, N.D., Pinheiro, H.M., Dele, W. 1999 Colour on textile effluents-sources measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1009-1018.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Esteves, S., Wilcox, S. 2000a Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dyes. *Water Research* 34(8), 2355-2361.
- O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Wilcox, S. 2000b. Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluents. *Applied Microbiology and Biotechnology* 53, 249-254.
- Ong, S.A., Toorisaka, E., Hirata, M., Hano, T. 2005a Decolorization of azo dye (Orange II) in a sequential UASB-SBR system. *Sep. Purif. Technol.* 42(3), 297-302.
- Ong, S.A., Toorisaka, E., Hirata, M., Hano, T. 2005b Treatment of azo dye Orange II in a sequential anaerobic and aerobic-sequencing batch reactor system. *Environ. Chem. Lett.* 2, 203 - 207.

- Oxspring, D.A., McMullan, G., Smyth, W.F., Marchant, R. 1996 Decolourisation and metabolism of the reactive textile dye, Remazol Black B, by an immobilized microbial consortium. *Biotechnology Letters* 18, 527-530.
- Pagga, U., Brown, D. 1986 The degradation of dyestuffs. Part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 15, 479-491.
- Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T. 2003 The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigm.* 58 (3), 179–196.
- Psukmhun, N., Vinitnantharat, S. 2003 Degradation of organic substance and reactive dye in an immobilized-cell sequencing batch reactor operating simulated textile wastewater, *J. Environ. Sci. Health Part A- Toxic/Hazardous Substance Environ. Eng. A* 38, 2019–2028.
- Øllgaard, H., Frost, L., Galster, J. and Hansen, O.C. 1998 Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects. Ministry of Environment and Energy, Denmark.
- Quarmby, J., Forster, C.F. 1995. An examination of the structure of UASB granules. *Water Research* 29(11), 2449-2454.
- Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Palanivel, M., Subburam, V. 2000 Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54, 268-273.
- Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B.A., Lettinga, G., Field, J.A. 1997 Complete biodegradation azo dye Azodisalicylate under anaerobic conditions. *Environmental Science and Technology* 31(7), 2098-2103.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001 Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technol.* 77 (3), 247–255.
- Sarsour, J., Janitza, J., Gahr, F. 2001 Biological degradation of dye-containing wastewater (Biologische Abbau farbstoffhaltiger Abwasser). *Wasser Luft Boden* (6), 44–46.
- Selvam, K., Swaminathan, K., Keo-Sang, C. 2003 Microbiol decolorization of azo dyes and dye industry effluent by *Fomes lividus*. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 19, 591-593.
- Shaul, G.M., Holdworth, T.J., Dempsey, C.R., Dostal, K.A. 1991 Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere* 22, 107-119.
- Southern, T.G. 1995 Technical solutions to the colour problem: a critical review. In: Cooper, P. (Ed.), *Colour in Dyehouse Effluent*. Society of Dyers and Colourists, 73–91, Bradford, England.

- Specht, K., Platzeck, T. 1995 Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects. *Deut. Lebensm.-Rundsch.*, 91, 352-359.
- Speece, R.E., 1996 Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Archae Press: Nashville, Tennessee, USA.
- Sponza, D.T., Işık, M. 2002 Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process. *Enzyme and Microbial Technology* 31, 102-110.
- Sponza, D.T., Işık, M. 2005 Reactor performances and fate of aromatic amines through decolorization of Direct Black 38 dye under anaerobic/aerobic sequentials. *Process Biochemistry* 40, 35-44.
- Stolz, A. 2001 Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56 (1-2), 69-80.
- Tan, N.C.G., Borger, A., Slenders, P., Svitelskaya, A., Lettinga, G., Field, J.A. 2000. Degradation of azo dye Mordant Yellow 10 in a sequential anaerobic and bioaugmented aerobic bioreactor. *Water Sci. Technol.* 42(5-6), 337-344.
- Van der Zee, F.P. Lettinga, G., Field, J.A. 2001 Azo dye decolorization by anaerobic granular sludge. *Chemosphere* 44, 1169-1176.
- Van der Zee, F.P. 2002 Anaerobic azo dye reduction. Doctoral Thesis, Wageningen University. Wageningen, The Netherlands, 142 pages.
- Van der Zee, F.P., Villaverde, S. 2005 Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-A short review of bioreactor studies. *Water Research.* 39, 1425-1440.
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R.W.V. 1998 Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (4), 289-302.
- Walker, R. 1970 The metabolism of azo compounds: a review of the literature. *Food Cosmetics Toxicol.* 8 (6), 659-676.
- Weber, E.J., Wolfe, N.L. 1987 Kinetic study of the reduction of aromatic azo compound in anaerobic sediment/water systems. *Environ. Toxicol. and Chem.* 6, 911-919.
- Welham, A. 2000 The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour.* 116, 140-143.
- Yoo, E.S., Libra, J., Wiesman, U. 2000 Reduction of azo dyes by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Water Science and Technology* 14(12), 15-22.
- Yoo, E.S. 2002 Kinetics of chemical decolorization of the azo dye C.I. Reactive Orange 96 by Sulfide. *Chemosphere* 47, 925-931.

- Yu, H.W., Samani, Z., Smith, G. 2002. Energy recovery from grass using two-phase anaerobic digestion. *Waste Management* 22, 1-5.
- Zaoyan, Y.K.S., Guangliang, S., Fan, Y., Jinshan, D., Huanian, M. 1992 Anaerobic-aerobic treatment of a dye wastewater by combination of RBC with activated sludge. *Water Science and Technology* 26(9-11), 2093-2096.
- Zissi, U., Lyberatos, G. 1996 Azo-dye biodegradation under anoxic conditions. *Water Science and Technology* 34(5-6), 495-500.