

**RENK VE AĞIR METALLERİN ANAEROBİK SİSTEMDE KOİ GİDERİMİNE TOKSİK  
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Turgay BİŞGİN**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**2006**  
**SİVAS**

**RENK VE AĞIR METALLERİN ANAEROBİK SİSTEMDE KOİ GİDERİMİNE TOKSİK  
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Turgay BİŞGİN**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Danışman:** Yrd. Doç. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE**

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan .....

Üye .....

Üye .....

**ONAY**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

...../...../2006

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ**

**Prof. Dr. Halil GÜR SOY**

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayımlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	2
2. HAVASIZ ARITMANIN ESASLARI.....	4
2.1. Mikrobiyoloji.....	4
2.1.1. Hidroliz.....	4
2.1.2. Asitleşme aşaması.....	4
2.1.3. Metan oluşum safhası.....	5
2.1.4. Anaerobik mikroorganizmalar arasındaki karşılıklı ilişkiler.....	6
2.2. Çevresel Koşullar.....	7
2.2.1. pH.....	8
2.2.2. Sıcaklık.....	9
2.2.3. İyonlaşma şiddeti veya tuzluluk.....	10
2.2.4. Oksitleyici Maddeler.....	10
2.2.5. Nutrientler.....	10
2.2.6. Toksikite ve inhibisyon.....	11
2.2.7. Alkalinite.....	12
3. YUKARI AKIŞLI ÇAMUR YATAKLI ANAEROBİK REAKTÖRLER (UASB).....	13
3.1. Granül Çamur.....	14
3.2. Granül Çamur İçeren UASB Reaktörlerinin Avantajları.....	15
3.3. UASB Sisteminin Tanıtılması.....	17
3.3.1 Fiziksel parametreler.....	18
3.4. Proses Tasarım Parametreleri.....	19
3.5. Sülfatlar ve Sülfürler.....	19
4. AĞIR METALLER VE BOYARMADDELER.....	21
4.1. Ağır Metaller.....	21
4.1.1. Bakır ve etkileri.....	22
4.1.2. Çinko ve etkileri.....	23
4.1.3. Ağır metallerin çevreye ve insan sağlığına etkileri.....	24
4.2. Renk.....	25

4.2.1. Halk sağlığı açısından rengin nemi.....	25
4.2.2. Renk lm metotları.....	25
4.2.2.1. Spektrofotometrik metot.....	25
4.2.2.2. Tristumulus filtre metodu.....	25
4.2.2.3. Görsel Karşılaştırma metodu.....	25
4.2.3. Renklilik sayısı (RES).....	26
4.3. Boya ve Boyarmaddeler.....	27
4.3.1. Boyarmaddelerin sınıflandırması.....	27
4.3.1.1. Boyarmaddelerin znrlklerine göre sınıflandırılması.....	28
4.3.1.1.1. Suda znen boyarmaddeler.....	28
4.3.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler.....	28
4.3.1.2. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	28
4.3.1.2.1. Azo boyarmaddeleri.....	28
4.3.1.3. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması.....	29
4.3.1.3.1. Asit boyalar.....	29
4.3.1.3.2. Reaktif boyalar.....	29
4.3.1.3.3. Metal kompleks boyalar.....	30
4.3.1.3.4. Direkt boyalar.....	30
4.3.1.3.5. Bazik boyalar.....	30
4.3.1.3.6. Mordant boyalar.....	30
4.3.1.3.7. Dispers boyalar.....	31
4.3.1.3.8. Pigment boyalar.....	31
4.3.1.3.9. Vat boyalar.....	31
4.3.1.3.10. Anyonik boyalar ve ingrain (kök) boyalar.....	32
4.3.1.3.11. Sülfür boyalar.....	32
4.3.1.3.12. Solvent boyalar.....	32
4.3.1.3.13. Küpe boyarmaddeleri.....	32
4.3.1.3.14. Flüoresan parlaticılar.....	32
4.3.1.3.15. Diğer boya sınıfları.....	33
4.3.2. Boya-evre ilişkisi.....	33
4.3.2.1 Birikme potansiyeli (Bioaccumulation).....	33
4.3.2.2 Boyar maddelerin toksisitesi.....	33
4.3.2.3 Türkiye'deki mevzuat ve yasaklı boyarmaddeler.....	35
5. AğIR METAL VE RENK GİDERİM YÖNTEMLERİ.....	38
5.1. Ağır Metal Gideriminde Kullanılan Yöntemler.....	38
5.1.1. Adsorbsiyon.....	39
5.1.2. Hidroksit ktrme.....	39

5.1.3. Kimyasal çöktürme.....	40
5.1.4. İyon değiştirme.....	40
5.1.5. Ultrafiltrasyon ve ters osmoz.....	41
5.1.6. Elektrodializ.....	41
5.1.7. Biyosorpsiyon.....	41
5.1.8. Ağır metaller biyolojik arıtımda inhibisyon etkileri.....	43
5.1.8.1. Aerobik arıtımda.....	43
5.1.8.2. Anaerobik arıtımda.....	44
5.2. Renk Gideriminde Kullanılan Yöntemler.....	45
5.2.1. Fizikokimyasal teknikler.....	45
5.2.1.1. Membran filtrasyon.....	45
5.2.1.2. Koagulasyon / Flokulasyon.....	46
5.2.1.3. Sorpsiyon ve iyon değiştirme.....	47
5.2.1.4. Elektroliz.....	48
5.2.1.5. İleri oksidasyon prosesleri.....	49
5.2.2. Biyolojik Teknikler.....	51
5.2.2.1. Bakteriyel parçalanma.....	51
5.2.2.2. Mantar biyolojik parçalaması.....	52
5.2.2.3. Alg biyolojik parçalaması.....	53
5.2.2.4. Aerobik proses.....	53
5.2.2.5. Anaerobik proses.....	54
5.2.2.6. Renk giderimi ve ilave substrat(glikoz) parçalanması üzerine anaerobik çalışmada kullanılan kinetik model.....	55
6. MATERYAL VE METOT.....	57
6.1. Sürekli Çalışmalar.....	57
6.1.1. UASB reaktör tasarımı.....	57
6.1.2. UASB reaktörün işletimi.....	58
6.1.3. UASB reaktöründe ağırmetal toksisitesi.....	59
6.2. Kesikli (Serum Şişeleri) Çalışmaları.....	60
6.3. Analitik Metodlar.....	67
7. DENEYSEL BULGULAR.....	68
7.1. Sürekli Çalışmalar.....	68
7.1.1. Alıkonma süresinin KOI giderimi üzerine etkisi.....	68
7.1.2. UASB reaktöründe ağır metallerin KOI giderimi üzerine etkisi.....	72
7.2. Kesikli Çalışmalar.....	76
7.2.1. Maxilon Yellow GL (MYGL) boyası kullanılarak renk gideriminin incelenmesi.....	76
7.2.1.1. Glikozun (Co-substrat) parçalanma kinetiği.....	76

7.2.1.2. Maxilon Yellow GL(MY GL) boyasının renk giderim kinetiği.....	80
7.2.1.3. Maxilon Yellow GL(MY GL)'nin KOI ve renk giderimi hızları.....	82
7.2.2. Basic red 46(BR 46) ve Metilen mavisi boyarmaddelerinde renk gideriminde Co- substrat miktarının etkisinin incelenmesi.....	83
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	89
9. KAYNAKLAR.....	91
10. ÖZGEÇMİŞ.....	95



**ÖZET****Yüksek Lisans Tezi****RENK VE AĞIR METALLERİN ANAEROBİK SİSTEMDE KOİ GİDERİMİNE TOKSİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ****Turgay BİŞGİN****Cumhuriyet Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı****Danışman : Yrd. Doç. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ**

Alışlagelmiş anaerobik arıtım prosesleri üzerine ağır metal toksisiteleri çalışılmasına rağmen, UASB prosesleri üzerine yapılan çalışma azdır. Bu nedenle bu çalışmanın birinci basamağında; Cu (bakır) ve Zn (çinko) ağır metalleri kullanılarak UASB granüle çamur üzerine, toksik etkileri araştırıldı. KOİ giderimi üzerine etkisi ve ağır metal inhibisyon konsantrasyonları belirlendi.

HRT= 12 ve 24 saat'lik hidrolik alıkonma süreleri için KOİ giderme veriminin %50'ye düştüğü giriş suyu Zn ve Cu konsantrasyonları sırasıyla 13,37-13,71 mg/l ve 12,67-13,01 mg/l olarak bulundu.

Çalışmanın ikinci bölümünde anaerobik UASB reaktöründen alınan çamur ile boyanın parçalanması kesikli serum şişeleri deneyleriyle yapılmıştır. Maxilon Yellow GL (Basic Yellow 45)'in renk ve substrat giderim kinetikleri anaerobik granüle çamur ile glikoz (3000 mg/l) karbon kaynağı ve elektron donor kullanılarak belirlenmiştir. Substrat giderimi (KOİ) prosesi 2. derece reaksiyon kinetiğine uymuştur. Renk giderim prosesi Maxilon Yellow GL boyasıyla (50–1000 mg/l) 2. dereceden reaksiyon kinetiğine yaklaşmıştır. Renk giderim verimi; giriş boya konsantrasyonu arttığında azalmıştır.

Ayrıca Maxilon Red GRL (Basic Red 46) ve Metilen Mavisi boya kullanılarak anaerobik çamur ile abiotik koşullarda ve co-substratın (glikoz) farklı konsantrasyonlarında (500 – 3000 mg/l) çalışılmıştır.

Sonuç olarak; abiotik koşullarda renk giderim verimi yalnızca %20–40 civarındadır. Bunun dışında renk giderim verimi biyotik koşullarda gerçekleşmiştir. En yüksek renk giderim verimi glikozun 3000 mg/l konsantrasyonunda bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Ağır metal, Anaerobik karışık kültür, UASB, Boya, Parçalanma, Kinetik, İnhibisyon

**SUMMARY****INVESTIGATION OF TOXIC EFFECTS OF COLOR AND HEAVY METALS ON  
COD REMOVAL IN ANAEROBIC SYSTEMS****Turgay BİŞGİN****Cumhuriyet University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Environmental Engineering****Supervisor : Assis. Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBEÇİ**

Although heavy metal toxicity to the conventional anaerobic treatment processes has been reported, only a few considerations have been studied for UASB process. In the first section of this study, Cu (copper) and Zn (zinc) heavy metals were used to investigate inhibition effects of them on UASB sludge. Effect of heavy metal concentrations on COD removal efficiency and heavy metal inhibition concentrations were determined.

The influent Zn and Cu concentrations at which the COD removal efficiency decreased to 50% for HRT=12 and 24 hours were found to be 13,37-13,71 mg/l and 12,67-13,01 mg/l respectively.

Dye degradation by using anaerobic sludge taken from UASB reactor with serum bottle assays (batch experiments) was studied in second section of this study. Color and substrat removal kinetics of Maxilon Yellow GL (Basic Yellow 45) were investigated with anaerobic mixed culture using glucose (3000 mg/l COD) as carbon source and electron donor throughout batch experiments. The substrate removal (COD) process is suitable for second-order reaction kinetics among the kinetic models studied. Decolorization process also approximates to second-order kinetics between 50 and 1000 mg/l of Maxilon Yellow GL concentration. Color removal efficiencies decreased as the influent dye concentration increased.

In addition, degradation of Maxilon Red GRL (Basic Red 46) and Methylene Blue dyes in batch anaerobic serum bottle assays were carried out under abiotic conditions and with different concentrations of co-substrate (glucose; 500 – 3000 mg/l COD)

As a conclusion; decolorization efficiency under abiotic conditions was only around 20-40%. Color removal was achieved under biotic conditions. The highest removal rates were obtained with a high concentration of glucose, 3000 mg/l.

**Keywords:** Heavy metal, Anaerobic mixed culture, UASB, Dye, Degradation, Kinetic, Inhibition

### **KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR**

Tez çalışmasında yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ'ye ve hocam sayın Doç. Dr. Ulusoy BALI'ye yardımlarından dolayı teşekkür ederim

Laboratuvar çalışmalarında büyük yardımlarını gördüğüm Çevre Yüksek Mühendisleri Serdar AKKOYUN ve Ömür GÖKKUŞ 'a, büyük maddi ve manevi desteklerini gördüğüm aileme ve tezin tüm aşamalarında emeği geçen herkese ayrıca teşekkür ederim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimerik yapıdaki maddelerin havasız ayrışma safhaları.....	5
Şekil 2.2. Metan bakterilerinin rölatif aktivitelerinin (R), pH ile değişimi.....	9
Şekil 2.3. Anaerobik arıtmada sıcaklığın gaz üretimine etkisi.....	9
Şekil.3.1 Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak(UASB) reaktörüne ait kesitler.....	14
Şekil 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktörün genel görünümü.....	57
Şekil 6.2. Merck Nova 60 marka spektrofotometre.....	60
Şekil 6.3. Gerhard marka çalkalamalı inkübatör.....	60
Şekil 6.4. Metilen mavisi'nin molekül yapısı.....	61
Şekil 6.5. Basic Red 46'nın molekül yapısı.....	61
Şekil 6.6. Basic Yellow 45(BY 45)'in kalibrasyon grafiği.....	62
Şekil 6.7. Basic Red 46(BR 46)'in kalibrasyon grafiği.....	63
Şekil 6.8. Metilen mavisi'nin kalibrasyon grafiği.....	63
Şekil 7.1. UASB reaktörde 24 saatlik hidrolik bekleme süresinde giriş ve çıkış KOI konsantrasyonları.....	68
Şekil 7.2. UASB reaktörde 24 saatlik hidrolik bekleme süresindeki giriş ve çıkış pH değerleri.....	69
Şekil 7.3. UASB reaktörde 24 saatlik hidrolik bekleme süresinde alkalinite giriş ve çıkış değerleri.....	69
Şekil 7.4. UASB reaktörde 12 saatlik hidrolik bekleme süresinde giriş ve çıkış KOI konsantrasyonları.....	70
Şekil 7.5. UASB reaktörde 12 saatlik hidrolik bekleme süresindeki giriş ve çıkış pH değerleri.....	70
Şekil 7.6. UASB reaktörde 12 saatlik hidrolik bekleme süresinde giriş ve çıkış alkalinite değerleri.....	71
Şekil 7.7. UASB reaktörde 24 saatlik hidrolik bekleme süresinde artan bakır konsantrasyonu ile %KOI giderim veriminin değişimi.....	73
Şekil 7.8. UASB reaktörde 24 saatlik hidrolik bekleme süresinde artan çinko konsantrasyonu ile %KOI giderim veriminin değişimi.....	74
Şekil 7.9. UASB reaktörde 12 saatlik hidrolik bekleme süresinde artan bakır konsantrasyonu ile %KOI giderim veriminin değişimi.....	74
Şekil 7.10. UASB reaktörde 12 saatlik hidrolik bekleme süresinde artan çinko konsantrasyonu ile %KOI giderim veriminin değişimi.....	75
Şekil 7.11. Kesikli çalışmalarda 480 saat inkübasyon periyodunda kalıntı KOI konsantrasyonları	77
Şekil 7.12. BY 45 boyasında 0 mg/l© için 0.(a), 1.(b) ve 2.(c) derece reaksiyon kinetiği.....	80

Şekil 7.13. İnkübasyon peryodu süresince BY 45'den kalan kalıntı renk (%).....	81
Şekil 7.14. İnkübasyon peryodu boyunca KOI ve Renk giderim hızı.....	82
Şekil 7.15. Basic Red 46(BR 46) boyası kullanılarak B1, B2, B3 biotik testleri için renk giderimi.....	84
Şekil 7.16. Metilen mavisi'ni boyası kullanılarak B1, B2, B3 testleri için renk giderimi.....	84
Şekil 7.17. Basic Red 46(BR 46) boyası kullanılarak farklı KOI konsantrasyonlarının ve A+B(basic red 46+metilen mavisi)'nin renk giderimi üzerine etkisi.....	85
Şekil 7.18. Metilen mavisi boyası kullanılarak farklı KOI konsantrasyonlarının ve A+B(basic red 46+metilen mavisi)'nin renk giderimi üzerine etkisi.....	86
Şekil 7.19. Basic Red 46(BR 46) boyası kullanılarak farklı KOI konsantrasyonlarının ve A+B(basic red 46+metilen mavisi)'nin KOI giderimi üzerine etkisi.....	87
Şekil 7.20. Metilen mavisi boyası kullanılarak farklı KOI konsantrasyonlarının ve A+B(basic red 46+metilen mavisi)'nin KOI giderimi üzerine etkisi.....	87

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Başlıca anaerobik mikroorganizma grupları .....	4
Çizelge 2.2. Metan bakterilerinin kullandıkları besi maddeleri.....	6
Çizelge 2.3. Havasız ayrışmanın her bir adımında etkili olan bakteriler.....	7
Çizelge 2.4. Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevresel koşullar.....	8
Çizelge 2.5. Metan fermantasyonunda gerekli çevresel koşullar.....	8
Çizelge 2.6. Havasız arıtmadaki 10 önemli iz elementin minimum miktarları.....	11
Çizelge 2.7. Bazı maddelerin anaerobik arıtımı inhibe edici konsantrasyonları.....	12
Çizelge 3.1. Farklı yüksek hızlı anaerobik proseslerin avantaj ve dezavantajları.....	16
Çizelge 3.2. Çeşitli yüksek hızlı anaerobik proses şekilleri.....	17
Çizelge 3.3. UASB reaktörü ile ilgili fiziksel parametreler.....	18
Çizelge 3.4. UASB reaktörü tasarım parametreleri.....	19
Çizelge 4.1. Endüstriyel proses atıksularındaki bakır konsantrasyonu.....	22
Çizelge 4.2. Yasaklı arilaminler.....	35
Çizelge 4.3. Yasaklı boyarmadde listesi.....	35
Çizelge 5.1. Bazı ağır metallerin kanala deşarj limitleri.....	38
Çizelge 5.2. Çeşitli nikel ilavelerinde BOI değerleri.....	44
Çizelge 5.3. Çeşitli kadminyum ilavelerinde BOI değerleri.....	44
Çizelge 5.4. Reaksiyon katsayısının integrasyon metodu ile gösterimi.....	55
Çizelge 6.1. UASB reaktörü işletim koşulları.....	58
Çizelge 6.2. Sentetik olarak hazırlanan atıksuyun bileşimi(1 L için).....	58
Çizelge 6.3. Vaderbilt mineral ortamı bileşenleri ve miktarları.....	59
Çizelge 6.4. Basic Red 46'nın özellikleri.....	61
Çizelge 6.5. Metilen mavisinin özellikleri.....	62
Çizelge 6.6. Anaerobik kesikli çalışmalarda deneysel koşullar(MY GL 45).....	65
Çizelge 6.7. Anaerobik kesikli çalışmalarda deneysel koşullar(MR 46 ve Metilen mavisi).....	66
Çizelge 6.8. Analizlenecek parametreler ve analiz yöntemleri .....	67
Çizelge 7.1 %KOI giderimi için %50 ağır metal inhibisyon sonuçları(C <sub>150</sub> , mg/l).....	72
Çizelge 7.2. Anaerobik kesikli çalışmalarda KOI giderimi süresince 0.derece, 1. derece ve 2. derece kinetik katsayılarının elde edilmesi.....	78
Çizelge 7.3. MYGL Boya giderim kinetiğinden elde edilen hız sabitleri.....	81

**KISALTMALAR DİZİNİ**

$A_0$	Başlangıç inkübasyon zamanı için $\lambda_{\max}$ 'daki Absorbans değeri
$A_t$	t zamanındaki $\lambda_{\max}$ 'daki Absorbans değeri
$C_0$	İnkübasyon başlangıcındaki renk giderimi boyunca boya konsantrasyonu ( $\text{mg l}^{-1}$ )
$C_t$	Kesikli testin t zamanındaki kalıntı boya konsantrasyonu ( $\text{mg boya l}^{-1}$ )
$k_0$	Co-Substrat (KOI) giderimi süresince 0. derece hız sabiti ( $\text{sa}^{-1}$ )
$k_1$	Co-Substrat (KOI) giderimi süresince 1. derece hız sabiti ( $\text{sa}^{-1}$ )
$k_2$	Co-Substrat (KOI) giderimi süresince 2. derece hız sabiti ( $1 \text{ mg}^{-1} \text{ sa}^{-1}$ )
$K_0$	Renk giderimi süresince 0. derece hız sabiti ( $\text{mg l}^{-1} \text{ sa}^{-1}$ )
$K_1$	Renk giderimi süresince 1. derece hız sabiti ( $\text{sa}^{-1}$ )
$K_2$	Renk giderimi süresince 2. derece hız sabiti ( $1 \text{ mg}^{-1} \text{ sa}^{-1}$ )
$S$	Co-substrat konsantrasyonu (KOI) ( $\text{mg l}^{-1}$ )
$S_0$	Kesikli inkübasyon başlangıcındaki Glikoz (KOI) konsantrasyonu ( $\text{mg l}^{-1}$ )
$t$	Zaman (saat)
$R^2$	Regresyon analiz katsayısı
$MYGL$	Maxilon Yellow GL (Basic Yellow 45)
$BR 46$	Basic Red 46 (Maxilon Red GRL)
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı
HRT	Hidrolik alıkonma süresi

## 1. GİRİŞ

Sanayi devrinin başlangıçtan günümüze kadar geçen süre içinde bir ülkedeki endüstriyel çabalar ve bu yolla elde edilen teknolojik ilerlemeler o ülkenin gelişmişliğinin bir göstergesi sayılmaktaydı. Fakat günümüzde gelişmişlik ve buna paralel olarak toplum refahına, fabrikaların artan kapasite ve sayılarının olumlu etkilerinin yanında; neden olduğu çevre kirliliği gerek dünya’da gerekse ülkemizde çevre kirliliği bakımından önemli boyutlara ulaşmaktadır. Bu konuda alınacak önlemler gerçekçi yasal düzenlemelerle desteklenmedikçe başarısızlıkla sonuçlanmaya mahkûmdur. Çevrenin yeterli seviyede korunması bütün canlıları ilgilendiren hayati bir meseledir. Çevrenin korunabilmesi içinde azami oranda geri kazanma ile asgari kaynak kullanımına imkân verecek yöntem ve tedbirlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Gelişmekte olan ülkelerin çoğu ciddi çevre kirlenmesi, enerji ve kaynak eksikliği ile gıda üretiminin yetersizliği gibi sorunlardan şikâyetçidir. Evsel ve endüstriyel atıksuların havasız süreçlerle arıtımı, sağladığı yararlar dolayısıyla son yıllarda giderek yaygınlaşmaktadır. Havalı arıtma sistemlerindeki enerji işletme ve bakım maliyetlerinin artması sonucu biyoenerji üretilen havasız arıtma sistemlerinin geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır.

Endüstri kuruluşlarının esas amacı, çok sayıda ve çeşitte ürün üretmektir. Ancak bu üretim esnasında oluşan katı, sıvı, gaz fazlardaki atıklar büyük sorunlar oluşturmaktadır. Bu atıklar genelde evsel atıklara nazaran daha karmaşık, daha toksik ve endüstri dalının cinsine göre çeşitlilik arz eden atıklardır. Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ve boyalar ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıksuların içinde bazen eser miktarlarda, bazen de yüksek derişimlerde ağır metal ve boyalar bulunur. Ağır metal ve boyalar, canlı yaşam üzerinde, derişimleri ile orantılı olarak toksik etki yaparlar. Endüstriyel atıksularda yıllardır yapıla gelen laboratuvar pilot ve gerçek ölçekli tesislerdeki çalışmalarla kullanılabilirliği kanıtlanan havasız arıtma sistemlerinde, atıksu arıtma tesislerinde anaerobik bakterilerin aktiviteleri üzerine, boyarmadde ve ağır metal içeren çıkış sularının etkisini belirlemek amacıyla da çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



### 1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Dünyada, endüstriyel gelişmeye bağlı olarak zehirli ağır metaller ve boyar maddelerin alıcı ortamlara deşarjı ile çevre kirlenmesi artmaktadır. Bu kirleticilerden ağır metaller, metabolik reaksiyonları yavaşlatmakta ve canlı organizmalar için aşırı derecede zehir etkisi yapmaktadırlar. Mikroorganizmaları kullanarak ağır metallerin biyolojik giderilmesi ve renk giderimi, sadece bilimsel yenilik açısından değil, sanayideki potansiyel uygulanırlığı açısından da son yıllarda büyük ilgi görmeye başlamıştır. Endüstriyel atıksu arıtımı son yıllarda oldukça yoğun çalışılan konulardandır. Değişik endüstrilerden gelen farklı kirletici parametreleri; fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle giderilebilmektedir. Bu çalışmada tekstil, deri, boya, kozmetik, kağıt, metal sanayi gibi endüstrilerden gelen renk ve ağır metallerin anaerobik sistemlerde giderimi ve bu giderim sırasında bu kirleticilerin toksik etkilerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle farklı konsantrasyonlardaki boya ve ağır metallerin anaerobik arıtımda özellikle besi maddesi yani KOI (kimyasal oksijen ihtiyacı) giderimine etkisi izlenerek, çalışmada kullanılan ağır metal ve boya için uygun arıtım veya toksik etki koşulları belirlenecektir.

Gerek ağır metaller, gerekse özellikle tekstil endüstrisinde kullanılan değişik tür ve özellikteki boyalar alıcı ortam için toksik etki yapmaktadır. Endüstrilerden kaynaklanan ağır metaller genel olarak bakır, krom, nikel, kurşun, çinko ve kadmiyumdur. Bunlar; tekstil, metal, seramik, cam, pil gibi değişik endüstrilerden kaynaklanmaktadır (Panday ve diğerleri, 1985 ).

Gerek ağır metal, gerekse renk gideriminin fiziksel ve kimyasal yöntemlerle yapıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Ağır metal giderimi için kimyasal çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, membran teknolojileri ve adsorbsiyon gibi yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Renk gideriminde de ileri oksidasyon prosesleri ( fenton, hidrojen peroksit ile oksidasyon vb), koagülasyon-flokülasyon, kimyasal çöktürme en çok kullanılan yöntemlerdir (Papic ve diğerleri, 2004)

Bu çalışmada biyolojik arıtma ile ağır metal ve renk giderimi ve /veya giderimdeki toksik etkileri araştırılacaktır. Endüstriyel kaynaklı atıksuların genel olarak biyolojik arıtımı zordur. Ancak birçok avantajından dolayı ( kimyasal madde kullanımının olmaması, oluşan atık çamur miktarının az olması v.b) tercih edilmektedir. Çeşitli ağır metal toksisitelerinin kesikli ( batch) olarak serum şişeleri deneyleriyle incelendiği Yukarı Akışlı Anaerobik Reaktördeki (Akkoyun, 2004) çalışmanın devamı olarak sürekli sisteme seçilen iki ağır metalin verilmesi incelenecektir. Çalışmanın bu kısmında amaç; anaerobik reaktörde (UASB) iki farklı hidrolik alıkonma süresinde (HRT= 12 saat ve HRT= 24 saat) sisteme verilen bakır ve çinko ağır metallerinin KOI giderimine etkileri incelenecektir. Aynı zamanda hidrolik alıkonma süresinin (HRT) ağır metal toksisitesi üzerindeki etkilerine bakılacaktır.

Son yıllarda, ağır metal kirlenmesi kadar önem arz eden bir diğer bir kirlilik ise renk kirliliğidir. Şu an için ülkemizde uygulanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde renk ile ilgili bir parametre bulunmamasına rağmen, Avrupa Birliği çevre yasaları veya ABD Çevre Ajansı ölçütleri

göz önüne alındığında renk, özellikle tekstil endüstrisi için bertaraf edilmesi zor bir parametre haline gelmektedir. Renkli organik bileşikler atıksuyun organik yük bakımından genellikle az bir miktarını oluşturmalarına rağmen, ortama renk vermeleri bunları estetik olarak kabul edilmez kılmaktadır. Atıksuya bakıldığında görülen ilk kirlilik renktir ve bunun su yataklarına verilmeden önce uzaklaştırılması gerekir. Çünkü alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve foto sentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Bu açıdan renk giderim işlemi ekolojik öneme sahiptir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için, mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın ve mikrobiyal kütlenin kimyasına bağlıdır (Levin ve Ark., 2004). Bu nedenle, kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur.

Sonuç olarak, bu çalışmada ağırmetal ve renk içeren endüstriyel atıksuların biyolojik olarak arıtımı ( özellikle anaerobik) sırasında KOI giderimi üzerine hangi mertebelerde etkilediği belirlenecektir.

## 2. HAVASIZ ARITMANIN ESASLARI

### 2.1. Mikrobiyoloji

Havasız arıtma farklı mikroorganizma gruplarının rol aldığı oldukça kompleks bir biyokimyasal süreçtir (Öztürk, 1999). Bu proseslerde üç bakteri grubunun rol oynadığı belirlenmiştir. İlk bakteri grubu, kompleks polimerlerin hidrolizi ve fermantasyonunda görevli olan fermantasyon bakterileridir. Bunların faaliyetleri sonucu, succinate, lactate ara metabolize ürünleri oluşur. İkinci fazda yani asitleşme fazında hidrojen üreten asit bakterileri ve syntrophic olarak bilinen değişik bakteri türleri bulunur. Bunlar birinci fazda oluşan fermantasyon ürünlerini asetat, hidrojen ve CO<sub>2</sub>'ye çevirirler. H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve asetat, metanlaşma fazı olarak bilinen üçüncü faz boyunca indirgenerek metana dönüşürler. Bu aşamada görev alan bakteriler metan bakterileri olarak tanımlanmaktadır ve metan bakterileri, anaerobik çürüme proseslerini gerçekleştiren bakteri grupları arasında en iyi bilinenlerdir (Filibeli vd, 2000).

**Çizelge 2.1.** Başlıca anaerobik mikroorganizma grupları (Öztürk, 1999)

Asit Bakterileri	Bütirik ve propiyonik asit üretenler
	Asetik asit üretenler
Metan Bakterileri	Asetik asit kullananlar
	Hidrojen kullananlar

Evsel atıksu arıtma çamuru çürütme tesislerinde tesbit edilen başlıca mikroorganizma grupları Çizelge 2.1 de verilmektedir (Öztürk, 1999).

#### 2.1.1. Hidroliz

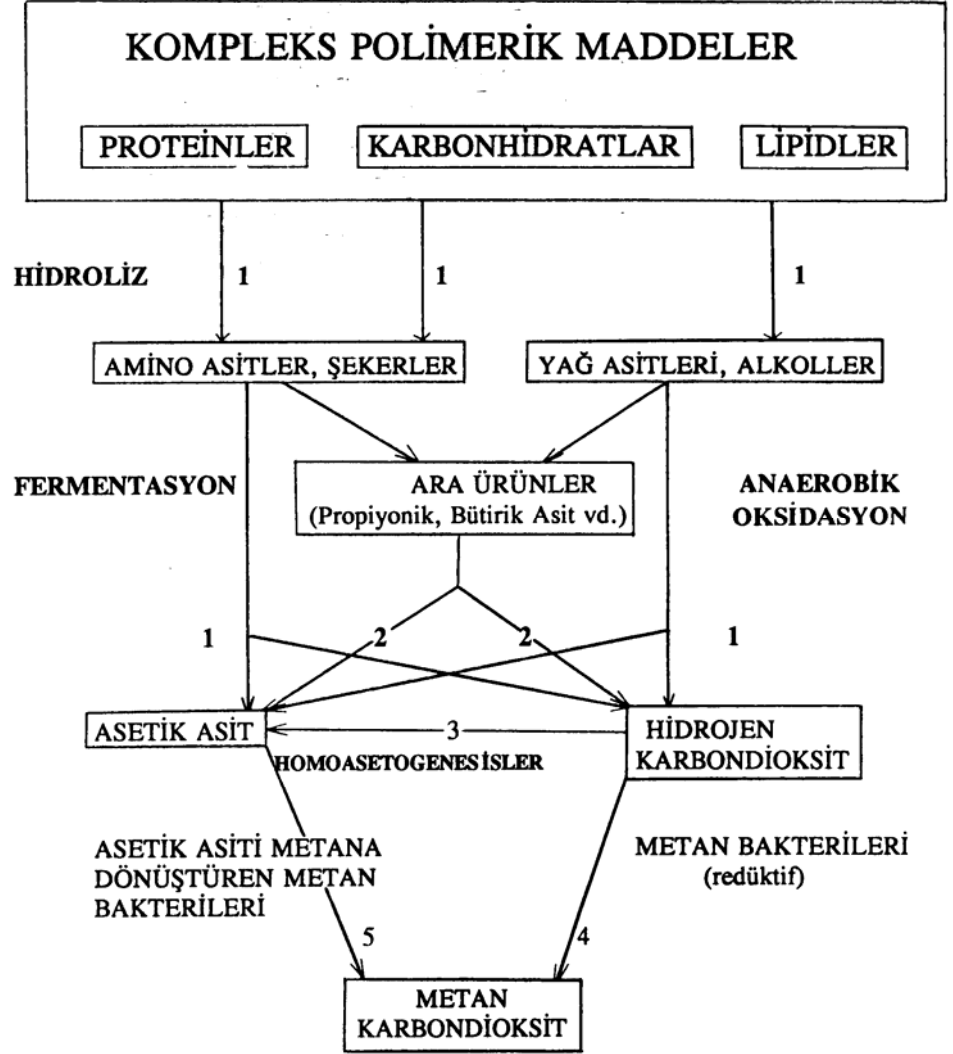
İlk fazda metabolize edilen polimer sınıfları; polisakkaritler, proteinler, nükleik asitler ve yağlardır (Filibeli vd, 2000). Bu aşamada proteinler aminoasitlere; yağlar, yağ asidi ve gliserine; nişasta, glikoz ve dextroza; selülöz, glikoza hidroliz olurlar (İleri, 2000). Hidroliz hücre dışı enzimlerce gerçekleştirilen oldukça yavaş bir süreçtir. Reaksiyon hızını etkileyen en önemli faktörler pH, sıcaklık ve çamur yaşı (Mikroorganizma bekleme süresi)'dir. Havasız arıtmada hidroliz, organik madde özellikleri, reaktör tipi, sıcaklık ve yüklemekten etkilenmektedir (Ubay, 1993).

#### 2.1.2. Asitleşme aşaması

Asit üretimi safhasında hidroliz ürünleri asetik asit veya reaktördeki işletme şartlarının kararlı olmaması halinde, propiyonik, butirik, izobutirik, valerik ve izovalerik asit gibi ikiden fazla karbonlu yağ asitlerine dönüştürülür (Öztürk, 1999).

Asetik asit bakterileri çoğalmaları için gerekli enerjiyi organik asit ve solventlerin asetik asit, H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> 'e parçalanması sonucu açığa çıkan enerjiden sağlarlar. Termodinamik sebeplerle asetik asit bakterileri sadece H<sub>2</sub> kullanan mikroorganizma alt grupları ile birlikte yaşarlar. Asetik asit bakterileri aynı zamanda H<sub>2</sub> üreten asetojenik bakteriler olarak da anılmaktadır (Öztürk, 1999).

Asitleşme aşamasında pH = 3-3,5 civarındadır ve ortamdaki KOI konsantrasyonları uzun süre değişmeden kalır. Ortam pH'ı ayarlandığında belirli bir süre sonra KOI indirgenmeye başlar, bunun anlamı CH<sub>4</sub> bakterilerinin oluşmaya başlaması demektir (Filibeli vd, 2000).

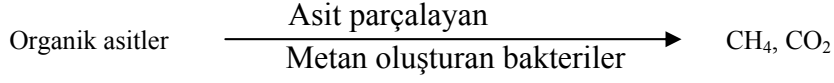


Şekil 2.1. Polimerik yapıdaki maddelerin havasız ayrışma safhaları (Ubay, 1993)

- |   |   |
|---|---|
| 1. Fermantasyon bakterileri             | 4. CO <sub>2</sub> Kullanılan Metan Bakterileri |
| 2. H <sub>2</sub> Üreten Bakteriler     | 5. Asetik Asit Kullanan Metan Bakterileri       |
| 3. H <sub>2</sub> Kullanılan Bakteriler |   |

### 2.1.3. Metan oluşum safhası

Anaerobik bozunma işleminin devam edebilmesi için, organik asitleri metan ve CO<sub>2</sub> haline dönüştüren gazlaşma aşamasının oluşması gerekir. Metan üretimi yavaş bir süreçtir ve genellikle havasız arıtmada hız sınırlayıcı safha olarak kabul edilmektedir (Filibeli vd, 2000).



Asit parçalayan metan oluşturan bakteriler, çevre şartlarına çok hassas ve mutlak şekilde anaerobik olan bakterilerdir. Sıcaklık, pH ve oksijen yokluğuna sıkı sıkıya bağlıdırlar. Metan bakterilerinin çoğalma hızı asit oluşturan bakterilerinkinden yavaştır. Ancak belli bir maddeyi kullanabilme yeteneğine sahiptirler. Örneğin bazı türleri sadece alkolleri, bazı türleri ise sadece organik asitleri parçalayabilirler (Filibeli vd, 2000).

Metan bakterileri, fizyolojik yapıları gereği en etkili şekilde pH= 6.7-8.0 aralığında faaliyet gösterirler. Grup halinde metan bakterilerinin kullanabilecekleri besin maddeleri oldukça sınırlı olup bunlar asetik asit, H<sub>2</sub> ve tek karbonlu bileşiklerdir (Çizelge 2.2) (Öztürk, 1999).

**Çizelge 2.2.** Metan bakterilerinin kullandıkları besin maddeleri (Öztürk, 1999)

Besin maddeleri	Son Ürünler
CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O
Asetik asit	0.25 CH <sub>4</sub> + 0.75 CO <sub>2</sub> + 0.5 H <sub>2</sub> O
Metanol	0.75 CH <sub>4</sub> + 0.25 CO <sub>2</sub> + 0.5 H <sub>2</sub> O
Metilamin + 0.5 H <sub>2</sub> O	0.75 CH <sub>4</sub> + 0.25 CO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>
Dimetilamin + H <sub>2</sub> O	1.5 CH <sub>4</sub> + 0.5 CO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>
Trimetilamin + 1.5 H <sub>2</sub> O	2.25 CH <sub>4</sub> + 0.75 CO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>

#### 2.1.4. Anaerobik mikroorganizmalar arasındaki karşılıklı ilişkiler

Havasız arıtma alanındaki mevcut bilgiler, 3 grup bakterinin kolektif çalışması gerektiğini ortaya koymaktadır. Asetat kullanan metan bakterileri fermantasyon bakterileri ile müşterek çalışarak asetik asit konsantrasyonu ve pH'yı kontrol ederler. Asetat kullanan metan bakterilerinin çoğalma hızları nispeten yavaş (minimum ikilenme zamanları 2-3 gün, T = 35°C'de), buna karşılık fermantasyon bakterilerinin ise oldukça hızlıdır. (2-3 saat, T = 35°C'de). Dolayısı ile organik yükün artması durumunda asit üretimi istenen şekilde gerçekleşebildiği halde, metan üretimi aynı hızla cereyan etmeyebilir ve reaktörde aşırı uçucu asit birikimi ile karşılaşılabilir.

**Çizelge 2.3.** Havasız ayrışmanın herbir adımında etkili olan bakteriler (Ubay, 1993)

<b>Proteinleri amino asit ve şekere dönüştüren bakteriler:</b>
Clostridium, Proteus vulgaris, Peptococcus, Bacteriodes, Bacillus, Vibrio
<b>Karbonhidratları amino asit ve şekere dönüştüren bakteriler:</b>
Clostridium, Acetovibrio cellulities, Staphylococcus, Bacteriodes
<b>Lipidleri yüksek moleküllü yağ asitleri, alkoller, amino asit ve şekere dönüştüren bakteriler:</b>
Clostridium, Staphylococcus, Micrococcus
<b>Amino asit ve şekerleri yüksek moleküllü yağ asitleri ve alkollere dönüştüren bakteriler:</b>
Zymomonas mobilis
<b>Amino asitleri doğrudan asetata dönüştüren bakteriler:</b>
Lactobacillus, Escherichia, Staphylococcus, Micrococcus, Bacillus, Pseudomonas, Desulfovibrio, Selenomonas, Veillonella, Sarcina, Streptococcus, Desulfobacter, Desulfuromonas
<b>Aminoasitleri ara ürünlere dönüştürenler:</b>
Clostridium, Eubacterium, Streptococcus
<b>Yüksek moleküllü yağ asitlerini ve alkolleri ara ürünlere dönüştürenler:</b>
Clostridium, Syntrophomonas wolfei
<b>Ara ürünleri Asetat ve hidrojene dönüştürenler:</b>
Syntrophomonas wolfei, Syntrophobacter wolinii
<b>Asetatı hidrojene dönüştürenler:</b>
Clostridium aceticum
<b>Asetatı metana dönüştüren bakteriler:</b>
Methanotrhis, Methanosarcina, Methanospirillum
<b>Hidrojeni metana dönüştüren bakteriler:</b>
Methanobacterium, Methanobrevibacterium, Methanoplanus

## 2.2. Çevresel Koşullar

Havasız arıtmayı gerçekleştiren mikroorganizma topluluğunun kapasitesinden azami yararlanabilmek için reaktörde optimum çevre şartlarının sağlanması gerekir (Öztürk, 1999).

Anaerobik proseslerde, metanojenlerin ve substrat türüne bağlı olarak gelişen diğer mikroorganizmaların çoğalma hızını etkileyen çevresel faktörler; pH, sıcaklık, iyonlaşma şiddeti veya tuzluluk, nütrientler, oksitleyici maddeler, toksik veya inhibe edici bileşenlerdir. Anaerobik arıtmayı gerçekleştiren mikroorganizmalar çevresel koşullara oldukça duyarlıdır. Bakteri faaliyetini etkileyen ve verimli bir anaerobik arıtma için gerekli olan optimum koşullar Çizelge 2.4’de verilmektedir. Metanlaşma safhasında uygun çevre koşulları ise Çizelge 2.5’de özetlenmektedir (Malina ve Pohland, 1992).

**Çizelge 2.4.** Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevresel koşullar (Malina ve Pohland, 1992)

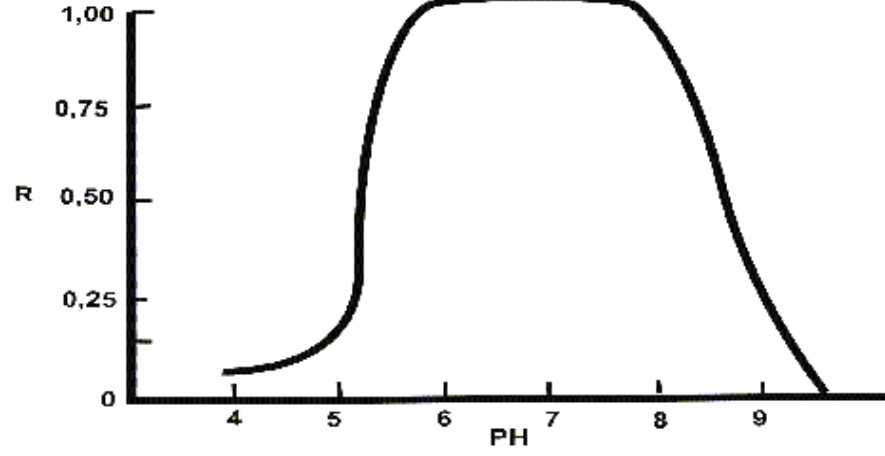
Parametre	Optimum Çevresel Koşullar
Atıksu Kompozisyonu	C, N, P ve iz elementler içermeli, toksik, inhibitör ve oksitleyici elementler içermemelidir.
Sıcaklık (°C)	25-38 (Mezofilik); 50-60 (Termofilik)
KOI/N/P	300/5/1
pH	6,5-7,6
Alkalinite (mg CaCO <sub>3</sub> /lt)	1000-4000 (2000)
Toplam Uçucu Asitler (VFA, mg/lt)	< 1000-1500
Toplam Uçucu Asit/Alkalinite	< 0,1
Toksik Maddeler	-

**Çizelge 2.5.** Metan fermantasyonunda gerekli çevresel koşullar (Malina ve Pohland, 1992)

Parametre	Optimum	Maksimum
pH	6,8-7,4	6,4-7,8
Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli (mV)	520-530	490-550
Uçucu Asitler (mg/lt, asetikasit)	50-500	> 2000
Toplam Alkalinite (mgCaCO <sub>3</sub> )	1500-2000	1000-3000
Gaz Oluşumu (m <sup>3</sup> /kgVSS)	1,06-1,25	-
Gaz Bileşimi (% CH <sub>4</sub> )	65-70	-
Sıcaklık (°C)	30-35	-
İnorganik Tuzlar (mg/lt)		
-NH <sub>4</sub>	-	3000
-Na <sup>+</sup>	-	3500-5500
-K <sup>+</sup>	-	2500-4500
-Ca <sup>+2</sup>	-	2500-4500
-Mg <sup>+2</sup>	-	1000-1500

### 2.2.1. pH

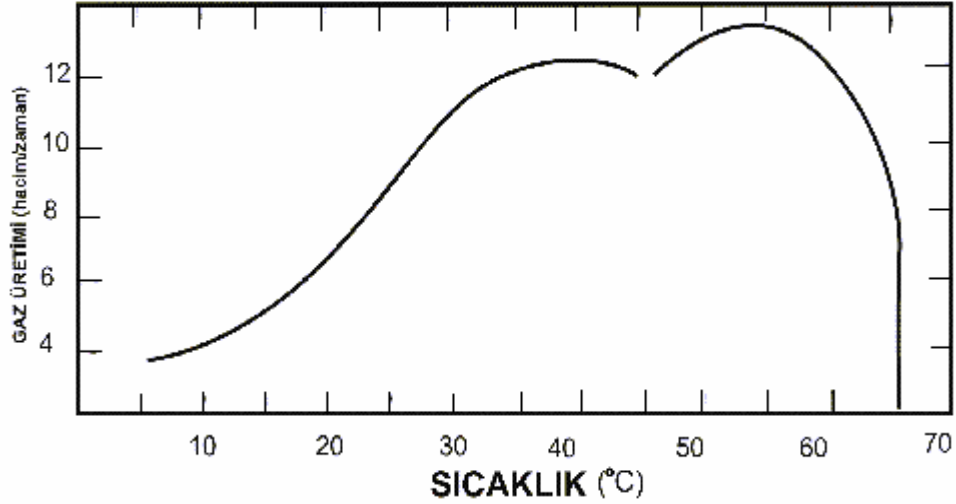
Metan üreten bakteriler pH'a oldukça duyarlıdır ve bu nedenle verimli bir arıtma için sistem pH'ının 6,5-7,6 arasında olması önerilmektedir (Filibeli vd, 2000). Bu tür bakterilerin rölatif aktivitelerinin (asetat kullanım hızlarının) pH ile değişimi Şekil 2.2'deki gibidir. pH>8 için aktivitenin aniden düşmesi ortamdaki serbest (iyonize olmamış) NH<sub>3</sub> miktarıyla da ilgilidir (Öztürk, 1999).



Şekil 2.2. Metan bakterilerinin rölatif aktivitelerinin (R), pH ile değişimi (Clark ve Speece, 1970)

### 2.2.2. Sıcaklık

Havasız arıtmada başlıca iki sıcaklık aralığı vardır. Bunlar mezofilik 25~40 (opt. 35°C) ve termofilik 50~60° (opt. 55°C) sıcaklık kademeleri olarak adlandırılır. Metan üretimi sıcaklık arttıkça artarak ~35°C'de birinci pik değerine ulaşır. Ancak 45°C civarında bir sınır ayırt edilir. Bu değerin üzerinde termofilik kademe başlar ve metan üretimi 55°C'de maksimum değerine ulaşmaya kadar yeniden artar (Şekil 2.3). Bu yüzden havasız reaktörler mezofilik kademede ~35°+2°C, termofilik kademede ise 55°+2°C sıcaklığında işletilir (Öztürk, 1999).



Şekil 2.3. Anaerobik arıtmada sıcaklığın gaz üretimine etkisi (Price ve Cheremisinoff, 1981)

Havasız arıtmada sıcaklığın olabildiğince sabit tutulması ve gün içinde 2°C'den fazla düşmemesi gerekir. Çoğalma hızları daha yüksek olan asit bakterileri sıcaklık değişimlerine daha çabuk uyum sağlarlar. Ancak metan bakterileri bu değişime aynı hızla uyum gösteremedikleri için sistemde dengesizlik ve uçucu asit birikimi gözlenir (Öztürk, 1999). Dolayısıyla, verimli bir işletim için sıcaklığın sistem içerisinde istenilen değerde tutulması oldukça önemlidir.



### 2.2.3. İyonlaşma şiddeti veya tuzluluk

Metan oluşumu üzerine tuzluluğun etkisi deniz ortamında test edilmektedir ve genellikle nehir ağızları ve bataklık bölgelerindeki sularda metan oluşumu deniz ortamına oranla daha fazla olmaktadır. Tuzluluk 0,2 M NaCl mertebelerindeyse karışık metanojenik popülasyonlar üzerinde minimum etkiler gözlenir; ancak daha yüksek tuzluluk konsantrasyonlarında inhibe edici etkisi vardır. Toplam iyonlaşma şiddeti kimyasal aktiviteyi etkilemektedir (Malina ve Pohland, 1992).

### 2.2.4. Oksitleyici Maddeler

Havasız arıtmada kararlılığın sağlanabilmesi için ortamda kesinlikle serbest oksijen bulunmamalıdır. Oksijen kimyasal olarak bağlı olsa bile arıtma sürecini olumsuz olarak etkilemektedir. Bu yüzden  $\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{HS}^-$  vb, maddeler havasız sistemlerin verimlerini olumsuz yönde etkilemektedir.

Sülfat gideren bakteriler pH ve sıcaklık değişikliklerine daha az hassastırlar. Diğer bir önemli etkileri de, ortaya çıkan  $\text{H}_2\text{S}$ 'nin yüksek konsantrasyonlarda havasız arıtmayı inhibe etmesidir (Öztürk, 1999).

Sülfür bileşiklerinin zehirli etkilerinin Sülfat>Tiyosülfat>Sülfür< $\text{S}^{2-}$  sırasına göre arttırdığını tespit etmişlerdir (Khan ve Trottier, 1978).

5000 mg/l'den daha az  $\text{SO}_4^{2-}$  konsantrasyonlarının asetat kullanan metan bakterilerini önemli ölçüde inhibe etmediğini belirtmektedir (Lettinga, 1986).

Ortamdaki serbest  $\text{H}_2\text{S}$  konsantrasyonunun 250 mg/l'ye ulaştığında asetattan  $\text{CH}_4$  üretiminin tamamen inhibe edildiğini tespit etmişlerdir (Kroiss ve Plahl-Webnegg, 1983).

$\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  ve  $\text{S}^{2-}$  formundaki toplam çözülmüş sülfür konsantrasyonunun 50-100 mg/l olması halinde, havasız reaktörlerde önemli bir inhibisyona yol açmadığını ve reaktörün 200 mg/l'ye kadar ki konsantrasyonlara alıştılabildiğini belirtmektedir (Mc Carty, 1964).

### 2.2.5. Nütrientler

Biyokitle oluşumunun hızlı olduğu işletmeye alma dönemlerinde KOI/N/P oranı 300/5/1 ~ 500/5/1 aralığında tutulur. Kararlı işletme hallerinde ise 700/5/1 oranı uygulanabilir (Öztürk, 1999).

N ve P gibi makro nütrientler yanında Na, K, Mg, Fe, S, Ni, Co, Mo, Se ve W gibi iz elementlerin de havasız arıtma için gerekli olduğu tesbit edilmiştir. Özellikle diğer bütün çevre şartları optimum olduğu halde yeterli KOI giderimi ve düşük UA (Uçucu Asit) seviyeleri elde edilmezse, iz element eksikliği söz konusu olabilir. Bu durumda asgari Fe, Co, Ni gibi üç önemli iz elementin reaktörde 0,1 mg/l seviyesi elde edilecek miktarda özel bir formül (1 mg  $\text{FeCl}_2$ /l-reatör, 0,1 mg  $\text{NiCl}_2$ /l-reatör) halinde dozlanması gerekebilir. Havasız arıtmada müsbet etkisi belirlenmiş 10 iz element ve tavsiye edilen konsantrasyonları Çizelge 2.6'da verilmiştir (Öztürk, 1999).

**Çizelge 2.6.** Havasız arıtmadaki 10 önemli iz elementin minimum miktarları (Asetat kullanım hızı, AKM=30-60 kg Asetat/m<sup>3</sup>-gün,  $\Theta_c=5$  gün, T=35°C, pH=6,8)

Minimum dozlar (mg/l reaktör-gün)		Reaktördeki çözülmüş iz element konsantrasyonu (mg/l)
NH <sub>4</sub> -N	100	70
PD <sub>4</sub> -P	40	0,1
S	10	4,0
Ca	5	3
Mg	1	3
Fe	1	0,5
Ni	0,2	<0,01
CO	0,1	0,05
K	100	555
Zn	0,1	0,05

#### 2.2.6. Toksikite ve inhibisyon

Birçok madde yüksek konsantrasyonlarda toksik özellik gösterirken düşük konsantrasyonlarda reaksiyonları teşvik edici rol oynamaktadır. Örneğin; 200-1000 mg/l toplam amonyak azotu sistem reaksiyonlarını olumlu yönde etkilerken, konsantrasyonun 3000 mg/l değerine ulaşması maddenin inhibe edici özellik kazanmasına neden olmaktadır (Malina ve Pohland, 1992). Buna karşılık 0,1-10 mg/l'lik oldukça düşük seviyelerdeki çözülmüş ağır metaller ve bazı organikler inhibe edici olarak dikkate alınmaktadır. Anaerobik arıtmaya inhibisyon etkisi gösteren maddelerin birçoğu inorganik alkali, toprak alkali, ağırmetaller, amonyum azotu ve sülfürdür. Anaerobik ayrışma prosesini etkileyen bazı maddelerin inhibe edici konsantrasyonları Çizelge 2.7'da verilmektedir (Filibeli vd, 2000).

**Çizelge 2.7.** Bazı maddelerin anaerobik arıtmı inhibe edici konsantrasyonları (Filibeli vd, 2000)

Madde	Zararlı Konsantrasyon Seviyesi (mg/l)
$\text{NH}_4^+$ , $\text{NH}_3$	1500-2000*
$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{HS}^-$ , $\text{S}^{2-}$	100-150
$\text{Na}^+$	3500-6000
$\text{K}^+$	2500-5000
$\text{Ca}^{+2}$	2500-5000
$\text{CN}^-$	0,5-1
Alkil benzen sülfonat	500-700
$\text{Mg}^{+2}$	1000-1500
$\text{Cr}^{+3}$	150-400
$\text{Cr}^{+6}$	3
$\text{Zn}^{+2}$	1
$\text{Ni}^+$	2
$\text{Cu}^{+2}$	0,5
$\text{SO}_3^{-2}$	200

\*özellikle pH>7,5 de zararlı

### 2.2.7. Alkalinite

Anaerobik arıtma tesisinin işletiminin uygun pH'da yapılabilmesi için yeterli alkalinitenin sağlanması gerekir. Organik maddelerin bozunmasıyla ortaya çıkan alkalinite kendini öncelikle bikarbonat formunda göstermektedir (Filibeli vd, 2000).

pH = 6,6-7,4 değerleri arasında toplam gaz hacminin %30-40'ını karbondioksit gazı oluşturmakta ve bikarbonat alkalinitesi 1000-5000 mgCaCO<sub>3</sub>/lt değerleri arasında kalmaktadır. Yaklaşık olarak 3000 mgCaCO<sub>3</sub>/lt olmaktadır. Anaerobik sistemlerde toplam alkalinite bikarbonat alkalinitesine eşdeğer sayılabilir. Alkalinitenin bir kısmı uçucu asit tuzlarından kaynaklanmaktadır ki, uçucu asitlerin bikarbonatla reaksiyonundan karbondioksit gazı açığa çıkmaktadır. Düşük uçucu asit konsantrasyonlarında bikarbonat alkalinitesi toplam alkaliniteyi göstermesine rağmen uçucu asit konsantrasyonlarının artmasıyla bikarbonat alkalinitesi toplam alkalinite değerinden çok daha küçük bir değer almaktadır. Uçucu asit konsantrasyonlarının %83,3'ü uçucu asit tuzları olarak alkaliniteye katkıda bulunmaktadır.

Emniyetli bir işletme için mümkünse yükleme stratejisi, TUA/Alkalinite oranı 0,1'i geçmeyecek şekilde ayarlanmalıdır. TUA/TA oranı ~0,3 olduğunda sebebi araştırmalı ve gerekli kontrol tedbirleri uygulanmalıdır (Öztürk, 1999).

### 3. YUKARI AKIŞLI ÇAMUR YATAKLI ANAEROBİK REAKTÖRLER (UASB)

UASB reaktörler yüksek hızlı anaerobik prosesleri içerisinde oldukça yaygın kullanılan basit sistemlerdir. Reaktör tasarımıyla ilgili konular basit olmasına karşın bu anaerobik prosesi tanımlamak için geliştirilen temel teoriler ve bu teorilerin UASB arıtım sistemlerine uygulanması basit değildir. Son zamanlarda yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörlerde yapılan çalışmalar, anaerobik ön arıtma işlemlerinin, tropikal iklimi olan yerlerde evsel nitelikli atıksular ve çeşitli endüstriyel atıksuların arıtılması için uygun olduğunu ortaya koymuştur. Günümüzde çeşitli endüstriyel atıksuların anaerobik arıtımı için gerçek ölçekte kurulmuş ve verimli bir şekilde işletilen yukarı akışlı çamur yatak sistemleri mevcuttur. UASB sistemleri hem çok küçük ölçekte hem de çok büyük ölçekte kullanılabilir. Pilot çalışmalar ve gerçek boyutlu sistemler üzerinde yapılan çalışmalar, UASB reaktörlerinin 4 saat gibi kısa bir hidrolik alıkonma süresinde %75–95 BOI giderimi sağladığını göstermiştir (Lettinga ve Hulshoffpol, 1991). Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak (UASB) reaktörüne ait kesit Şekil 3.1’de verilmiştir.

UASB reaktörlerin endüstriyel atıksu arıtımında çok başarılı olarak kullanılabilmeleri onların düşük konsantrasyonlarda organik madde içeren evsel atıksu arıtımında da kullanılabilirliklerini gündeme getirmiştir. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde UASB reaktörlerin düşük maliyetli olması, son çökeltme ihtiyaç duyulmaması ve işletmedeki kolaylıkları gibi avantajları ile UASB reaktörler hem konvansiyonel süspanse anaerobik arıtma sistemleri ve anaerobik filtreler gibi bağlı büyümeyi temsil eden biyolojik arıtma sistemlerine hem de aerobik aktif çamur sistemlerine alternatif olabilecek bir biyolojik arıtmadır.

Proses stabilitesi, kullanılan alan azlığı, hava kirliliğine neden olmaması ve enerji eldesi UASB prosesinin avantajlarını teşkil etmektedir. UASB reaktörlerde aşu mikroorganizma olarak granül çamur kullanılması kompakt bir matriks yapısı içindeki anaerobik bakterilerin pH değişimlerine, düşük veya yüksek organik yüklere maruz kalma gibi elverişsiz koşullardan korunmasını sağlar. Granüller diğer aerobik ve anaerobik biyolojik büyüme sistemlerindeki bakterilerden daha yüksek hücre yoğunluğuna sahip olduklarından birim reaktör hacmi başına daha yüksek metabolik aktiviteye sahiptirler. Bu nedenle granül pelleti içindeki mikroorganizmalar arıtma tesisinin çalışmadığı ve besin maddesinin gelmediği zaman aralıklarında aerobik arıtma sistemleri ile diğer anaerobik bağlı ve süspanse büyüme sistemlerindeki mikroorganizmalarla kıyaslandığında; içsel solunum fazında bile canlılıklarını muhafaza edebildikleri, düşük besin maddesi konsantrasyonlarında verimli olarak büyüdükleri, 8-15°C gibi düşük sıcaklıklarda bile KOI arıtma verimi ile gaz ve metan oluşma verimlerinin düşmediği gözlenmiştir. Ayrıca granüllerin çok iyi çökelebilmelerine sahip olması çıkış suyu kalitesini artırmaktadır. Bu nedenle mevsimsel kullanım yoğunluğu olan tatil beldeleri, turistik merkezler ile şehir kanalizasyon sularının arıtılmasında aerobik aktif çamur sistemlerine alternatif arıtma sistemi olarak gösterilebilir (Sponza, 1998).



Şekil.3.1 Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak (UASB) reaktörüne ait kesitler

### 3.1. Granül Çamur

Birçok atıksuyu arıtan reaktörlerde granül çamurun varlığına gerek duyulmamasına karşın UASB reaktörlerinde granül çamur çok önemlidir. UASB reaktörlerindeki biyomas formlarının flokları Dolfing (1986) tarafından şöyle tanımlanmıştır;

- a- **Pelletler** : Yapısının iyi şekilde bilindiği hızlı çöken partiküllerdir.
- b- **Granül** : Topluluk halinde görülen pelletlerdir.

Granül çamurda, mikroorganizmalar sıkı ve kompakt bir matris yapısı içinde yer alarak adeta bir pellet çamur oluştururlar. Ortamda substrat olarak hidrojen olduğunda ve hidrojenin kısmi basıncı ve amonyum konsantrasyonu uygun olduğunda mikroorganizmalar tarafından oluşturulan aminoasitler hücre dışı polipeptidler şeklinde hücre dışına alınarak bakterilerin ipliksi mikroorganizmalar oluşturmalarına ve bunların birbirine bağlanarak bir topak oluşturmalarına neden olur. Granül çamur çok iyi çökelme hızına sahip olup oluşan/atılan çamur miktarı çok az olmaktadır. Bu, çamur içindeki mikroorganizmaları pH ve değişken organik yüklere karşı korur. Granül çamur yapısı içindeki mikroorganizmalar, besin maddesi yetersiz olduğunda veya arıtma tesisinin çalışmadığı zamanda bile içsel solunum fazında düşük bir metabolik aktivite ile canlılıklarını sürdürebilirler. Granül çamur yapısı içindeki mikroorganizmalar 8-15°C sıcaklıklarda bile yüksek organik madde giderme ile gaz oluşturma verimleri sağlarlar. Klasik anaerobik çamura oranla daha yüksek spesifik metabolik aktiviteye sahiptirler. Klasik anaerobik çamurda spesifik metabolik aktivite 0,1 kgKOI/AKMgün iken, granül çamurda bu değer 1 kgKOI/AKMgün olarak saptanmıştır (Sponza, 1998).

Granül çamur oluşum prosesi hem fiziksel floklaşmadan hem de spesifik anaerobik bakterilerin bir araya gelmesinden meydana gelmektedir. Genel olarak granülleşme için çevresel koşulların sağlanması gerekmektedir (uygun sıcaklık, pH vb.). Granülleşmenin açıklanması şunlara bağlıdır.

- a- Uygulanan debi ve yükleme rejimleri
- b- Besleme çamurunun özellikleri
- c- Atıksuyun özellikleri

**Uygulanan debi ve yükleme rejimleri:** Granülleşme işlemi tam karışimli yüksek hızlı anaerobik proseslerde meydana gelmez (Anaerobik kontakt prosesler gibi). Granüller iyi çökme özellikleriyle ve yoğun çamur yataklarıyla kendini göstermektedir. Bu yüzden UASB reaktörler çamurun özelliğine bağlı olarak sanki bir biyofilm prosesi ya da bir süspanse biyokütle prosesi veya her ikisinin karışımı olarak düşünülebilir. Değişik araştırmacılar granül çamuru atık aktif çamurdan yüksek hidrolik basınç altında değişik süreler içinde (ort. 8 saat) elde etmişlerdir.

**Besleme çamurunun özellikleri:** Herhangi bir biyolojik sistemde olduğu gibi girişteki atıksu istenilen organizmayı içermiyorsa besleme yapılması zorunludur. Bu yüzden UASB reaktörler için besleme çamuru anaerobik parçalanmanın tamamlanması için anaerobik bakteri içermelidir. UASB reaktörlerin kuruluş aşamasında az miktarda granül çamurun ilave edilmesi zaman içinde granülleşme işleminin düzeldiğini göstermiştir. Bu yüzden granülleşme işleminde spesifik bakterilerin rol oynadığı düşünülmektedir (Hulshof Pol ve diğ., 1988).

**Atıksuyun özellikleri:** Yapılan çalışmalar granülleşme işleminin kolay olarak çözünebilir besi endüstrisi atıksuları ile meydana geldiğini göstermiştir (Hickey ve diğ., 1991). Karbonhidrat atıksularının sıkıştırılmış ve kararlı granüller oluşturduğu belirlenmiştir (Wentzel ve diğ., 1994). Eğer yüksek yağ konsantrasyonu içeren atıklarla çalışılıyorsa granülleşmenin meydana gelmesi zordur. Sem-Soon, 1991 yılında uzun zincirli yağ asitlerini karbon kaynağı olarak kullandığında granülleşmenin gerçekleşmediğini gözlemiştir.

Metal iyonlarının varlığı özellikle Ca'un varlığının granülleşme prosesini kolaylaştırdığı belirlenmiştir (Mahoney et al, 1987; Coil and Balfour, 1985). Evsel atıksu UASB reaktörlerinin granülleşme varlığı olmadan işletildiği görülmüştür.

### 3.2. Granül Çamur İçeren UASB Reaktörlerinin Avantajları

UASB prosesinin en önemli avantajı; yapımı, inşası ve işletiminin basit olmasıdır. Herhangi bir ilave taşıyıcı ortama veya mikroorganizmanın yoğunlaştırılması işlemine gereksinim duyulmamaktadır. Granül çamur mikroorganizmaları çok iyi çökebilme özellikleri ile mükemmel bir sıvı-katı faz ayırımı sağlayarak çok iyi bir çıkış suyu kalitesinin oluşmasına hizmet ederler. Böylece; ön veya son çökeltimden birine ihtiyaç duyulmamakta olup, sistemden elde edilen metan üretiminin iyi, oluşan çamur miktarının az olması sistemin ekonomikliğini artırmaktadır. UASB sistemi, anaerobik filtreler ve tam karışimli anaerobik reaktörlerle karşılaştırıldıklarında giriş suyundaki pH değişimlerine ve şok yüklere karşı daha dayanıklı olduğu

gözlenmiştir. UASB reaktörlerde kullanılan alan azlığı, reaktörde biyomas geri dönüşüne gerek duyulmaması, prosesin kararlılığı, işletmedeki kolaylığı, hava kirliliğine neden olmaması ve enerji eldesi bu prosesin son yıllarda kullanım alanlarını büyütüştür (Speece, 1996).

Atıksu arıtımında anaerobik (havasız) arıtım çok uzun zaman önce kullanılmaya başlanmıştır (McCarty, 1964). Yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı (UASB) reaktörü geliştirildikten sonra ilk olarak şeker endüstrisi atıksularının arıtılmasında uygulanmıştır (Borghans ve diğ., 1987). Lettinga ve diğerleri (1981) endüstriyel atıksu arıtımı ve evsel anaerobik atıksu arıtımında özellikle sıcak iklim bölgelerinde uygulanabilirliğini belirtmişlerdir. Günümüzde yüksek hızlı anaerobik proseslerin, özellikle UASB proseslerinin, dünyada yaygın kullanım alanları vardır.

UASB için projelendirme kriterleri; katı ile sıvı faz arasında çamur yatağı ve/veya sıvı karışımı arasında iyi bir temasın sağlanmasıdır. Farklı yüksek hızlı anaerobik proseslerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Farklı yüksek hızlı anaerobik proseslerin avantaj ve dezavantajları (Weiland ve Rossi, 1991)

	<b>UASB</b>	<b>AF (anaerobik filtre)</b>	<b>EB/FB (genişletilmiş ve akışkan yataklı reaktör)</b>
Avantajlar	Yüksek giderim kapasitesi Kısa alıkonma süreleri Düşük enerji ihtiyacı Tutunma yüzeyine gerek yok Basit inşaat	Yüksek giderim kapasitesi Kısa alıkonma süreleri Seyreltik ve konsantrasyon atıksularına uygulanır.	Oldukça yüksek giderim kapasitesi Oldukça kısa alıkonma süreleri Katı atıklara uygulanabilir.
Dezavantajları	Granülleşmenin kontrolü zor Aşırı yüklü organik yüklemelere hassas Askıda katı madde problemi Başlangıçta granüllerin flatosyonu	Başlangıç aşaması zor Tıkanma problemi Düşük askıda katılar Çıkışta AKM problemi Tutunma yüzeyi gerekli	Başlangıç aşaması zor Akışkan yatak için yüksek enerji ihtiyacı Çıkışta askıda katı madde

Yüksek hızlı anaerobik sistemlerin uygulandığı değişik endüstriler Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Çeşitli yüksek hızlı anaerobik proses şekilleri (Iza ve diğ., 1991)

Atıksu	Anaerobik Kontakt	Yukarı Akışlı Çamur Yataklı	Akışkan Yatak	Anaerobik Filtre
Alkol Destilasyon	+	+	+	+
Şeker		+		
Bira		+	+	
Selüloz	+			
Kimya		+		+
Konfeksiyon		+		
Evsel		+	+	+
Balık İşleme		+		
Sızıntı Suyu		+		+
Et	+	+		
Süt, Peynir	+	+		+
Hayvan Atığı		+		+
Nişasta	+	+		+
Sebze, Konserve	+	+		+
Maya	+	+		+

### 3.3. UASB Sisteminin Tanıtılması

UASB prosesi piston akımlı düzende olup, atıksu akışı reaktörün tabanından üst tarafına doğru üniform bir şekilde olmaktadır. UASB reaktörlerde genelde iki bölge ayırt edilmektedir.

**1- Alt Aktif Bölge:** Granül çamurun yer aldığı alt aktif bölgede önce hidroliz sonra da asetogenezis oluşmakta; fermentatif bakteriler tarafından CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, kısa zincirli yağ asitleri (özellikle asetik ve propiyonik asit) oluşturulmaktadır. H<sub>2</sub>'nin kısmi basıncının yüksek olduğu bu bölgede; asetik ve propiyonik asit konsantrasyonları belli bir maksimum değere ulaşmakta, giriş suyundaki KOI'nin de büyük bir kısmı giderilmektedir. Atıksudaki amonyak konsantrasyonu mikroorganizmalar tarafından aminoasit ve protein yapımında kullanıldığından bu bölgedeki amonyak konsantrasyonu azalmakta, buna karşılık organik azot konsantrasyonu artmaktadır. Bu bölgede pH ve alkalinite düşmektedir (Speece, 1996).

**2- Üst Aktif Bölge:** Bu bölgede metanogenezis oluşmakta, H<sub>2</sub>'nin kısmi basıncı azalarak propiyonik asitin asetik asite ve H<sub>2</sub>'ne dönüşümü gerçekleştirilerek bu ürünlerinde metana ve karbondioksit dönüşümleri sağlanmaktadır. Böylece bu bölgede; propiyonik asit ve asetik asit konsantrasyonları bariz bir şekilde azalmaktadır. KOI, organik azot konsantrasyonları azalarak minimum sabit bir değere ulaşmakta; pH ve alkalinite artmakta; amonyak konsantrasyonu ise sabit kalmaktadır (Speece, 1996).



### 3.3.1. Fiziksel parametreler

Tek bir modülün atıksu kapasitesi 10000 – 15000 m<sup>3</sup>/gündür. Büyük debilerde gereken sayıda modül seçilmelidir. Modüllerden biri devre dışındayken geri kalan modüllerdeki fazla yükün toplam debide %10'dan fazla olmamasına dikkat edilmelidir. UASB reaktörleriyle ilgili fiziksel detaylardan bazıları Çizelge 3.3'de verilmektedir.

**Çizelge 3.3.** UASB reaktörü ile ilgili fiziksel parametreler (Balman ve diğ., 2002)

Planda reaktör yerleşimi	Dikdörtgen veya dairesel büyük tesisler için üstteki gaz toplama kapakları daha kolay yerleştirilebileceğinden dikdörtgen olanı tercih edilir. Dairesel olanların ise inşaatı daha ekonomik olmaktadır.
Derinlik	Evsel atıksular için 4,5 – 5,0 m. Daha yoğun atıksular için daha derin.
Genişlik veya çap	Üniform akım dağılımı ve çamur çekişi sağlamak için giriş monifoldlarının boyu yaklaşık 10 – 12 m olarak sınırlandırılır. Bu sınırlandırma toplam büyüklüğü etkiler.
Boy	Gerektiği kadar (Dikdörtgen ünitelerde)
Giriş, besleme	Topoğrafyaya bağlı olarak a) Üstte cazibeyle verilir (evsel atıksular için tercih edilir.) b) Alttan monifold ve dağıtıcılardan pompalarla verilir (yoğun endüstriyel atıksular için tercih edilir.)
Çamur tabakası derinliği	Evsel atıksular için 2,0 – 2,5 m. Daha yoğun atıksular ve endüstriyel atıklar için istenen organik yüklemeyi sağlamak üzere daha büyük derinlikler gerekir.
Gaz-sıvı-katı ayırıcı	Bu yönlendirici kirişin eğimi 60 <sup>0</sup> dir. Gazın, çökelmiş sıvının ve çamurun gerekli yerlere yönlendirilmesini sağlar. Reaksiyon bölgesi ile çökeltme kompartımanı arasındaki boşlukta hız genellikle pik akımda 5 m/s ile sınırlandırılmıştır.
Çökeltme bölgesi	Derinlik 2,0 – 2,5 metredir. Pik akımda yüzey yükleme değeri 20 – 28 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> gün'dür.
Ünitede yük kaybı	Üstten beslemeli olması durumunda 2 – 3 m.

Evsel atıksuları arıtan sistemlerde, girişteki bir tıkanma durumunda operatörün açık temizlemesi için imkânlar sağlanmalıdır. Ünitenin altından gelen akımın hidrolik dağıtımı da dikkatle yapılmalıdır.

### 3.4. Proses Tasarım Parametreleri

Sıcaklığın 20°C'den büyük olduğu ortamlarda ve BOI değerinin 200-300 mg/l civarında olduğu atıksular için bazı önemli tasarım parametreleri Çizelge 3.4'te verilmektedir.

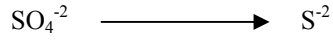
**Çizelge 3.4.** UASB reaktörü tasarım parametreleri (Balman ve diğ., 2002)

Hidrolik alıkonma süresi	Ortalama akımda 8-10 saat (pik akımda minimum 4 saat)
Katı madde alıkonma süresi	30-50 gün veya daha fazla
Çamur tabakası konsantrasyonu (ortalama)	15-30 kgVSS/m <sup>3</sup> . Yaklaşık 70 kg toplam katı madde (TKM) m <sup>3</sup>
Çamur tabakası üzerindeki organik yükleme	0,3-1,0 kgKOI/kgVSS-gün (Bazı endüstriyel atıksularda 10 kgKOI/kgVSS-güne kadar çıkar.)
Hacimsel organik yükleme	Evsel atıksular için 1-3 kgKOI/m <sup>3</sup> -gün (Endüstriyel atıksularda 10-15 kgKOI/m <sup>3</sup> -güne kadar çıkar.)
BOI/KOI giderim randımanı	Evsel atıksularda; BOI için %75-85 KOI için %74-78 Endüstriyel atıksularda BOI ve KOI için %85-95
Giriş noktaları	Minimum bir nokta (her 3,7-4,0 m <sup>2</sup> taban alanı için)
Akım rejimi	Akım üniteye pompajla veriliyorsa sabittir. Cazibeli sistemde akım rejimi değişiktir. Cazibeli durumda pik ve ortalama debiler bilinmelidir.
Aşağıdan yukarıya akış hızı	Ortalama akımda yaklaşık 0,5 m/saat, pik akımda yaklaşık 1,2 m/saat. Düşük olan seçilir.
Çamur oluşumu	Her m <sup>3</sup> atıksu arıtımı için 0,15-0,25 kg toplam katı madde
Çamur kuruma süresi	Hindistan'da 7 gün. Normal olarak UASB çamurunun kurutulması konvansiyonel atıksu arıtma tesislerindeki göre daha kolaydır.
Gaz üretimi	Teorik olarak giderilen her kg KOI için 0,38 m <sup>3</sup> . Gerçekte giderilen her kg KOI için 0,1-0,3 m <sup>3</sup>
Gaz kullanımı	Kullanım yeri ve şekli isteğe bağlıdır. %75 metan içeren 1 m <sup>3</sup> gazdan 1,4 kW-saat elektrik üretilir.
Azot ve fosfor giderimi	Sadece %5-10

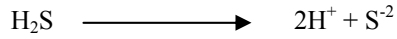
### 3.5. Sülfatlar ve Sülfürler

Bir takım aşınmalara ve benzer problemlere sebep oldukları için anaerobik işlemlerde sülfüre özel önem verilmektedir. Sülfür, endüstriyel kaynaklardan gelebileceği gibi, anaerobik ünitelerde atıksudaki mevcut sülfatların indirgenmesi ile sonucunda da oluşabilir. Yüksek sülfat konsantrasyonu, orijinal içme ve kullanma suyunda da bulunabilir. Eğer söz konusu yerleşim

biriminde yeraltı suyu kullanılıyorsa yeraltı kaynaklarındaki sülfat suya karışabilir. Aşağıdan yukarıya akışlı çamur yataklı tesislerde gelen atıksudaki sülfatlar ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), sülfüre ( $\text{S}^{-2}$ ) indirgenir ve birçok faktöre bağlı olarak %50-90 oranında giderilebilir.



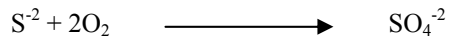
Giderilen sülfatların 1-3'ü kadar sülfür oluşur. 100 mg/l değerinin üzerindeki sülfür zehirli (toksik) olabilir. Oluşan sülfürün bir kısmı  $\text{H}_2\text{S}$ 'e dönüşür.  $\text{H}_2\text{S}$ , sülfüre göre daha az toksiktir. Verilen sıcaklıktaki ayrışma katsayısına ve pH değerine bağlı olarak iyonize olmayan  $\text{H}_2\text{S}$ , diyagram kullanılarak bulunabilir. Bu diyagram için aşağıdaki denklemden yararlanılır.



Serbest haldeki ve iyonize olmayan  $\text{H}_2\text{S}$ , pH: 7.0 – 7.4 aralığında mevcut sülfürün yaklaşık %20 – 40 'ı kadardır ve granüler çamurda 250 mg/l bulunması halinde proses için toksik olabilir (granüler olmayan dağımık çamurda bu değer 50 mg/l'dir). Bu durumda gaz üretimi %50 veya daha fazla azaldığından tesisin ekonomisi de yok olur. Sülfat indirgenmesi bir miktar KOI tüketir ve bu nedenle de gaz üretimi için geride daha az KOI kalır.

Eğer KOI /  $\text{SO}_4$  oranı 7 – 10'dan daha küçük ise, sülfür sıvı fazda çözülmüş olarak kalır.  $\text{H}_2\text{S}$  konsantrasyonunun 200 mg/l'den az olduğu işletmelerde 0,5'e kadar oranlara rastlanabilir.

Eğer KOI /  $\text{SO}_4$  oranı 10'dan büyükse, sülfür sıvı fazdan kaçmaya çalışır ve gaz haline gelir. Çözülmüş  $\text{S}^{-2}$  ise sıvı fazda kalır ve arıtılmış su ile birlikte dışarı çıkar. pH: 7,2 için kalan sülfür daha önceki mevcut sülfürün yaklaşık %25'i kadardır. Bu da her 1 gr sülfür için 2 gr ani oksijen talebi demektir.



Bu ani oksijen talebi havalandırma ile sağlanmalıdır. Yapılan bu havalandırma da aşağıdan yukarıya akışlı çamur yataklı sistemin ekonomisini bir miktar azaltır.

Eğer ham atıksuda sülfat / sülfür oranı yeteri kadar yüksekse anaerobik olarak arıtılmış atıksulardan element halinde sülfür elde etme işlemi başarıyla yapılabilmektedir. Bu işlem atıksuyu havalandırmaktan daha elverişli olabilir.

## 4. AĞIRMETALLER VE BOYARMADELER

### 4.1. Ağır Metaller

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağırmetal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıksuların içinde bazen eser miktarlarda, bazen de yüksek derişimlerde ağırmetaller bulunur. Metaller çoğu zaman atık sularında; çözülebilen, çözülemeyen, inorganik, indirgenmiş, okside olmuş, çökeltilmiş, adsorbe olmuş veya serbest metal formlarında bulunurlar. Ağırmetaller, canlı yaşam üzerinde, derişimleri ile orantılı olarak toksik etki yaparlar. Özellikle arsenik, civa, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metal iyonları besin zinciri ile girdikleri canlı bünyelerinden atılmadıkları için canlılarda fizyolojik olarak birikime neden olurlar ve belirli sınır derişimlerin aşılması halinde toksik etki yaparlar.

Ağır metal kirliliği içeren atıksular, genellikle BOI değeri düşük ve asidik sulardır. Atıksular suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtılmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır. Kirliliği yapan arsenik, civa, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağırmetal iyonları ile radyoaktif elementlerdir(Özer vd., 1995). Su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atıksularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atıksuların arıtma verimini etkilemekte ve oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkansız hale getirmektedir. Bu nedenle ağırmetal içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemine deşarjı büyük önem arz etmektedir.

Maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri atıksuları, ağırmetal kirliliği içeren başlıca endüstrilerdir.

**Maden endüstrisi:** Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için, madenden çıkarılarak atılması gereken maden drenajları yüksek derişimlerde kalsiyum, magnezyum, demir, ve düşük derişimlerde alüminyum, mangan ve diğer ağırmetal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi madenleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerekse temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır ve bu sular yüksek derişimlerde adı geçen metal iyonlarını içerir (Gurnham, 1965; Clark ve diğ., 1971).

**Metal endüstrisi:** Başta demir-çelik endüstrisi olmak üzere, bakır, krom ve çinko endüstrilerinde ve bu endüstrilerin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılır ve atıksuları bu metal iyonlarını içerir(Gurnham, 1965; Clark ve diğ., 1971).

**Diğer Sanayi tesisleri:** Sanayi tesisleri atıksuları, en fazla ağırmetal kirliliği ve zehirliliği içeren atıksulardır. Metal kaplama sanayi, otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları

üreten sanayi tesisleri, boru, kapsül, tüfek, makina ve boya endüstrileri atıksuları bu gruba girer (Gurnham, 1965; Clark, 1971; D.S.İ., 1980; Aksu, 1988; Sağ, 1993).

#### 4.1.1. Bakır ve etkileri

Bakırın özellikleri: Simgesi:Cu, Atom Numarası:29, Atom Ağırlığı:63,57 g/mol, Yoğunluğu:8,92 g/ml, Ergime noktası:1083°C, Kaynama Noktası:2300°C, Elektrik iletkenliği:91,44, Isı iletkenliği:76,6

Bakır yerkabuğunun yapısında kovalin (CuS), kalkosin (CuS<sub>2</sub>), bornit (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>2</sub>), kalkopirit (CuFeS<sub>2</sub>) mineralleri şeklinde bulunur.

Bakır, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakırın kullanıldığı sektörler ve Su Kirliliği Yönetmeliğine göre endüstrilerden kaynaklanan atık suların bakır iyonunu alıcı ortama vermesi gereken limit değerler şu şekildedir. Maden sanayi 5 mg/l, Kimya sanayi (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim tesisleri) 1 mg/l, Metal sanayi (metal hazırlama ve işleme) 3 mg/l, Metal sanayi (galvanizleme, dağlama, iletken plaka imalatı, akü imalatı, sırlama, emayeleme, mineleme tesisleri, cilalama ve vernikleme tesisleri, laklama/boyama, demir dışı metal üretimi, dökümhane ve metal şekillendirme, Metal sanayi (metal taşlama ve zımparalama) 1 mg/l, Taşıt üretimi 0,3 mg/l, Küçük ve büyük organize sanayi bölgeleri 3 mg/l, Katı atık değerlendirme ve bertaraf tesisleri 3 mg/l. Bakır iyonunun kanalizasyona deşarj standart ise 2 mg/l ile sınırlandırılmıştır. Dünyada ise bakır iyonu için getirilen sınır değer genelde 1 mg/l'nin altındadır. Endüstriyel proses atıksu konsantrasyonları Çizelge 4.1'de özetlenmiştir (Patterson, 1985).

**Çizelge 4.1.** Endüstriyel proses atıksularındaki bakır konsantrasyonu (Patterson, 1985)

Proses	Bakır Konsantrasyonu (mg/l)
Bakır kaplama banyosu durulama	2,2 – 183
Kaynak teli bakır kaplama	3,640–34
Cihaz ve entegre devre üretimi	0,06–11
Devre tahtası	16,5–77
Otomobil ısıtıcı üretimi	24–33
Gümüş, pirinç kaplama ve durulama	3–900
Bakır ve altın madeni ekstraksiyonu	0,28–20
Boya mürekkep formülasyonu	0–100
Bakır sülfat üretimi	221–433

Topraktaki bakır eksikliği bitkilerde protein, yağ ve vitamin sentezine etki eder, bu da bitkilerin meyve vermesini engeller. Bakır fotosentez prosesine katılır ve bitkilerin azotu sindirimine sebep olur. Bakır özellikle deniz balıklarındaki protozoldan meydana gelen hastalıkların tedavisinde de kullanılır. Bakır alglerin gelişimi için gerekli olan bir besi maddesidir.

Yüzeysel sular da bakır 1 mg/L'nin altında bile su bitkilerine zehir etkisi yapar. Pestisit olarak ve zaman zaman alglerin yok edilmesi için bakır tuzları kullanılır. Yüksek bakır seviyesi toprak mikroorganizmaları üzerinde de toksik etki yapabilir. Genelde metalik halde saf veya alaşımlar halinde bulunur. 0,5 ppm algler için 3-4 ppm balıklar için öldürücü dozdur. Daha büyük hayvanlarda öldürücü etkisi yoktur ancak beyinlerinde hasar yaratır (Vural, 1984). Bakır insanda beyin, deri, karaciğer, pankreas ve kalp kasında birikmesi sonucu "Wilson Hastalığına" sebep olduğu belirlenmiştir.

Bakır doğal sular da nadir olarak bulunur ve bulunması halinde de suyun tadını etkiler. Ülkemizde kabul edilen içme suyu standardı olan TSE 266'da içme sularında içilebilirlik özelliğine etki yapan maddeler arasında yer alan bakırın, izin verilen konsantrasyonu 1 mg/l olarak; maksimum değeri ise de 1,5 mg/l olarak belirlenmiştir.

Atıksulardan bakır gideriminde, çöktürme ve koagülasyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon, ters osmoz, elektro-diyaliz, kimyasal indirgeme-yükseltgenme gibi çeşitli yöntemler kullanılabilir (Peters, 1996). Bu yöntemlerin uygulanmasındaki zorluklar ve ekonomik olmamaları gibi nedenlerden dolayı son yıllarda biyolojik yöntemler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır.

#### 4.1.2. Çinko ve etkileri

Çinko'nun özellikleri: Simgesi:Zn, Atom Numarası:30, Atom Ağırlığı:65,38 g/mol, Yoğunluğu:6,86 g/ml, Ergime noktası:410°C, Kaynama Noktası:907°C, Elektrik iletkenliği:24,16, Isı iletkenliği:19,3

İnsan vücudu için gerekli temel elementlerdendir. Çinko içeren birçok enzim sistemi mevcuttur. Bu tip enzimlerin normal bir şekilde çalışabilmesi için çinkoya gerek vardır. Çinko 1520 yılında keşfedilmesine rağmen ancak 1800'lü yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Çinko indirgeme ve elektroliz metotları ile elde edilir. Tabiatta bileşikler halinde bulunan bir metaldir. Mavimsi beyaz bir renktedir. En önemli bileşikler şunlardır: Blend (çinko+sülfür), zinkit (çinko+oksijen), simitsonit (çinko+karbon+ oksijen)'dir.

Diğer metallerin özellikle demir ve çeliğin galvanizlenmesinde kullanılır. En fazla galvanize demir yapımında kullanılır. Bu sayede demirin yüzeyine kaplanmış olan çinko onu paslanmadan korur. Ayrıca galvanizli pillerin negatif kutbu çinkodandır. İnşaat sektöründe de yaygın kullanım alanı vardır. Çinko bileşiklerinden olan üstübeç astar boya olarak kullanıldığı gibi ilaç yapımında da kullanılmaktadır.

Çinko insan vücuduna alınması gereken miktarda girmezse özellikle kirpiklerde meydana gelebilir kıl dökülmeleri olur. Zehirliliği diğer metallerin yanı sıra gözardığı edilecek kadar azdır. Belirtisi bulantı ve kusmadır.

İnsanların genellikle kaslarında birikir. Cd ile birlikte deşarj edilen ortamda bulunmaları sonucunda zehirli etkileri tek başlarına buldukları ortamda yarattıkları etkiden daha fazladır. Çünkü bu iki metal arasında biyolojik etkileri ve metabolizmaya yerleşme özellikleri nedeniyle

biyokimyasal geçiş vardır (Gerpe ve diğ., 1992). Çinko klorür dumanları ancak yüksek konsantrasyonlarda toksik hatta öldürücü bir etki gösterir (İTKİB Genel Sekreterliği, 2005).

Çinko iyonunun kanalizasyona deşarj standardı ise 10 mg/l ile sınırlandırılmıştır.

#### **4.1.3. Ağır metallerin çevreye ve insan sağlığına etkileri**

Öncelikli kirleticiler sınıfına giren ağırmetallerin arıtılması zordur. Arıtılmadan atıksuya birlikte deşarjları ise girdikleri doğal ortamı bozar. Ağırmetaller ile araştırmalarını sürdüren pek çok bilim adamı bu metallerin canlı bünyesine yaptığı olumsuz etkileri incelemişlerdir.

Yenebilen salyangozlar üzerine yapılan inceleme sonucunda, bu hayvanlardan kurşun, çinko eriten işletmeye yakın yaşayanların pankreaslarında en çok Pb'nun, sonra Cu'ın ve sırasıyla Cd ve Zn'nun biriktiğini tespit etmişlerdir. Tespit edilen değerler %68.9 ile Pb, %20.7 ile Cu, %6.6 ile Cd, %4.2 ile Zn'dur (Elezaj ve diğ., 1992).

Foklar üzerinde yapılan bir başka araştırmada ise ağırmetallerin cinslerine göre canlı bünyesinde birikme oranlarının değiştiği belirlenmiştir. Cd'ye Zn ile yapılan araştırmada hayvanların en çok ciğerlerinde sonra böbrek ve kaslarında daha çok Cd'a daha az oranda Zn'nun biriktiği belirlenmiştir (Gerpe ve diğ., 1992)

## 4.2.Renk

### 4.2.1. Halk sağlığı açısından rengin önemi

Hem içme hem de kullanma suyunda diğer parametreler yanında renk parametresinin de belli standartlarda olması gerekmektedir. Özellikle bataklık ve orman alanlarından kaynaklanan doğal maddeleri içeren sular suya kahverengi-sarı bir renk verirler. Bu tür suların hem estetik hem de psikolojik nedenlerden ötürü içme suyu olarak kullanılması istenmez. Halk sağlığı ile ilgili kuruluşlar, kullanma suyu temin edilecek kaynaklara estetik nedenlerden dolayı, renk parametresine 15 birim (Hazen Metodu) sınır değerini getirmişlerdir (Akgün, 1999).

### 4.2.2. Renk ölçüm metotları

#### 4.2.2.1. Spektrofotometrik metot

Spektrofotometre yardımıyla renk ölçümü, absorbans ya da tutulan ışığın fiziksel veya çoğunlukla psikolojik rengi demektir. Spektrofotometre yardımıyla absorplama miktarı tespit edilir ve renklilik miktarı hassas bir şekilde belirlenir (Demir, 2002).

#### 4.2.2.2. Tristumulus filtre metodu

Filtre Fotometrisi içindeki fotoelektrik pil ve özel ışık kaynağı ile donatılmış 3 adet tristumulus filtresi, genel kontrol amaçlarına uygun renk verileri oluşturmak için kullanılır. Çözelti vasıtasıyla her üç filtre içinde tristumulus ışık iletkenliği oranı tespit edilir. İletkenlik değerleri daha sonra trikromatik sabitlere ve renk karakteristiği değerlerine dönüştürülür (Demir, 2002).

#### 4.2.2.3. Görsel karşılaştırma metodu

Bu metoda göre renk, numunenin bilinen konsantrasyonlarındaki renk çözeltileri ile görsel olarak karşılaştırılması sonucu tespit edilir. Karşılaştırma aynı zamanda kalibre edilmiş cam disklerle de yapılabilir. Platin-kobalt metodu (Hazen metodu) standart bir metottur. 1 mg/L platin ile üretilen renk, standart birim olarak kabul edilir. Ölçümlerde 500 mg/L platin içeren  $K_2PtCl_6$ 'dan stok çözelti hazırlanır. Uygun tonu sağlamak için kobalt klorür eklenir. Stok çözeltinin rengi 500 birimdir. Çalışma standartları bu çözelti seyreltilerek hazırlanır. Standart çözeltiler, "Nessler Tüpleri" olarak adlandırılan camdan yapılmış renk karşılaştırma tüplerine konur. 0'dan 70'e kadar olan tonlarda çalışılır. Eğer numune 70 birimden fazla renge sahipse, ölçüm numunenin destile su ile seyreltilmesinden sonra yapılır ve sonuçlar seyrelme göz önüne alınarak hesaplanır. Bu metot, içilebilir suların ve doğal maddelerin oluşturduğu rengi içeren sularda yapılan renk ölçümlerinde kullanılır. Aşırı renkli ve endüstriyel atıksular için uygun değildir (Demir, 2002).



#### 4.2.3. Renklilik sayısı (RES)

Hazen (Pt-Co) renk ölçüm yöntemi sadece doğal suların renk ölçümünde kullanılabilir. Hekzakloroplatinat standart çözeltisi numunenin gözle karşılaştırılmasıyla rengin “mg/L Pt-birimi” şeklinde belirlendiği bu yöntemde çevre kirletici metaller kullanıldığı için özellikle Avrupa Birliği ülkelerinde Hazen yönteminin uygulanmasından vazgeçilmektedir. 1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887’ye göre doğal sular ve açık renkli endüstriyel atıksuların rengi optik bir cihaz yardımıyla ölçülmektedir. Burada söz konusu olan, numunenin 0,45µm membran filtreden süzülmesinden sonra ölçülen gerçek renktir (Demir, 2002).

Bir su numunesinin renginin şiddeti, en yüksek maksimum absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir. Ekstinksiyonun bir spektrofotometre yardımıyla ölçülmesiyle de kantitatif olarak belirlenir. Endüstriyel atıksuların rengini 1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887’ye göre belirleyebilmek için görünür ışık spektrumu içinde yer alan üç dalga boyu seçilmiştir. Bu dalga boyları ve getirilen sınır değerleri aşağıda verilmiştir:

$$\lambda(1)=436 \text{ nm (sarı)} \quad : \quad 7 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda(2)=525 \text{ nm (Kırmızı)} \quad : \quad 5 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda(3)=620 \text{ nm (Mavi)} \quad : \quad 3 \text{ m}^{-1}$$

$\lambda(1)=436 \text{ nm}$ ’de ölçüm zorunludur.  $\lambda(2)$  ve  $\lambda(3)$  dalga boylarında ise belirlenen değerlerde çok az sapmalar olabilir. Karakterizasyonun daha iyi olması için ekstinksiyon maksimumuna yakın değerlerde de ölçüm yapılması faydalı olur. Ölçümden önce çözünmemiş maddelerin girişimini önlemek için su numunesi filtre ya da santrifüj edilmelidir (Europe norm, 1994; Akgün, 1999).

### 4.3. Boya ve Boyarmaddeler

Cisimlerin yüzeyinin dış tesirlerden korunması ve güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye bir çözücü ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Boyalar uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler (Demir, 2002).

Elyaf ve kumaş gibi cisimleri renkli hale getirmede kullanılan maddelere ise boyarmadde denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddeler genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak madde boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler (Demir, 2002).

Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki rensiz halini alamaz (Başer ve diğ, 1990).

İlk kullanılan boyarmaddeler metaloksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki öz sularıdır. Bunların su ile karıştırılarak boyanacak yere sürüldüğü sanılmaktadır. Eski Mısırlılar boyalara sağlamlık ve parlaklık vermek için zambak katmışlardır. Bu tip boyalara mısır mumularında rastlanmıştır. Boyaları hava tesirinden ve nemden korunma için mum tabakasıyla kaplamışlardır (Demir, 2002).

Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, olduğu halde tekstilde kullanılan boyarmaddeler organik yapıdadır. Anorganik doğal boyalara örnek olarak  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $HgS$ , grafit vb. maddeleri gösterebiliriz. Boyarmaddeler ise doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyva gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler (Demir, 2002).

#### 4.3.1. Boyarmaddelerin sınıflandırması

Boyarmaddelerin sınıflandırılmasında genellikle üç kriter göz önünde bulundurulmalıdır. Bu özellikler çözünürlük, kimyasal yapı ve boyama özellikleri olarak sınıflandırılabilir (Demir, 2002).

Kimyasal yapı veya kromofor yapısı temel alınarak 20–30 farklı boya sınıflaması yapılabilir. Kullanılan miktar açısından en önemli grubu azo (monoazo, diazo, triazo, poliazo), antrokinon, fitosiyenin ve triarylmetan boyalar oluşturmaktadır. Diarylmetan, indigoid, azine, oxazine, thiazine, xanthene, nitro, nitroso, methine, thiazole, indamine, indophenol, lactone, aminoketon ve hidrosiketon boyalar ve yapısal olarak belirlenememiş (stilbene ve sülfür boyalar) boyalar diğer grupları oluşturmaktadır (Van Der Zee, 2002).

#### **4.3.1.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması**

##### **4.3.1.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler**

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddelerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüldürücü grup içermiyorsa, bu grup, boyarmadde molekülüne sonradan eklenmek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Suda çözünen boyarmaddeler, anyonik suda çözünen boyarmaddeler, katyonik suda çözünen boyarmaddeler, zwitter iyon karakterli boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir (Demir, 2002).

##### **4.3.1.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler**

Gerek tekstil gerekse diğer sektörlerde kullanılan suda çözünmeyen boyarmaddeleri başlıca şu gruplara ayırabiliriz: substratta çözünen boyarmaddeler, organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler, geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler, polikondensasyon boyarmaddeleri, elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler, pigmentler (Demir, 2002).

#### **4.3.1.2. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddelerin sınıflandırılması**

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün renk verici özellikteki kısmı da esas olarak kabul edilebilir. Buna göre boyarmaddeleri, azo boyarmaddeleri, nitro ve nitroso boyarmaddeleri, polimetin boyarmaddeleri, arilmetin boyarmaddeleri, aza annulen boyarmaddeleri, karbonil boyarmaddeleri, kükürt boyarmaddeleri olarak 7 grup altında toplayabiliriz (Demir, 2002).

##### **4.3.1.2.1. Azo boyarmaddeleri**

Azo boyarmaddeleri, renk bakımından oldukça çeşitlilik gösteren ve sentetik boyaların en büyük grubunu teşkil eden boyarmaddelerdir. Endüstride çeşitli amaçlarla kullanılan 3000'den fazla azo boyası vardır. Çevrede oluşturabilecekleri olası mutajenik etkileri ve yüksek renk yoğunlukları nedeniyle azo boyarmaddeleri üzerinde dikkatle durulmaktadır (Demir, 2002).

Azo Boyarmaddeleri, yapılarındaki kromofor grup olan azo  $-N=N-$  grubu ile karakterize edilir. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (Benzen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle azo boyarmaddelerini genel olarak  $Ar-N=N-R$  şeklinde formüle edebiliriz. Yani yapılarında her zaman bir tane aril grubu mevcuttur. Moleküldeki azo grubuna göre mono, dis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Bir azo boyarmaddesi a) formülü b) sistematik adı c) pratik tanımlama yöntemi olmak üzere üç şekilde belirtilebilir. Bunlardan en çok kullanılanı pratik tanımlama yöntemidir (Demir, 2002).

#### 4.3.1.3. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Boyarmadde uygulayıcıları, boyanın kimyasal yapılarına göre değil, boyarmaddenin elyafı hangi yöntemle boyayabildiğine bakarlar. Buna göre boyarmaddeleri başlıca şu gruplara ayırabiliriz (Demir, 2002).

##### 4.3.1.3.1. Asit boyalar

Renk sınıflaması içerisinde boyaların en geniş sınıfı olarak asit boyalardan söz etmek mümkündür (~2300 farklı asit boya listelenmiştir ve bunların ~%40'ı günümüzde üretilmektedir) (Van Der Zee, 2002).

Genel formülleri  $Bm-SO_3^- Na^+$  (Bm: Boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla  $-SO_3H$  sülfonik asit grubu veya COOH karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelerin uygulaması asit banyolarında yapıldığından ve hemen hepsi organik asitlerin tuzları olduğundan bu isim verilmiştir (Demir, 2002).

Azo boyalar, elyafı, katyonik  $NH_4$  iyonlarına bağlarlar. Asit boyaların çoğu, azo (sarı, kırmızı veya metal kompleksli azo boyalar olması durumunda daha geniş bir renk aralığına sahiptirler), antrokinon veya triarylmethane (mavi ve yeşil) bileşenlerdir (Van Der Zee, 2002).

##### 4.3.1.3.2. Reaktif boyalar

Reaktif boyalar, elyaf (pamuk, yün, ipek, naylon) içerisinde OH-, NH- veya SH-gruplarla kovalent bağlı formda reaktif gruplara sahip boyalardır (Van Der Zee, 2002).

Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılır. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır (Demir, 2002).

Reaktif boyaların kullanımı, 1956'da bu boyaların ortaya çıkışından bu yana özellikle endüstrileşmiş ülkelerde giderek artmaktadır. Renk sınıflamasında reaktif boyalar miktar olarak ikinci geniş boya sınıfını oluşturmaktadır: listelenen ~1050 farklı reaktif boyadan yaklaşık olarak 600'ü günümüzde üretilmektedir. Reaktif boyalarla boyama esnasında reaktif grupların hidrolizi daha düşük derecelerde gerçekleşen fiksasyon nedeniyle istenmeyen bir durumdur. Fiksasyonun derecesini arttırmak üzere ilave edilen tuz ve ürenin yüksek miktarlarına karşın (sırasıyla 60 ve 200 g/l'ye kadar) bunların %10 ila 50'si elyafı reaksiyona girmemekte ve su fazı içerisinde hidrolize kalmaktadır. Bu nedenle renkli çıkış suyu problemi genellikle reaktif boyaların kullanımıyla tanımlanmaktadır. Reaktif boyaların çoğu (~%80'i) azo veya metal kompleks azo bileşenlerdir ancak özellikle yeşil ve mavi renk boyamalar için antrokinon ve fitosiyanın reaktif boyalar kullanılmaktadır (Van Der Zee, 2002).

#### 4.3.1.3.3. Metal kompleks boyalar

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir (Demir, 2002). Reaktif ve asit boyalar arasında pek çok metal kompleks boya bulunabilir (renk sınıflaması içerisinde ayrı bir kategori olarak belirtilmemektedir). Metal kompleks boyalar, bir metal atomu (genelde krom, bakır, kobalt veya nikel) ve sırasıyla 1:1 ve 1:2 metal kompleks boyaları olmak üzere bir veya iki boya molekülünün güçlü kompleksleridir. Metal kompleks boyalar genellikle azo bileşenleridir. Renk sınıflaması içerisinde yer alan azo boyaların yaklaşık olarak 1/6'sı metal komplekslerdir ve aynı zamanda fitosiyanın kompleks boyalarda kullanılmaktadır (Van Der Zee, 2002).

#### 4.3.1.3.4. Direkt boyalar

Bu boyarmaddeler genellikle sülfonik, bazen karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır (Demir, 2002). Direkt boyalar geniş moleküler yapısı ile özellikle selüloz kumaşlar üzerine oldukça iyi çekilebilmektedir. Wan der Waals kuvvetleri, direkt boyaların elyaf üzerine bağlanmalarını sağlarlar. Direkt boyalar çoğunlukla azo boyalar ile birden fazla azo bağıyla bağlı veya fitosiyanın, stilbene veya oxazine bileşenleridir. Direkt boyalar renk sınıflamasında farklı boya miktarları göz önüne alındığında ikinci en geniş boya türü olarak karşımıza çıkmaktadır: listelenen yaklaşık 1600 direkt boya bulunmaktadır ancak günümüzde bu boyaların yalnızca %30'u üretilmektedir (Van Der Zee, 2002).

#### 4.3.1.3.5. Bazik boyalar

Bazik boyalar elyafın içerdiği asit grupları boyamak için kullanılan katyonik bileşenlerdir (Van Der Zee, 2002). Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. Yapılarından dolayı (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar (Demir, 2002). Genellikle modifiye poliakrilik benzeri sentetik kumaşları kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar (Van Der Zee, 2002). Bazik boyalar elyafın asit gruplarına bağlanmaktadır. Bazik boyaların pek çoğu diarylmetan, triarylmetan antrokinon veya azo bileşenlerdir. Bu boyalar renk sınıflaması içerisinde listelenen tüm boyaların %5'ini teşkil etmektedir (Van Der Zee, 2002).

#### 4.3.1.3.6. Mordant boyalar

Birçok doğal ve sentetik boya bu sınıfa girer. Bu boyarmaddeler birçok asidik ve bazik fonksiyonel grup içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerine tutunması sağlanır (Demir, 2002).

Mordant boyama, en eski boyama yöntemlerinden birisidir ve bu tür boyaların kullanımları giderek azalmaktadır: renk sınıflamasında listelenen ~600 farklı mordant boyanın yalnızca %23'ü günümüzde üretilmektedir. Mordant boyalar yün, deri, ipek, kağıt ve değiştirilmiş

(modifiye) selüloz elyafla kullanılmaktadır. Mordant boyaların çoğu azo, oxazine veya triarlymetan bileşenlerdir ve mordantlar genellikle dikromat veya krom kompleksleridir (Van Der Zee, 2002).

#### **4.3.1.3.7. Dispers boyalar**

Dispers boyalar suda eser miktarda çözünebilir boyalardır ve sentetik elyafın (selüloz asetat, polyster, poliamid, akrilik vs.) boyanmasında kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık (>120°C) veya ilave edilen kimyasal yumuşatıcılarla kabaran elyafa, boyanın bağlanması için difüzyon gerekmektedir. Boyama işlemi bu tür boyaların oldukça iyi disperse çözeltileri ile boya banyosu içerisinde gerçekleştirilmektedir. Dispers boyalar, renk sınıflaması içerisinde 3. en geniş boya grubunu oluşturmaktadır: yaklaşık olarak 1400 farklı dispers boya bileşiği listelenmiştir ancak bu boyaların sadece %40'ı günümüzde üretilmektedir. Dispers boyalar genellikle küçük azo veya nitro bileşenleri ( sarı veya kırmızı), antrokinon ( mavi ve yeşil) veya metal kompleks azo (tüm renkler) bileşenlerdir (Van Der Zee, 2002).

#### **4.3.1.3.8. Pigment boyalar**

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Organik pigmentler oldukça küçük moleküler yapıya sahiptirler. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar (Demir, 2002).

Renk verici olarak en yaygın kullanılan boya grubudur. Renk sınıflaması içerisinde listelenen ticari boya isimlerinin yaklaşık olarak %25'i pigment boyalardır ancak bu boyaların yaklaşık 6900'ü, 800 farklı boyanın yerine geçmektedir. Bu boyalar, suda çözünmeyen, iyonik olmayan bileşenler veya uygulamaları boyunca kristalize veya kendine has yapısını yitirmeyen suda çözünmeyen tuzlardır. Pigment boyama işlemi, dispers sulu çözeltileri ile gerçekleştirilir ve bu yüzden dispersleştirici kimyasalların kullanımı gerekmektedir. Pigmentler genellikle çeşitli elyaf baskıları için baskı hamuru içerisinde yoğunlaştırıcılarla birlikte kullanılmaktadır. Pigment boyaların çoğu, azo bileşenler (sarı, turuncu ve kırmızı) veya metal kompleks fitosiyeninler (mavi ve yeşil) dir (Van Der Zee, 2002).

#### **4.3.1.3.9. Vat boyalar**

Vat boyalar suda çözünmeyen boyalardır ve selüloz elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bu tip boyalarla boyama yöntemi, boyaların suda çözünebilir azaltılmış formda kullanılması şeklindedir. Sodyum dithionite ile azaltılan çözünebilir vat boyalar elyaf tarafından emilmektedir. Daha sonra çözünmeyen formdaki vat boyaları geri almak için oksidasyon işlemi uygulanır. Hemen hemen bütün vat boyalar antrokinon veya indigoid boyalardır. İndigo boyalar, vat boyaların çok eski bir örneğidir ve 5000 yıllık bir kullanım tarihine sahiptir. "Vat" ismi, indigo

bitkilerinin fermantasyon yoluyla azaltılması için kullanılan fiçılardan (vatlardan) ileri gelmektedir (Van Der Zee, 2002).

#### **4.3.1.3.10. Anyonik boyalar ve ingrain (kök) boyalar**

Azo boyalar ve kök boyalar (naftol boyalar) birleştirilen bir bileşen (genellikle renk sınıflamasında C.I. azoik birleşik bileşenler olarak listelenen naftoller, fenoller veya asetoasetilaminler) ve bir diazolanabilen aromatik amin (renk sınıflamasında C.I. azoik diazo birleşik bileşenler olarak listelenen) arasındaki reaksiyonun çözünmeyen ürünleridir. Bu reaksiyon elyaf üzerinde gerçekleştirilmektedir. Bütün naftol boyalar azo bileşenlerdir (Van Der Zee, 2002).

#### **4.3.1.3.11. Sülfür boyalar**

Sülfür boyalar kompleks polimerik aromatikler ile düzensiz “S” halkaları içermektedirler. Sülfür boyalar dünya boya üretiminin %15’ini oluşturmasına karşın Batı Avrupa’da yaygın bir kullanım alanına sahip değildir. Sülfür boyalarla gerçekleştirilen boyama işlemleri, vat boyama ile karşılaştırılması için redüksiyon ve oksidasyon işlemlerini kapsar. Sülfür boyalar çoğunlukla, selüloz elyafın boyanması için kullanılır (Van Der Zee, 2002).

#### **4.3.1.3.12. Solvent boyalar**

Solvent boyalar (lizokromlar), plastikler, cila, mürekkep, balmumu ve yağlar gibi çözünebildikleri boyalı substratlar için kullanılan iyonik olmayan boyalardır. Solvent boyalar tekstil işlemleri için sıklıkla kullanılmamaktadır ancak bu tür boyaların kullanımları giderek artmaktadır. Pek çok solvent boya, bazı moleküler değişimlere uğramış diazo bileşenlerdir. Aynı zamanda triarlymetan, antrokinon ve fitosiyenin solvent boyalar da kullanılmaktadır (Van Der Zee, 2002).

#### **4.3.1.3.13. Küpe boyarmaddeleri**

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirlir. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgenme aracı olarak sodyum ditiyonit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgenme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Daha çok selülozik kısmen protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar (Demir, 2002).

#### **4.3.1.3.14. Flüoresan parlaticılar**

Flüoresan parlaticılar ultraviyole ışığını absorblayarak doğal elyafın kendine has sarımsı rengini kaplamaktadır ve zayıf bir mavimsi renk olarak görülmektedir. Flüoresan parlaticılar genel bir boya türü değildir, bunun sebebiyse etkili bir renge sahip olmayışlarıdır. Pek çok flüoresan parlaticılar triazinil parçacıkları ve suda çözünebilen gruplar içermektedirler (Van Der Zee, 2002).

#### 4.3.1.3.15. Diğer boya sınıfları

Yukarıda bahsedilen boya sınıfları dışında, gıda boyaları ve doğal boyalar da renk indeksi içerisinde sıralanmaktadır. Gıda boyaları, tekstil boyası olarak kullanılmamaktadır ve tekstil boyama işlemlerindeki doğal boyaların (çoğunlukla antrokinon, indigo, flavenol, flavone veya mordant olarak kullanılabilen kromlu bileşikler, vat, direkt, asit veya solvent boyalar) kullanımları oldukça sınırlıdır (Van Der Zee, 2002).

#### 4.3.2. Boya-çevre ilişkisi

Pek çok boya 1 mg/l gibi düşük konsantrasyonlarda bile suda görülebilmektedir. Tekstil proses atıksuları ortalama olarak 10-200 mg/l aralığında boya ihtiva etmektedir. Bu nedenle çok fazla renk içermektedirler ve bu tip atıksuların alıcı ortamlara deşarjı ise estetik problemlere neden olmaktadır. Boyalar, kimyasal içerikleri ve ışık geçirgenlikleri açısından sahip oldukları kararlı yapıları nedeniyle doğal çevrede uzun süre etkili olumsuzluklara neden olmaktadır. Boyaların deşarjı ekotoksik tehlikeleri de beraberlerinde getirmektedir ve sonuç olarak besin zinciri yoluyla insan vücudunda birikerek potansiyel tehlikelere neden olabilmektedir (Van Der Zee, 2002).

##### 4.3.2.1. Birikme potansiyeli (Bioaccumulation)

Balıklarda boyarmaddelerin birikim eğilimi, Boya ve Organik Pigment Üreticileri Birliği Ekolojik ve Toksikoloji Kurumu (ETAD) tarafından gerçekleştirilen ayrıntılı araştırmalarla incelenmiştir. Farklı uygulama sınıflarına ait 75 boyanın bio-konsantrasyon faktörleri (BCF) belirlenmiş ve farklı her bir bileşenin bölünme katsayıları ( $K_{ow}$ ) ile ilişkilendirilmiştir. Asit, reaktif ve bazik boya benzeri iyonik boyalar gibi düşük  $K_{ow}$  'li suda çözünebilir boyalar, biyolojik olarak birikme potansiyeline (genellikle  $\log BCF < 0.5$ ) sahip değildirler. Suda çözünebilir bu tür boyalar için  $\log P$  (low  $K_{ow}$ ) değerleri,  $\log BCF$  değerleri ile aralarındaki lineer ilişkiyi göstermektedir. Bu lineer ilişkiye bağlı olarak, yüksek  $K_{ow}$  değerine sahip bir boyar maddelerin biyolojik birikim potansiyeline sahip olacağı düşünülmektedir. Buna karşın, oldukça yüksek bölünme katsayılarına sahip suda çözünmeyen organik pigmentler, muhtemelen düşük su ve yağ çözünebilirlikleri nedeniyle birikme potansiyeline sahip değildir. Aynı zamanda dispers boyalar için BCF değerleri beklenilenin oldukça altındadır. Tüm durumlarda  $\log BCF < 2$  değeri, test edilen boyalardan hiçbirisinin güçlü bir biyolojik birikim potansiyeline sahip olmadığını göstermektedir (Van Der Zee, 2002).

##### 4.3.2.2. Boyar maddelerin toksisitesi

Boyarmadde toksisitesi pek çok araştırmanın konusu olarak incelenmiştir. Memeliler ve sucul organizmalar (balıklar, algler, bakteriler, vs.) için ayrı ayrı boyar madde toksisite çalışmaları (örneğin mortalite, genotoksisite, mutojenlik ve kanserojenlik) yürütülmüştür. Ayrıca, atıksu arıtma tesislerinde aerobik ve anaerobik bakterilerin aktiviteleri üzerine, boyarmadde ve boya içeren çıkış sularının etkisini belirlemek amacıyla da çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Genellikle boyarmaddelerin toksik etkisi düşüktür. 56 ve 46 ticari boyarmadde ile test edilen alg büyümesinin



(fotosentez), 1 mg/l'nin altındaki boya konsantrasyonlarında inhibe olmadığı gözlenmiştir. Algler için en toksik boyalar katyonik-bazik boyalardır. Balık mortalite testleri, test edilen 3000 ticari boyanın %2'si dışında tümünün, 1 mg/l'nin altında LC<sub>50</sub> değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. Balıklar için en toksik boyalar bazik boyalardır (özellikle bu tür boyaların trifenilmetan yapıları). Balıklar aynı zamanda pek çok asit boyaya karşı da oldukça duyarlıdırlar. Oranlarla ifade edilen mortalite testleri, test edilen 4461 ticari boyanın %1'i dışında tümünün, 250 mg / kg'ın (vücut ağırlığı) altında LD<sub>50</sub> değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. Bu yüzden, boyarmadde toksisitesi nedeniyle insan ölümleri ihtimali oldukça düşüktür. Buna karşın, insanlarda boyar maddelere karşı sık sık hassas reaksiyonlar meydana gelmektedir. Özellikle bazı dispers boyarmaddelerin egzama veya kontakt dermatit (deri yanması) çeşitli alerjik reaksiyonlara neden olduğu bilinmektedir (Van Der Zee, 2002).

Boyar maddelerin, özellikle azo boyaların kronik etkileri, yıllardır araştırılmaktadır. Araştırmacılar, genellikle azo bileşenlerden oluşan gıda boyalarının etkileri üzerine yoğunlaşmışlardır. Bunun yanısıra, boya üreten imalathanelerde ve boya tüketen endüstrilerde çalışan işçilerin boyarmaddelerle etkileşimlerinin neden olacağı etkiler de aynı zamanda araştırmaların ilgi odağı olmuştur. Saflaştırılmış formdaki azo boyarmaddeler, bazı azo boyalar ile serbest azo gruplar dışında, nadir olarak doğrudan mutojenik veya kanserojeniktir. Buna karşın, boyaların azo bağlarının parçalanmasıyla gerçekleşen azo boya giderimi, aromatik aminlerin oluşumuna yol açarlar ve bazı aromatik aminler de mutojen veya kanserojen olarak bilinirler. Memelilerde azo boyaların metabolik aktivitesi (= giderimi) çoğunlukla, sindirim sisteminin anaerobik bölümünde bakteriyel aktivite sayesinde gerçekleşmektedir. Diğer çeşitli organlar, özellikle karaciğer ve böbrekler, azo boyaları giderebilmektedirler (Van Der Zee, 2002).

Bağırsak sisteminde azo boya giderimi sonrası serbest kalan aromatik aminler bağırsaklar tarafından adsorbe edilir ve idrarla vücuttan atılır. Aromatik aminlerin toksik tehlikesi kanserdir ve özellikle mesane kanseridir. Azo boyaların kanserojenik mekanizması O-acyloxy tarafından oluşturulan aromatik aminlerin N-hidroksilasyonu ve N-asetilasyonu yoluyla acyloxy'nin oluşumundan ileri gelmektedir. Bu acyloxy aminler DNA ve RNA yapılarına bağlanan nitrenium ve carbonium'a dönüşebilmekte ve mutasyon ve tümör oluşumuna yol açabilmektedir (Van Der Zee, 2002).

Aromatik aminlerin mutojenik aktivitesi, moleküler yapısı ile yakından ilgilidir. 1975'de ve 1982'de Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC) zararlı azo boyalarla ilgili bildiri yayınlamıştır. Bu boyalar çoğunlukla amino-temsili azo boyalar, yağ-çözünbilir azo boyalar ve bazı sülfonat azo boyalardır. IARC listesindeki bu boyaların çoğunun üretimi durdurulmuştur (Van Der Zee, 2002).

#### 4.3.2.3. Türkiye'deki mevzuat ve yasaklı boyarmaddeler

İnsan sağlığına zararlı etkilerin olması sebebiyle, Sağlık Bakanlığı'nın 29.12.1995 tarihli ve 15488 sayılı genelgesi ile, Çizelge 4.2'de yer alan arilaminlerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim boyahanelerinde boya imali için kullanılması ve yine Çizelge 4.3'te belirtilen boyarmaddelerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde kullanılması 01.03.1995 tarihinden itibaren yasaklanmıştır.

Söz konusu olan boyarmaddelerin ithali de 1996/16 sayılı ve 31.12.1995 tarihli ithalat tebliği ile yasaklanmıştır (İTKİB Genel Sekreterliği, 2005).

**Çizelge 4.2.** Yasaklı arilaminler (İTKİB Genel Sekreterliği, 2005)

KANSEROJEN ARİL AMİNLER	
4 - Aminodipheyl	3,3 - Dimethoxydbenzidin
Benzidin	3,3 - Dimethylbenzidin
4- Chlor - a - toluidin	3,3- Dimethyl - 4,4'diaminodiphenymethan
2- Naphtylamin	p- Kresidin
a - Aminoezetoluol	4,4 - Methylen - bis - (2-chloranilin)
2- Amino - 4 - nitrotolpul	4,4 - Oxydianilin
p - Chloranilin	4,4 - Thiodlanilin
2,4 - Diaminoanisol	a- Toluidin
4,4 - Diaminodiphenyimethan	2,4 - Toluylendiamin
3,3 - Dichlorbenzidin	2,5,5 - Trimethylanilin

**Çizelge 4.3.** Yasaklı boyarmadde listesi (İTKİB Genel Sekreterliği, 2005)

YASAKLI BOYAR MADDE LİSTESİ		
C.I. Generic Name	C.L.No.	Diazokomponente
Acid Orange 45	22195	B
Acid Red 4	14710	o-An
Acid Red 5	14905	o-An
Acid Red 24	16140	o-T
Acid Red 26	16150	p-Aab
Acid Red 73	27290	B
Acid Red 85	22245	T
Acid Red 114	23635	o-A
Acid Red 115	27200	p-Aab
Acid Red 116	26660	D
Acid Red 128	24125	o-A
Acid Red 128	2665	p-Aab
Acid Red 148	27190	o-T
Acid Red 150	20560	T
Acid Red 158	18133	o-An
Acid Red 167	18129	o-T
Acid Red 264	18075	p-Aab
Acid Red 264	42640	o-An
Acid Red 420	30336	o-An
Acid Violet 12	37085	B
Acid Violet 49	37105	B
Acid Brown 415	37235	o-An
Acid Black 29	37225	o-An

Acid Black 94	37230	T
Acid Black 131	21010	C
Acid Black 132	76035	2-A-4N
Acid Black 209	22250	D
Azoic Diazo Component	22010	B
11	23660	T
Azoic Diazo Component	22370	p-Aab
12	23375	o-An
Azoic Diazo Component	23380	2,4-T
48	23820	2,4-T
Azoic Diazo Component	22130	B
112	23370	B
Azoic Diazo Component	29173	T
113	22310	B
Basic Red 111	23500	T
Basic Red 42	24100	T
Basic Brown 4	22145	T
Developer 14	22155	B
= Oxidation Base 20	22150	T
Direct Yellow 1	23560	o-T
Direct Yellow 24	23565	B
Direct Yellow 48	29185	T
Direct Orange 1	29190	D
Direct Orange 6	22120	B
Direct Orange 7	22240	B
Direct Blue 295	23630	B
Direct Orange 8	22500	T
Direct orange 10	23050	T
Direct orange 108	29175	o-An
Direct Red 1	23505	o-An
Direct Red 2	29200	B
Direct Red 7	22570	B
Direct Red 10	22550	T
Direct Red 13	23520	B
Direct Red 17	22480	Dcb
Direct Red 21	24410	o-T
Direct Red 22	22590	T
Direct Red 24	23705	o-An
Direct Red 26	22610	B
Direct Red 28	24140	B
Direct Red 37	24155	T
Direct Red 39	24340	B
Direct Red 44	23850	D
Direct Red 46	24400	B
Direct Red 62	24280	T
Direct Red 67	23790	B
Direct Red 72	24145	D
Direct Violet 1	23860	D
Direct Violet 12	24411	D
Direct Violet 21	24175	T
Direct Violet 22	24115	D
Direct Blue 1	30280	D
Direct Blue 2	30295	T

Direct Blue 3	30315	D
Direct Blue 6	30387	D
Direct Blue 8	30045	D
Direct Blue 9	30110	D
Direct Blue 10	22311	D
Direct Blue 14	30140	D
Direct Blue 15	36030	D
Direct Blue 22	31725	T
Direct Blue 25	35660	B
Direct Blue 35	35520	B
Direct Blue 53	31710	B
Direct Blue 76	22345	B
Direct Blue 151	30056	T
Direct Blue 160	30145	B
Direct Blue 173	31740	B
Direct Blue 192	30120	B
Direct Blue 201	30368	B
Direct Blue 215	30245	B
Direct Green 1	22580	B
Direct Green 6	30235	B
Direct Green 8	30400	B
Direct Green 81	26090	B
Direct Green 85	26070	B
Direct Brown 1	26130	B
Direct Brown 1:2	64500	B
Direct Brown 2		B
Direct Brown 6		B
Direct Brown 25		T
Direct Brown 27		B
Direct Brown 31		B
Direct Brown 33		B
Direct Brown 51		D
Direct Brown 59		T
Direct Brown 79		p-Aab
Direct Brown 95		p-Aab
Direct Brown 101		p-Aab
Direct Brown 154		p-Aab
Direct Brown 222		p-Aab
Direct Black 4		
Direct Black 29		
Direct Black 38		
Direct Black 91		
Direct Black 154		
Disperse Yellow 7		
Disperse Yellow 23		
Disperse Yellow 56		
Disperse Yellow 149		
Disperse Red 151		
Disperse Blues 1		

## 5. AĞIR METAL VE RENK GİDERİM YÖNTEMLERİ

### 5.1. Ağırmetal Gideriminde Kullanılan Yöntemler

Atıksulardan ağırmetallerin giderilmesinde genellikle kimyasal çöktürme işlemi uygulanır. Ağırmetaller genellikle minimum çözünürlük sağlayan bir pH değerinde kireç veya kostik soda kullanılarak hidroksitler şeklinde çöktürülürler. Bununla beraber, bu bileşiklerin bazıları amfoteriktir ve çözünülebilirliğinin değişebilir bir noktasındadır. Krom ve çinkonun çözünülebilirliği sırasıyla 7.5 ve 10.2 pH değerlerinde minimumdur. Bu pH değerlerinin üzerinde, metal konsantrasyonlarında önemli bir artış görülmektedir. Metal içeren endüstriyel atık sular farklı teknikler ile arıtıldıklarında, metallerin genellikle giderilmesi için ön arıtımına gereksinim duyulmaktadır. Siyanür ve amonyak formundaki kompleksler birçok metalle birlikte, çökeltme ile yapılan giderimi sınırlarlar. Siyanür alkali klorinasyon ya da karbon üzerine katalitik oksidasyon gibi işlemler ile uzaklaştırılabilir. Nikel ya da gümüş içeren siyanürlü atıksuların alkali klorinasyonu ile arıtımı ise bu metal komplekslerinin düşük reaksiyon hızı nedeniyle zor olmaktadır. Ağırmetaller bir endüstriyel atıksudan kireçle çökeltim yöntemiyle de giderilebilir. Aynı zamanda, kurşun gideriminde olduğu gibi diğer bazı karbonat formlarında da çöktürülebilir. Arsenik ve kadmiyum gibi birçok metal için demir ya da alüminyum ile çökeltme çok düşük çıkış konsantrasyonları elde etmede oldukça etkilidirler. Düşük çıkış gereksinimlerini karşılamak için bazı durumlarda çökeltim proseslerinden taşınan flokları gidermek gerekebilir. Çökeltme ve tasviye tek başına kullanılarak çıkış metal konsantrasyonları 1- 2 mg/l kadar yüksek olabilir. Filtrasyon işlemi ise bu konsantrasyonları, 0.5 mg/l'te ya da daha az bir değere düşürebilmektedir (Eckenfelder, 1989).

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği' ne göre özellikle yerleşim birimlerine yakın ve metropolitan bölgelerde endüstriyel atık suların evsel kanalizasyon sistemlerine verilmesi ve birleşik arıtım yapılması gerekmektedir. Çizelge 5.1' de endüstriyel atık suların evsel atıksulara verilmeden önce içermeleri gereken metal konsantrasyon değerleri verilmiştir. Eğer endüstriyel atıksuyun ilgili metal konsantrasyonları tablo değerlerini aşarsa ön arıtım zorunluluğu söz konusu olmaktadır (Tünay, 1996).

**Çizelge 5.1.** Bazı ağır metallerin kanala deşarj limitleri (mg/l) (Tünay, 1996)

Parametre	Su kirliliği Kontrol Yönetmeliği			
	İSKİ	İZSU	1	2
Arsenik	10	3	3	10
Kadmiyum	2	2	2	2
Toplam Krom	5	5	5	5
Bakır	2	2	2	2
Kurşun	3	3	3	3
Nikel	5	5	5	5
Civa	0,2	0,2	0,2	0,2
Çinko	5	10	10	10

### 5.1.1. Adsorbsiyon

Adsorbsiyon, bir faz içindeki iyon veya moleküllerin diğer faz yüzeyinde birikimleridir. Adsorbsiyon ara yüzeylerde iki faz arasında oluşur. Bu fazlar sıvı-sıvı, sıvı-gaz, gaz-katı ya da sıvı-katı olabilir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorbant, üzerine birikimin olduğu faza adsorbant denir.

Sıvıdan katı üzerine adsorbsiyon iki karakteristik özellikten biri sonucu oluşur. Bunlar, ayrılacak olan maddenin çözücünden kaçma özelliği ve katıya olan eğiliminin sonucudur. Madde çözücü sisteminden ne kadar çok kaçmak isterse (ne kadar hidrofobik ise) sulu çözeltiden o kadar çok adsorbe edilir. Adsorbsiyon için ikinci etkili kuvvet, sıvının katıya olan bir eğiliminin sonucudur. Bu iki kuvvet sonucu adsorbsiyon oluşur.

Moleküllerin, dipollerin çekimi sonucu oluşan Van der Waals kuvvetlerine dayanan adsorbsiyon fiziksel adsorbsiyon adını alır. Aktivasyon enerjisi önem taşımaz. Fiziksel adsorbsiyon tersinir özelliktedir ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilir.

Kimyasal adsorbsiyon ise, adsorbe olan molekül yüzeye kimyasal bağlı (çoğunlukla kovalent bağ) ile bağlanır ve hareket etmez. Adsorbsiyon tek tabakalıdır. Yani yüzeyde moleküllerin bağlanacağı yerler bitince adsorbsiyon durur. Yüksek sıcaklıklarda oluşabilir, tersinir değildir.

Değişim adsorbsiyonu yüzeyde adsorbant arasındaki elektriksel çekim olayını ifade eder. İyon değişimi bu gruba girer, iyonlar kendi yüklerine ters yüzey yükleri ile çekilir ve yüzeyde birikirler. İyon yükünün artması ile adsorbsiyon artar ve iyonların hidratasyonu ile azalır (Sağ, 1993).

### 5.1.2. Hidroksit çöktürme

Ağır metal gideriminde kullanılan başlıca çöktürme yöntemleri sülfür ve hidroksit çöktürmesidir. Sülfür çöktürmesi, atıksu karakterinden hemen hemen bağımsız olarak gösterdiği yüksek verim nedeniyle hidroksit çöktürmesinden avantajlı gibi görünmektedir. Ancak, proses sonucunda oluşan çamurun zehirli oluşu, maliyet ve uygulama güçlükleri nedeniyle sülfür çöktürme yöntemi oldukça sınırlı bir kullanım alanına sahiptir.

Hidroksit çöktürmesi, atıksuda bulunan ağırmetal iyonlarının hidroksit bileşiklerine dönüştürülerek çöktürülüp, ortamdaki uzaklaştırılmaları esasına dayanır. Çöktürme prosesi; hızlı karıştırma, yumaklaştırma ve geriye çökeltme adımlarından ibarettir. Pil ayarı ve çökeltme işleminde genel olarak "kireç ve sodyum hidroksit" kullanılır. Daha etkin bir flokülasyon için  $FeSO_4$ ,  $FeCl_3$  ve polielektrolit ilavesiyle mümkündür. Artırılmış üst fazdan, koloidal haldeki katı fazın filtrasyonla uzaklaştırılması gerekir. Ağır metallerin hidroksit çöktürmesinde teorik çözüm aşamasında türlerin belirlenmesi önemli bir adım teşkil eder.

### 5.1.3. Kimyasal çöktürme

Atıksulardaki fosforu çöktürmek için Alum, Kireç, Demir, Demir tuzları ve organik polimerler atıksuya ilave edilir. Çökeltme işlemi esnasında fosforla birlikte değişik anorganik iyonlarda (özellikle ağır metaller) çöker. Bu yöntem genellikle endüstriyel atıksu ile evsel karakterde atıksuyun birlikte arıtılması gereken yerlerde uygulanır.

Bakır, alkali pH ortamında, hidroksit ve sülfür şeklinde çöktürülür. Bakır II oksit en düşük çözünürlüğe pH 9 ile 10,3 arasında ulaşır. Ancak kimyasal çöktürme yöntemiyle, diğer iyon etkileri pH dalgalanmaları düşük reksiyon hızları gibi nedenlerle randımanlı arıtım sağlanmaz (Çiler, 1980).

Ağır metallerin kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak arıtılmasının önemli dezavantajları:

- 1) Atıksuyun içindeki ağır metal daha derişik ve farklı bir atığa geçirilmiş olur. Böylece fazla miktarda çamur birikir, bu arıtmaya ilave yük getirir.
- 2) Ağır metallerin zehirliliği nedeniyle çamurun anaerobik çürümesi veya arıtılması zor ve zararlıdır.
- 3) Arıtılmış su içinde çözülmüş toplam katı madde miktarında artış görülür. Giderilmesi filtre sistemi gibi ilave arıtım ünitesi gerektirir.

### 5.1.4. İyon değiştirme

İyon değiştirme işlemi çözelti içindeki iyonlar ile çözünmeyen maddenin iyonlarının yer değiştirmesi olarak tanımlanır (Tchobanoglous, 1991). Anyonik ve katyonik reçinelerden oluşur. Su önce + yüklü iyonların hidrojen iyonları ile yer değiştirdiği katyon değiştirici reçinelerden, sonra anyonların hidroksit iyonlarla yer değiştirdiği anyon değiştirici reçinelerden geçer. Böylece çözeltide bulunan anorganik maddeler reçineler üzerinde katı madde tutulmuş olur. Ancak sonuçta geriye metalik iyonlarla doymuş bir reçine kalır. Temizleme için reçineler asit veya kostik ile yıkanabilir. Yaygın olarak içme suyu kaynağı olarak kullanılan suların yumuşatılmasında uygulanır.

Ağır metaller içinde en fazla  $Cr^{+6}$  için iyon değiştirici reçineler önerilmektedir. Diğer yöntemlere oranla daha ekonomiktir. pH 4.5-5 arasında randıman sağlanır 4'den düşük pH değerlerinde kromik asitin oksidasyon potansiyeli reçineleri etkiler pH 6'dan büyük ise kromatın dikromata oranı büyür. Anyon değiştirici reçineler dikromat iyonuna karşı etkili değildir (Çiler, 1980).

Ağır metallerin iyon değiştirme yöntemi kullanılarak arıtılmasının önemli dezavantajları (EPA, 1987).

- 1) Çözeltinin içinde yüksek miktarda askıda katı madde (>50 mg/L) varsa reçineler kolaylıkla tıkanır.
- 2) pH, proses randıman için sınırlayıcı özelliştir.

### 5.1.5. Ultrafiltrasyon ve ters osmoz

Ultrafiltrasyon ve Ters Osmoz teknikleri gibi membran filtrasyon yöntemlerinde yüksek basınç altında çözeltilerin içindeki çözülmüş organik ve anorganik maddeler membran üzerinde birikir.

Liptak (1974) sürekli sistemlerde kullanılacak ultrafiltrasyon yöntemi için çözeltilerin hidrolik yükünün 0.085-0.51 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-h, ters osmoz için hidrolik yükün 0,008-0,085 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-h arasında alınmasını önermiştir. Tchobanoglous (1991) ise ters osmozda basıncın atmosfer basıncı ile 10.000 kN/m<sup>2</sup> arasında değiştiğini belirtmiştir. Membranların filtre randımanı sürekli sistemdeki hidrolik yüke ve çözeltilerin reaktörde bekleme süresine bağlı olarak değişmesinden dolayı genelde ultrafiltrasyon ve ters osmoz tekniklerinin, arıtma tesislerinde koagülasyon işleminden sonra ileri arıtım tekniği olarak kullanımları önerilmektedir. Ancak ters osmoz'un kullanım alanı daha da sınırlıdır. Çünkü sadece düşük çözünürlüğe sahip tuzlar membranlarda çöktürülerek kolaylıkla tutulabilir (EPA, 1987)

Ağır metallerin Ultrafiltrasyon ve Ters osmoz yöntemleri kullanılarak arıtılmasının önemli dezavantajları (Perry & Chilton, 1973; Tchobanoglous, 1991).

- 1) pH proses için sınırlayıcı özelliştir. Sisteme verilecek atıksuyun pH'sı 4.0 ile 7.5 arasında tutulmalıdır.
- 2) Bu sistemin maliyeti yüksektir.

### 5.1.6. Elektrodializ

Elektrodializ yöntemi ile sadece iyonize olabilen maddeler çözeltiden ayrıştırılabilir. Bu yöntem; iyonize olabilen maddenin çözeltiden yarı geçirgen membranlara transferini sağlar. İyon değiştiricilerin geliştirilmesi bu yöntemin uygulanmasına önderlik etmiştir. Elektroliz ünitesinde anyonik ve katyonik membranlar arka arkaya dizilidir. Çözeltideki anyonlar anoda doğru, katyonlar katoda doğru hareket ederler, iyonlar yarı geçirgen membrandan geçerek geçirgen olmayan membran üzerinde toplanırlar. Elektrodializ yönteminin randımanı; çözeltilerin konsantrasyonuna, kullanılan membranların geçirgenliğine, sürekli sistemlerde akış hızına bağlı olarak değişir. En önemli dezavantajı ise uygulanma esnasında yüksek enerji gereksinimi oluşudur (EPA, 1987). Bu nedenlerden dolayı sürekli sistemlerde elektroliz yönteminin büyük kapasiteli arıtma tesislerinde kullanımı yaygın değildir ve önerilmemektedir.

### 5.1.7. Biyosorpsiyon

Atıksularda mevcut ağırmetal iyonları(bakır, kurşun, çinko, mangan, nikel, civa, kadmiyum, demir, krom, gümüş, altın, kobalt vs.) suda yaşayan canlılar üzerine toksik(zehirli) etki yaparlar. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atıksular çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen kirlilik değerlerinin altına düşürülmelidir. Radyoaktif özellik gösteren uranyum, toryum, radyum gibi elementler daha toksik



olabilirler. Bu tür metal iyonları sulu ortamdan indirgeme/yükseltgeme ve nötralizasyonu takiben çöktürme yoluyla ayrılabilirler gibi organizmaların yüzeyine adsorbsiyon (biyosorbsiyon) ile birikerek ortamdan uzaklaştırılabilir. Düşük konsantrasyonlu (<100 mg Metal/l) ağır metallerin giderilmesinde kullanılan klasik yöntemler özellikle ekonomik ve pratik olmamaktadır. Bu amaçla atıksulardaki ağır metal iyonlarının ekonomik olarak giderimi ve geri kazanımında mikroorganizmaların kullanılması mümkündür. Yaşayan (canlı, living) veya yaşamayan (ölü, dead) mikroorganizmalar seçici olarak atıksulardaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptir. Mikroorganizmaların üreme ve metali bağlamada ortam koşullarının aynı olmaması, ayrıca metal iyon derişimlerinin çok yüksek olduğu veya metal iyonlarının önemli miktarının mikroorganizma tarafından adsorbe(ve az miktarda absorbe) edildiği zaman mikroorganizma üremesinin inhibe oluşu canlı sistemlerle çalışmada önemli kısıtlamalar getirmektedir. Bu sebeplerle yaşamayan (ölü) mikroorganizmaların metal adsorbsiyonunda kullanımı düşünülmüş, yaşamayan biyokütlenin yaşayan hücrelerden daha fazla miktarda metali adsorbladığı gözlenmiştir. Genel tanım olarak; bir çözeltilen biyokütle ile metalin uzaklaştırılması “biyosorbsiyon” olarak adlandırılır. Bunun yanında son yıllarda biyosorbsiyon kavramının daha güzel manada; metal iyonlarının sulu ortamdan, yaşamayan (ölü) biyokütle ile uzaklaştırılması olayı olarak kullanılması da yaygınlaşmaktadır(İleri, 2000).

Hemen bütün organizmaların yüzeyi negatif yüklü olduğundan pozitif yüklü metal iyonlarını ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  /  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  /  $\text{Fe}^{+3}$  vs.)adsorbe etme yeteneğine sahiptirler. Bazı canlı organizmalar metal iyonlarını hücre içine alarak vakuollerde biriktirirler. Biyosorbsiyon ile metallerin ayrılması hücre duvarı ile metal arasında etkileşimin sonucudur. Metal iyonlarının hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks yaparak adsorblanabilecekleri gibi bazı mikroorganizmalar hücrelerin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyerek çözeltilen metal iyonlarını bağlayabilirler. Ayrıca hücre duvarındaki proteinler iyonları bağlamak için fonksiyonel gruplarını ve peptid bağlarını da tercih edebilirler. Ağır metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyine tutunması adsorbsiyon izotermi ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır. Ağır metallerin mikroorganizmalara biyosorbsiyonunu birçok faktör etkilemektedir. Bu faktörler mikroorganizmaların yüzey özellikleri, film difüzyonu, film kalınlığı ve çözeltilenin sıcaklık, pH, başlangıç metal iyon derişimi, karıştırma hızı, mikroorganizma derişimi gibi parametreleri içerir. Biyosorbsiyon olayında özellikle pH kritik bir parametredir(İleri, 2000).

Metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan organizmaların yüzey alanı büyük ve negatif yüklü olmalıdır. Bu nedenle algler ve küfler daha etkili olmakla beraber bakteriler ve mayalar da kullanılırlar. Bazı durumlarda organizmalar, adsorplama kapasitesi yönünden aktif karbon / iyon değiştiricilerinden daha etkilidirler. Biyosorpsiyon genellikle pH= 4–10 arasında oluşmakta ve asidite arttıkça (pH düşükçe),  $\text{H}^+$  iyonları selektif olarak organizma yüzeyine adsorbe olduğundan

metal iyonları desorbe olmaktadır. Sıcaklık genellikle 20–30°C (25°C), civarında olup yükseldikçe biyosorpsiyon verimi düşmektedir (İleri, 2000).

### **5.1.8. Ağır metallerin biyolojik arıtmada inhibisyon etkileri**

#### **5.1.8.1. Aerobik arıtmada**

Aerobik arıtma katı, sıvı ve gaz atıklara uygulanabilen ve oksijen varlığında karbon, azot ve kükürtlü bileşiklerin CO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> ve SO<sub>4</sub>'a yükseltgenmesini sağlayan proseslerdir. Bu yöntemde sıvı atıklar; aktif çamur, damlatmalı filtre, biyodisk, akışkan yatak ya da oksidasyon havuzları ile birlikte uygun organizmalar aracılığıyla oksitlenirler (Kargı, 1983).

Aerobik arıtma proseslerinin başarılı olarak uygulanması içerik ve performansının önceden tahmin edilmesine bağlıdır. Bu amaçla matematiksel modelleme yaklaşımları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yaklaşımda zenginleştirilmiş karışık bir kültürde yetersiz olarak tanımlanmış substratların biyokimyasal parçalanmasının incelenmesi gerektiğinden birçok zorluklar söz konusu olmaktadır. Birinci adımda arıtma prosesine giren parçalanabilir organiklerin kompleks düzenlen BOI gibi kolektif parametrelerle yalnızca doğrudan ölçülebilmektedir. Bu durum değerlendirme sistemindeki bir eksikliklerdir. Çünkü gerçekte BOI yalnızca bir reaksiyon ve reaktör açısından yetersiz tanımlanmış ve anlaşılabilir biyokimyasal etkileme işlemi tanımlanmaktadır. Diğer bir deyişle, biyolojik arıtma proseslerinin işletimi yaygın olarak inhibitörler olarak adlandırılan ağır metaller ve toksik organikler gibi dirençli maddeleri içeren endüstriyel ve birleşik evsel atıklar ile daha fazla zorlaştırılmaktadır. Biyokimyasal oksidasyon proseslerini farklı derecelerde etkileyen bu maddeler atıkların arıtılmasında verim düşüklüğüne neden olmaktadır. Böylece deşarj edildikleri doğal su kaynaklarında olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu gibi inhibe edici maddeler atık suyun organik içeriğinin ya da klasik olarak BOI testi ile atıkların kirlenme potansiyelinin belirlenmesinde de zorluklar oluşturmaktadır (Artan ve Orhon, 1987). Örneğin aktif çamur organizmaları biyolojik etkilere fiziksel ve kimyasal inhibisyon etkileri kadar duyarlıdır. Evsel atıksularla karıştırılan endüstriyel atıksuların birçoğu ile birlikte inhibisyon potansiyeli tasarımcılar tarafından mutlaka incelenmesi gereken önemli bir konu olmaktadır. Proses tasarım parametrelerinin gelişimi her ne kadar ileri aşamalara getirilse de atık sularda toksik atık bileşenlerinin mevcut olması; tasarımda belirlenen çıkış kalitesinin gerçekleşmesini zorlaştıracaktır. Bakır, çinko, nikel, kurşun, kadmiyum ve krom gibi ağır metaller atıksuda oluşan metabolizmayı geciktirecek ya da tamamen inhibe edecek şekilde, biyolojik arıtmada organik maddelerin parçalanmasında çok önemli rolü olan ve organizmalar tarafından salgılanan mikrobiyal enzimlerle reaksiyona girerler. Genelde aktif çamurun bu gibi ağır metallerle duyarlılığı; çözünürlük, elementin iyonik konsantrasyonu ve sistemdeki çamur kütlesine bağlı olarak değişir (A Joint Committee of The Water Pollution Control Federation and the American Society of Civil Engineers, 1977). (Artan ve Orhon, 1987) tarafından yapılan bir çalışmada ağır metallerden nikel ve kadmiyumunun BOI testleri üzerindeki inhibisyon etkileri araştırılmıştır. Bu

çalışmada farklı seyrelme oranlarında, Ni ve Cd'un farklı konsantrasyonlarda BOI testi üzerindeki etkilerini incelemek üzere inhibitör olarak  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  solüsyonları kullanılmıştır. BOI şişelerinde Ni için 0-10, Cd için 0-50 mg/l arasında konsantrasyonlar baz alınmıştır. Bu deneyde BOI şişeleri biyokimyasal bir reaktör olarak tasarlanmıştır. İnhibisyon etkilerini görmek bakımından aynı çalışma ile aşağıdaki Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3 değerleri elde edilmiştir.

**Çizelge 5.2.** Çeşitli nikel ilavelerinde BOI değerleri

Seyreltme (%)	İlave Edilen Nikel Konsantrasyonları (mg/l)					
	10	5	1	0,5	0,1	0
1	33	47	79	92	96	100
2	48	56	87	93	97	100
3	51	59	90	97	99	100

**Çizelge 5.3.** Çeşitli kadmiyum ilavelerinde BOI değerleri

Seyreltme (%)	İlave Edilen Kadmiyum Konsantrasyonları (mg/l)					
	50	25	10	5	1	0
1	M	12	46	69	90	100
2	19	21	39	65	93	100
3	18	23	34	76	95	100

Çizelgelerden görülebileceği gibi artan seyreltme oranlarıyla birlikte metallerin inhibisyon etkileri azalma göstermektedir.

#### 5.1.8.2. Anaerobik arıtmada

Havasız arıtma; mikroorganizmaların oksijensiz ortamda organik atıkları parçalaması ve bunun sonucunda; metan, karbondioksit, hidrojen sülfür, yeni bakteri hücreleri ve diğer organik bileşiklere dönüştürmesi ile oluşan biyolojik bir süreçtir. Havasız arıtma sistemleri artan enerji maliyetlerinin mevcut havalı sistemlerin işletme giderimini önemli ölçüde yükseltmesi nedeniyle ekonomik bir atıksu arıtma alternatifi olarak önem kazanmıştır. Diğer taraftan, günümüzde yüksek organik yük içeren endüstriyel atıksuların arıtımında geniş bir uygulama alanı bulunan havasız arıtma prosesinde organik maddelerin parçalanması sonucunda oluşan metan( $\text{CH}_4$ ) gazı faydalı bir son üründür. Son yıllarda ise inhibisyona neden olan toksik maddeler ve limitlerinin incelendiği çalışmalar ağırlık kazanmıştır. Bu çalışmalar kapsamında ağırmetallerin anaerobik çürüme proseslerinde olumsuz etkilere neden olduğu belirlenmektedir (Yağcı ve diğ., 1985). Örneğin bakır, krom, çinko, nikel gibi ağır metaller düşük konsantrasyonlarda bile anaerobik arıtım şartlarını olumsuz yönde etkilemektedirler. Toksikite seviyeleri ise pH, hidrolik bekleme süresi, çamur yaşı gibi çalışma koşullarına göre değişim göstermektedir (Eckenfelder, 1989). Yağcı (1995) tarafından Anaerobik Reaktörlerin Arıtma verimine Krom(III)'ün etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak Krom(III)'ün arıtma ve KOI giderme verimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. KOI değerleri sabit kaldığından itibaren Krom(III) dozlamalarına geçilmiştir. 1. Reaktöre ilk 10 günlük periyotta 20 mg/l daha sonra 130 mg/l Krom(III) dozlanarak Krom(III) içeriği maksimum 150 mg/l civarına getirilmiştir. İlk dozlamalardan sonra yapılan deneylerde gaz üretim hızının önemli oranlarda azalma gösterdiği

gözlenmiş ve buna bağlı olarak KOI giderme verimlerinde azalmalar olmuştur. KOI değerlerindeki artım hızının 10 günlük periyotta yavaşladığını gösterirken ikinci dozlamalarda KOI değerlerinin ilk 3 gün içerisinde sabit kaldığı belirlenerek optimum şartlarda reaktörlerde Krom(III) ün etkisi ile arıtma veriminin %40 oranında azaldığı belirlenmiştir. Sonuçlar kısaca aşağıdaki gibidir.

- +3 değerlikli krom anaerobik çürüme prosesleri için toksik olup toksisite etkisi biyomasın üretim gücünü azaltmaktadır.
- Alışma devresindeki 20, 50, 100, 150 mg/L gibi giderek artan Krom (III) konsantrasyonlarının toksisite etkisi çalışma verimini önemli ölçüde değiştirmektedir.

## 5.2. Renk Gideriminde Kullanılan Yöntemler

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön arıtıma gibi başlıca arıtma teknikleri ve son yıllarda geliştirilen arıtma teknikleri, boyalı atıksulardan renk gideriminde kullanılabilir. Fizikokimyasal teknikler; membran filtrasyon, koagülasyon/flokülasyon, çöktürme, flotasyon (yüzdürme), adsorbsiyon, iyon değiştirme, çift iyon ekstraksiyonu, ultrasonik membrasyon, elektroliz, ileri oksidasyon (klorlama, ağartma, ozonlama, fenton oksidasyonu ve fotokatalitik oksidasyon) ve kimyasal giderim gibi işlemleri içermektedir. Biyolojik teknikler, bakteriyal ve mantar biyosorpsiyonu, aerobik, anaerobik anoksik veya birleşik anaerobik/aerobik arıtım proseslerini içermektedir (Van Der Zee, 2002).

Her bir renk giderim yönteminin teknik ve ekonomik anlamda uygunluğunu belirleyen birkaç faktör bulunmaktadır:

- Boya tipi
- Atıksuyun içeriği
- Gerek duyulan kimyasalların dozu ve maliyeti
- İşletim masrafları (enerji ve materyal)
- Oluşan atık ürünlerin çevresel önemi ve taşıma masrafları

Genelde, tüm teknikler bazı sınırlamalara sahiptir. Özel bir prosesin kullanımı, bazen tam bir renk giderimine ulaşmak için yetersiz kalabilmektedir. Bu nedenle, renk giderim yöntemleri çoğunlukla farklı tekniklerin birlikte kullanımını gerektirir (Van Der Zee, 2002).

### 5.2.1. Fizikokimyasal teknikler

#### 5.2.1.1. Membran filtrasyon

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permaat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını

sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüklerden dolayı iyon seçicidirler. Yani çok valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir (Machenbach, 1998).

Membran teknolojileri, arıtmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara sahiptir (Robinson ve diğ., 2001).

Moleküler ağırlıkta membranlar kullanılarak gerçekleştirilen nanofiltrasyon ve ters ozmoz, boya banyosu çıkış suları ve tekstil proses atıksularından, tuz ve büyük moleküller içeren boyaların uzaklaştırılması amacıyla temel arıtım veya ileri arıtım prosesi olarak kullanılabilir. Ultrafiltrasyon veya mikrofiltrasyon gibi daha büyük membranlarla gerçekleştirilen filtrasyonlar genellikle büyük membran yapıları nedeniyle boya moleküllerinin geçişini engelleyemeyecek kadar büyük olduğu için uygun değildir (Cooper, 1993). Ancak ileri nanofiltrasyon veya ters ozmoz için ön arıtma olarak başarılı sonuçlar verebilmektedir (Rozzi ve diğ., 1999).

#### **5.2.1.2. Koagülasyon / Flokülasyon**

Koagülasyon /flokülasyon işlemi genellikle tekstil atıksularının arıtımında, ayrıca ileri arıtım öncesi ham atıksudan kısmi olarak kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) ve renk giderimini sağlamak amacıyla uygulanmaktadır (Altınbaş ve diğ., 1995; Lin ve diğ., 1996). Biyolojik veya farklı türde arıtılan atıksuların, hatta temel arıtım prosesi sonrası bile, çıkış sularının arıtımında da koagülasyon / flokülasyon işlemi uygulanmaktadır (Cooper, 1993). Prosesin işleyiş prensibi genel olarak, koagülant ilavesi sonrası koagülant ve kirleticiler arasında hızlı bir şekilde kimyasal birleşme ile gerçekleştirilir. Böylece oluşan yumaklar veya floklar çöker veya flotasyon ile su fazından ayrılırlar (Van Der Zee, 2002).

Çoğunlukla, kireç, magnezyum, demir ve alüminyum tuzları gibi çeşitli inorganik koagülantlar kullanılmaktadır. İnorganik bileşenler, oldukça yüksek dozlarda kullanılmadığı sürece yüksek çözünürlüğe sahip boyaların gideriminde genellikle etkili olamamaktadırlar (Hao ve diğ., 2000). İnorganik kimyasallarla gerçekleştirilen koagülasyon/flokülasyon işlemi sonucunda önemli miktarlarda kullanılamayan hatta toksik özellikte çamur oluşumu meydana gelebilmekte ve bu çamur yakılarak veya kontrol altına alınarak uzaklaştırılmalıdır. Bu nedenle, proses ciddi dezavantajlar sunabilmektedir (Southern, 1995).

Son yıllarda geliştirilen organik polimerlerin oldukça düşük dozlarda bile çamur oluşumu sayesinde reaktif boyaların koagülasyonu için dahi boya koagülantı olarak oldukça yüksek verim sağladığı kanıtlanmıştır. Diğer taraftan renk giderimi amaçlı kullanılan polimerlerin çoğu katyoniktir ve oldukça düşük konsantrasyonlarda (1 mg/l'nin altında) bile sucul yaşama toksik etkileri olabilmektedir, ayrıca biyolojik atıksu arıtma tesislerinde bazı katyonik polimerlerin nitrifikasyon proseslerini inhibe ettiği tespit edilmiştir (Van Der Zee, 2002).

### 5.2.1.3. Sorpsiyon ve iyon değiştirme

Adsorbsiyon (anyonik boyalar için) veya birleşik adsorbsiyon - iyon değiştirme sistemleri (katyonik boyalar için) ile atıksulardan boya giderimi amacıyla aktif karbon veya diğer adsorblayıcı materyaller kullanılabilmektedir. Sorpsiyon teknikleri sonucu oluşan boya-doymuş materyaller gibi atık çamur ürünleri uzaklaştırılmalı veya rejenere edilmelidirler. Ortamda non-iyonik, anyonik ve katyonik boyalar gibi pek çok boyanın olması durumunda pek çok adsorbent farklı tür boya tiplerini giderememektedir. Aktif karbon, yüksek adsorbsiyon kapasitesi sayesinde farklı pek çok boyayı adsorblayabilmektedir ancak boya moleküllerinin desorbsiyonunun kolaylıkla gerçekleştirilememesi nedeniyle aktif karbon adsorbsiyonu pahalı bir yöntemdir ve rejenerasyon masrafları oldukça yüksektir. Bu nedenle diğer çeşitli adsorbent materyaller (genellikle düşük maliyetli) , aktif karbona alternatif adsorbent maddeler olarak araştırılmaktadır. Bu tip adsorbentler şunları içermektedir; (Van Der Zee, 2002).

- Mısır/mısır koçanı, mısır sapı, buğday sapı, keten tohumu sapı, pirinç kabuğu, tahta parçası, talaş, ağaç kabuğu, hindistan cevizi özü, muz özü, şeker kamışı özü, hurma yaprağı parçacıkları, bataklık yosunu, turba, şeker pancarı hamuru, şeker endüstrisi çamuru, pamuk atıkları ve selüloz gibi modifiye edilmemiş selüloz (bitki) biyokütlesi
- Karbonlu hindistan cevizi özü, karbonlu hindistan cevizi-hindistan cevizi ağacı talaşı, kimyasal olarak modifiye edilmiş ayçiçeği sapı, poliamid-epikloridin-selüloz, carbamol-selüloz, quaternised – selüloz, quaternised – lignoselüloz, şeker pancarından elde edilen anyon değiştirici reçine gibi modifiye edilmiş biyokütle.
- Aerosomanas, aktinomisetler, aktif çamur; kurutulmuş ve toz haline getirilmiş atık çamur biyogazı.
- Mantar biyokütlesi
- Maya biyokütlesi
- Deniz kabukları, böcek koruyucular ve mantar hücre duvarında bulunan kitin maddesi, chitosan, çapraz bağlı chitosan lifleri.
- Kum, silika, doğal kil, bentonit kili, diatomit kili, montmorillint kili, vermukulit kili, fuller toprağı, sentetik kil gibi katı maddeler.
- Odun kömürü, kemik kömürü, ızgara kömürü, manyetik kömür, aktif boksit, aktif alumina.
- Preslenmiş çamur keki (kağıt hamuru işlem atıkları), yanmış lastik, deri tozu, deniz yosunu, kömür tozu, krom çamuru, çelik fabrikası curufları, uçucu kül ve kıl.

Bu maddelerin bazıları özellikle ortamda dispers boyaların bulunması halinde aktif karbondan bile daha yüksek renk giderim etkinlikleri sergileyebilmektedirler. Renk giderim verimliliğinin kullanılan boya sınıfları ile yakın bir ilgisi vardır. Pirinç kabuğu, ağaç kabuğu, pamuk atıkları ve kıl gibi sıralanan maddelerin pek çoğu bazik boyaların (katyonik) adsorbsiyonu bakımından renk giderimi açısından oldukça yüksek kapasiteye sahip oldukları bilinmektedir.

Ancak bu tip materyaller, diğer boya sınıflarının gideriminde hemen hemen yok denilecek kadar az kapasiteye sahiptirler. Asit ve reaktif boyaların giderimleri genelde oldukça güçtür: fuller toprağı, asit boyaları içeren pek çok boya sınıfından renk giderimi için uygunken reaktif boyaların gideriminde başarısız olmaktadır, diğer taraftan bentonit kili, asit boyalar hariç bazı boya tiplerinin giderimi için uygundur. Kitin ve chitosan, oldukça yüksek asit ve reaktif boya tutma kapasitesine sahiptir. Adsorbsiyon kapasiteleri temel alınan iki bazik boya ve bir asit boyası için doğal kil, şeker kamışı özü ve mısır koçanının kullanımı hesaplanmış ve bu adsorbent materyallerin adsorbsiyon kapasitelerinin aktif karbonunkine göre oldukça düşük olmasına rağmen, aktif karbon maliyetinin yalnızca %2-10'luk bir maliyete ihtiyaç duyacağı belirlenmiştir. Uygun potansiyel boya adsorbentini seçiminde yalnızca adsorbentini masrafı ve boya tutma kapasitesi değil, aynı zamanda bu adsorbentini adsorbsiyon kinetiğinin, rejenerasyon özelliklerinin ve pH, sıcaklık, tuz konsantrasyonu gibi çevresel koşullara uygun olarak gerekliliklerinin ve sınırlamalarının da göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Ölü bitki ve hayvansal maddeler kullanılarak asit boyaların giderilmesi ile ilgili literatür çalışmaları değerlendirildiğinde, çapraz zincirli chitosan ve quaternised lignoselüloz adsorbsiyon veya iyon değiştirme kapasitesi, adsorbsiyon kinetikleri ve maliyet açısından en iyi materyaller olarak karşımıza çıkmaktadır. Değişikliğe uğramamış biyolojik materyallerin pek çoğu düşük adsorbsiyon kapasitelerine sahiptirler. Kitin, chitosan ve poliamid-epikloridin-selüloz gibi yüksek adsorbsiyon kapasiteli adsorbentlerin oldukça düşük bir kinetiğe sahip olmaları gibi bir dezavantajları vardır ve quaternised selüloz oldukça pahalıdır. Boya adsorbsiyonu konusunda yayınlanan pek çok sayıda makale olmasına karşın, kullanım açısından aktif karbonla tesis edilmiş aktif çamur sistemlerinde, kombine adsorbsiyon ve biyolojik ayırma veya anaerobik bio-reaktörler veya sentetik kil çamuru ile birleştirilmiş sorbsiyon veya koagülasyon işlemleri ile sınırlandırılmıştır (Van Der Zee, 2002).

#### 5.2.1.4. Elektroliz

Elektroliz, elektrot kullanılarak arıtılan atıksular için bir elektrik akımı uygulanması prensibini temel almaktadır. Metal elektrot olan anot (genellikle demir), elektrot materyalden elektrotları geri çekmektedir ve bu şekilde de elektrot yüzeyinde  $Fe(OH)_2$ 'nin yüksek hacimli çözeltisi ve çökmesi için  $Fe(II)$  iyonlarının serbest kalması ile sonuçlanır. Ayrıca su ve klorit iyonları okside olarak  $O_2$ ,  $O_3$  ve  $Cl_2$ 'nin oluşumuna neden olmaktadır. Katot materyal ise hidrojen peroksittir ve sudan  $H_2$  gazı üretmektedir. Elektrokimyasal oksidasyon, elektrokimyasal redüksiyon, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon reaksiyonlarının kombinasyonu ile reaksiyona giren boya benzeri organik bileşenler;

- Çökelen demir üzerine anot sorbsiyonunda, üretilen  $O_3$  ve  $Cl_2$  gazlarıyla oksitlenen radikaller ve oksidasyonla doğrudan elektrokimyasal oksidasyonu gerçekleşir.
- Katotta meydana gelen elektrokimyasal redüksiyon, radikal giderimi sağlar ve

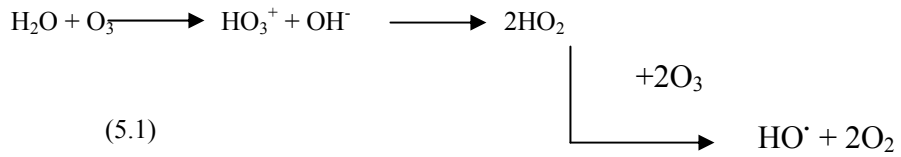
- Hacimli çözeltilerde serbest kalan Fe(II) iyonları ile meydana gelen kimyasal redüksiyon ve koagülasyonu, oluşan H<sub>2</sub> gazı kabarcıkları ile flotasyon (koagülasyon durumunda) adımı izler.

Elektro-kimyasal metodların bazı çalışmalarda, boya çözeltilerinin ve boya içeren atıksuların renksizleştirilmesinde başarılı bir şekilde uygulandığı bilinmektedir. Buna karşın elektrokimyasal prosesler, çok fazla enerji gereksinimleri ve elektrotların kullanım ömürlerinin sınırlı oluşu nedeniyle pahalıdır. Ayrıca radikal reaksiyonları, meydana gelebilecek istenmeyen bozunmuş ürünlerin kontrolsüz üretimini de kapsamaktadır. Diğer olası dezavantajı ise köpüklenme (Van Der Zee, 2002).

#### 5.2.1.5. İleri oksidasyon prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri; Oksijen (1,23 V)'e göre daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidrojen peroksit ( $E_0 = 1,78 \text{ V}$ ), ozon ( $E_0 = 2,07 \text{ V}$ ) ve hidroksil radikali ( $E_0 = 2,28 \text{ V}$ ) gibi bileşenler tarafından oksidasyon olarak tanımlanabilir. Hidrojen peroksit genellikle yalnız başına güçlü değildir. İleri oksidasyon prosesleri (AOP's) bu nedenle genelde bileşenlerin büyük bölümüyle ve aynı zamanda boya molekülleri gibi ayrışmaya karşı dirençli bileşenlerle reaksiyona girebilecek reaktif radikal türlerinin (özellikle hidroksil radikali HO<sup>•</sup>) oluşumunu temel almaktadır.

Ozonlama, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton ayırıcı (Fe<sup>+2</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve UV/TiO<sub>2</sub> gibi ileri oksidasyon prosesleri yaygın olarak kullanılan ileri oksidasyon prosesleridir. Ozonlama prosesinde, ozon su içerisinde ayrışarak hidroksil radikallerini oluşturmaktadır (Van Der Zee, 2002).



Ozon güçlü bir oksidant olmasına rağmen hidroksil radikalleri daha reaktiftir. Ozonun su içerisinde ayrışması için gerekli pH aralığı  $> 10$ 'dur. Bu nedenle organik maddelerin ozon arıtımı, ozonun temel oksidant olarak kullanıldığı proseslerde, alkali çözeltilere nazaran, nötral veya asidik pH değerlerine göre daha hızlı gerçekleşir. Ozon, suda çözünebilir boyaları hızlı bir şekilde renksizleştirebilir, ancak çözünmeyen boyalar (vat boyalar ve dispers boyalar) çok daha yavaş reaksiyona girmektedir. Ayrıca tekstil proses atıksuları, ozonla reaksiyona giren diğer boyalara göre (yüzey aktif maddeler gibi) fazla miktarda ayrışmaya karşı dirençli bileşenler içermektedir ve buna bağlı olarak ozon gereksinimi artmaktadır. Bu nedenle ozonlama uygulamasından önce atıksuyun ön arıtımı tavsiye edilmektedir. Örneğin İngiltere Leek'de tekstil proses atıksuları için ozonlama son adım (biyolojik arıtım ve filtrasyon sonrası) olarak kullanılmaktadır. Bu genel düşünceyle, ozonlama sonucu nadiren tam bir oksidasyon sağlamaktadır. Bunun yerine ozon, dikarboksilik asit ve aldehitler gibi daha küçük moleküller (genellikle biyolojik olarak ayrışabilen)

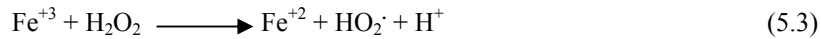


içerisindeki organik bileşiklere dönüşür. Ozonlama ürünlerinin bazıları (özellikle aldehitler) oldukça toksiktir ve buna bağlı olarak KOI giderimleri de düşüktür. Bu nedenle ozonlama adımında çıkış suyunun arıtımı için ucuz biyolojik metotların kullanımı daha doğrudur (Van Der Zee, 2002).

**Fenton oksidasyonunda**,  $Fe^{+2}$  iyonları hidrojen peroksit tarafından oksitlenirken, fenton ayırıcından ( $Fe^{+2}/H_2O_2$ ) hidroksil radikallerinin oluşumu esas alınmaktadır;



Aynı zamanda  $[Fe(OH)_2(H_2O)_5]^{+2}$  gibi daha güçlü oksitlenmiş demir türleri de oluşabilir ve oluşan bu türler fenton oksidasyon prosesinde esas oksidantlar olabilir. Ayrıca,  $Fe^{+3}$ 'ün tekrar giderimi de söz konusu olabilir, bu nedenle kullanılan demir, radikal oluşumunda katalizör olarak rol oynamaktadır.



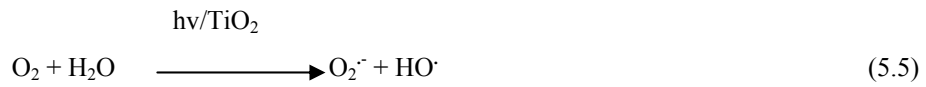
Buna karşın, çok yüksek sıcaklıklar veya reaksiyon UV ışığıyla katalizlenmediği sürece reaksiyon (5.3), reaksiyon (5.2)'ye göre çok daha yavaş ilerlemektedir. Son durumda, fenton ayırıcı veya fenton-like ayırıcı ( $Fe^{+3}/H_2O_2$ ) kullanılabilir. Geliştirilmiş diğer fenton-like proseslerde,  $H_2O_2$  demir tozu ile kombine olarak kullanılabilir. Burada, oksidasyon reaksiyonu, klasik fenton prosesindeki gibidir ancak boyaların demir tozuna adsorpsiyonu boyanın etkinliğine bağlı olarak artmaktadır. Fenton veya fenton-like oksidasyonu, çok geniş bir boya aralığını renksizleştirebilmektedir. Ozonlamayla karşılaştırıldığında proses oldukça ucuzdur ve oldukça iyi KOI giderimleri elde edilebilmektedir ancak yine de ileri arıtım (aktif çamur gibi) gerekli olabilmektedir. Genellikle yüksek alkali tekstil proses atıksularının arıtımı için fenton veya fenton-like oksidasyon proseslerinin uygulanmasındaki tek dezavantaj ise 2-5 gibi düşük pH değerlerine gerek duyulmasıdır. Yüksek pH değerlerinde oluşan yüksek hacimli atık çamur  $Fe^{+3}$  tuzlarının çökmesinden ileri gelmektedir ve  $H_2O_2$  katalitik olarak oksijene dekompoze olmakta, böylece proses etkinliğini kaybetmektedir. Fenton veya fenton-like oksidasyon, atıksudaki radikal scavengerler veya güçlü şelatlayıcı maddelerin varlığı ile olumsuz etkilenmektedir (Van Der Zee, 2002).

Fotokatalitik oksidasyon prosesleri ( $UV/H_2O_2$ ,  $UV/TiO_2$ ;  $UV/$  Fenton ayırıcı;  $UV/O_3$  ve diğer) tümüyle UV ışıklandırması sayesinde serbest radikallerin oluşumunu temel almaktadır. Normalde UV ışığı, yüksek renkli atıksular içerisine yeterli derecede nüfuz edememektedir, fotokatalitik proseslerin uygulanışı ileri arıtım adımıyla sınırlandırılmıştır.

UV, hidrojen peroksitle birlikte kullanıldığında hidroksil radikalleri aşağıdaki (basitleştirilmiş) reaksiyona göre oluşmaktadır:



UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinin dezavantajı, oldukça yüksek maliyetleri ve zaman zaman meydana gelen verimlilik kayıplarıdır. Özellikle daha hızlı, daha ucuz ve daha etkili fotokatalitik proseslere artan ilgi genelde TiO<sub>2</sub> parçacıkları, yarı iletken katı materyallerle katalizi temel almaktadır. Materyal, 385 nm'den daha düşük fotonlarla ışıklandırıldığında bant aralığı enerjisi aşılar ve bir elektron değerlik bandından iletkenlik bandına doğru ilerler. Elektron-boşluk çifti bileşkesi kimyasal reaksiyonlarda elektronların katılımını olanaklı kılan boş-yüklü bölgede bir dayanıma sahiptir. Genelde oksijen, adsorbent su molekülleri hidroksil radikallerine oksitlenirken, süper oksit anyon radikali (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) oluşturmak için iletken bandı boşaltmak amacıyla kullanılır.



TiO<sub>2</sub> ile katalizlenen UV arıtımında geniş bir boya sınıfı aralığı oksitlenebilir. Bu şekilde boyalar sadece oksitlenmekle kalmaz aynı zamanda yüksek oranda mineralize edilir.

### 5.2.2. Biyolojik Teknikler

Biyolojik boya giderim teknikleri, boyaların mikrobiyal olarak biyo-dönüşümlerini temel almaktadır. Boyalar, kararlı ve uzun süreli renk verici maddeler olarak tanımlanmasına rağmen genellikle biyolojik olarak ayrışmamaktadır. Bunun yanısıra pek çok araştırmacı, bakteri, mantar ve alglerin saf veya karışık kültürleriyle boyaların kısmen veya tamamıyla biyolojik olarak parçalanabileceğini göstermişlerdir (Van Der Zee, 2002).

#### 5.2.2.1. Bakteriyel parçalanma

Boyaların biyolojik olarak ayrışabilirliğini değerlendirmek amacıyla boyaların uygulama sınıflarından ziyade kimyasal sınıflamaları değerlendirilmelidir. Bakteriyel boya dönüşümü araştırmaları çoğunlukla azo boyaların kimyasal sınıfları üzerine odaklanmıştır. Azo zincirlerinin elektron geriçekme doğası azo boya moleküllerinin oksidatif reaksiyonlarının hassasiyetini engeller. Bu nedenle azo boyalar genellikle aerobik bakteriyel biyo-parçalanmaya karşı dirençlidirler. Yalnızca azo boya giderim enzimleri ile özelleştirilmiş bakterilerin tamamen aerobik koşullar altında azo boyaları ayrıştırabileceği bilinmektedir. Aksi takdirde aerobik koşullar altında redüksiyon ile azo bağlarının kırılması mümkün değildir. Bu anaerobik giderim, azo boyaların genellikle renksiz ancak potansiyel olarak tehlikeli aromatik aminlere dönüştüğü anlamına gelmektedir. Aromatik aminler, anaerobik koşullar altında daha fazla ayrışmamaktadır. Bu nedenle anaerobik arıtım yalnızca azo boyaların tamamen ayrışması için ilk adım olarak göz önünde bulundurulur. İkinci adım, oluşan aromatik aminlerin dönüşümünü kapsamaktadır. Bazı aromatik aminler için buna aerobik koşullar altında biyolojik olarak ayrışmayla ulaşılabilir. Azo boyaların birleşik anaerobik ve aerobik bakteriyel biyodegradasyonu, atıksu arıtma tesislerine uygulanışı ayrıntılı olarak incelenmektedir (Van Der Zee, 2002).

### **Non-azo boyaların bakteriyel parçalanması**

**Antrokinon boyalar:** Antrokinon boyalar, antrokinon veya antrokinon – 2 sülfonat'a benzer şekilde aerobik olarak parçalanabilir. En azından temel enerji kaynağı olarak antrokinon boya Acid Blue 277:1 ile üç bakteriyel tür geliştirebilir. Anaerobik koşullar altında, antrokinon boyaların dönüşümü tahminen, quinon'un hidroquinon'a redüksiyonu ile sınırlıdır. Bazı antrokinon boyalar, anaerobik koşullar altında çözünebilen pigmentlerin oluşumuyla su fazından giderilebilmektedir. Bu durum, antrokinon boyaların elektrokimyasal giderimlerinin adsorbif (adsorbsiyon) özelliğine bağlı olarak artması gözlemiyle uyum içerisinde (Van Der Zee, 2002).

**Trifenilmetan boyalar:** Trifenilmetan boyaların aerobik renk giderimi tekrarlanmaktadır ancak bu boyalar aynı zamanda aktif çamur sistemlerinde ayrışmaya karşı dirençli boyalardır. Anaerobik koşullar altında, trifenilmetan boyaların dönüşümü bakır taşı yeşilinin (Basic Green 4) leuco bakır taşı yeşiline (malahit yeşili) redüksiyonuna benzer şekilde tersine reaksiyonlarla sınırlı olduğu düşünülmektedir (Van Der Zee, 2002).

**Fitosiyanin boyalar:** Fitosiyanin boyalar biyolojik olarak parçalanamayabilirler. Anaerobik koşullar altında tersine redüksiyon ve renksizleştirme gerçekleşmemektedir. Bu bölümde kısaca bahsedildiği gibi Streptomyces ve beyaz çürükçül mantar gibi hücre dışı oksidatif enzimler üreten bakteriler ve diğer aktinomisetler tarafından gerçekleştirilen boya degradasyonları bulunmamaktadır. Hücre dışı oksidatif enzimler çeşitli boya türlerini katalizleyerek oksitleyen ve göreceli olarak özellikli olmayan enzimlerdir (Van Der Zee, 2002).

#### **5.2.2.2. Mantar biyolojik parçalaması**

Lignin ayrıştıran mantarlar, beyaz çürükçül mantarlar aromatiklerin büyük bir kısmını ayrıştırabilmektedir. Bu özellik çoğunlukla, lignin, peroksidazlar, manganez peroksidaz ve laccase gibi kendilerine ait lignolitik enzimlerin spesifik olmayan aktiviteleri ile ilgilidir. Bu hücre dışı enzimler tarafından katalizlenen reaksiyonlar, fenolitik bileşenlerin mangan peroksidaz ve laccase kataliz oksidasyonu, fenolitik olmayan aromatiklerin lignin peroksidaz kataliz oksidasyonu gibi oksidasyon reaksiyonlarıdır (Van Der Zee, 2002).

Beyaz çürükçül mantarlarla boya degradasyonu ilk kez 1983'te rapor edilmiş ve o günden bu yana pek çok araştırmanın konusu olmuştur. Son günlerde bu çalışmaların değerlendirilmesi yayımlanmaktadır.

Kimyasal olarak farklı gruplardan oluşan boyaların hemen hemen hepsi mantar oksidasyonu ile giderilebilmektedir ancak mantar yapısının katalizleme gücü ve boya seçiciliğiyle ilgili olarak mantar türleri arasında oldukça büyük farklılıklar bulunmaktadır. Boya yapısı ve mantarların boyayı biyolojik olarak ayrıştırabilirliği arasında henüz kesin bir ilişki kurulamamıştır. Aromatik yapıların mantar degradasyonu ikincil metabolik faaliyetlerdir ve karbon, azot ve kükürt gibi nütrientler sınırlı hale geldiğinde başlar. Bu yüzden enzimler, kültürlerin üremesi (çoğalması)

için gerekli enerji substratları ve nutrientlerin ilave edildiği açlık koşullarında optimal olarak ifade edilir. Beyaz çürükçül mantarların çoğalması ve lignotik aktivitelerin ifadesindeki diğer önemli bir faktör ise enzim kofaktörü ve ortam pH'ının uygunluğudur. Sentetik boya çözeltilerinin arıtımı için, sürekli mantar biyoreaktörlerin kararlı işletimine rağmen tekstil atıksularından boya gidermek amacıyla beyaz çürükçül mantar uygulamalarında pek çok problemle karşılaşmaktadır. Eğer atıksu beyaz çürükçül mantarların doğal ortamları değilse enzim üretimi gerçekleşmeyebilmekte ve biyomas gelişimi, biyoreaktörde alıkonma sorun olmaktadır. Yüksek hacimli atıksu arıtımı çok zor gerçekleşirken boyaların ayrıştırılması ve konsantrasyonlarının mantar arıtımı için önemi büyüktür. Ayrıca lignin peroksidaz için optimum pH (4,5–5) genellikle oldukça yüksek alkali tekstil atıksuları ve bakteriler gibi diğer yararlı mikroorganizmaların inhibisyonuna neden olan iyi bir asitlendirmeye gereksinim duymaktadır. Bunun yanısıra, diğer atıksu bileşeni, özellikle aromatikler mantar-boya degradasyonu ile engellenebilir (Van Der Zee, 2002).

#### 5.2.2.3. Alg biyolojik parçalaması

Alg kullanılarak birçok azo boyasının parçalanması birkaç çalışmada rapor edilmiştir. Parçalanma yolunun azo zincirinin parçalanmasını ve bunu izleyen aromatik aminlerin minerilizasyonunu içerdiği düşünülür. Bu yüzden, alglerin çeşitli aromatik aminleri parçaladığı (hatta sülfonat gruplarını da) görülmüştür. Üstü açık atıksu arıtma sistemlerinde, özellikle stabilizasyon havuzlarında, algler bu yüzden azo boyalarının ve aromatik aminlerin su fazından giderilmesine katkıda bulunabilirler (Van Der Zee, 2002).

#### 5.2.2.4. Aerobik proses

Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenemekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir.

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Willmott ve diğ., 1998). Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştirmediği belirlenmiştir (Nigam ve diğ., 1996). O'Neill ve diğ. (2000) atıksudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortama % 10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanın ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime

uğramadan geçtiğini belirtmiş ve azo boyar madde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamışlardır.

Bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda da çalışmalar mevcuttur (Coughlin ve diğ., 1997). Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganeze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir (Robinson ve diğ., 2001). Ancak beyaz küflerin, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH = 4,5-5) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır (Kapdan ve Kargı, 1999).

#### 5.2.2.5. Anaerobik proses

Anaerobik arıtmanın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbondioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma tesislerinde parçalanmanın seviyesini belirlemek amacıyla kullanılabilir. Anaerobik olarak parçalanması için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma tesislerinde parçalanmanın seviyesini belirlemek amacıyla kullanılabilir.

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma tesislerinde parçalanmanın seviyesini belirlemek amacıyla kullanılabilir. Anaerobik olarak parçalanması için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma tesislerinde parçalanmanın seviyesini belirlemek amacıyla kullanılabilir. Anaerobik olarak parçalanması için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma tesislerinde parçalanmanın seviyesini belirlemek amacıyla kullanılabilir.

Sponza ve diğ. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renksizleştirilebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağlı olarak % 23 ile % 78 arasında değişen KOİ giderme verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N = N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOİ'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasındandır.

Azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken,

anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım olarak önerilmektedir. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir (O'Neill ve diğ., 2000).

#### 5.2.2.6. Renk giderimi ve ilave substrat(Glikoz) parçalanması üzerine anaerobik çalışmada kullanılan kinetik model

Bu çalışmada, reaksiyon kinetikleri renk (MYGL) ve substrat (glikoz) gideriminde uygulanmıştır. Reaksiyon hızı; reaktif derişimine bağı olarak reaksiyon derecesine göre aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir.

$$\text{Reaksiyon hızı} = (\text{derişim})^n$$

Bu bağıntıdaki reaksiyon hızı ile derişimi arasındaki üstel ilişkinin üssü(n), bu reaksiyonun derecesidir. Yani;

$$\text{Log(hız)} = n \cdot \text{Log(derişim)}$$

Olduğundan derecesi sabit bir reaksiyonda gözlenen karşılıklı hız ve derişim değışiklikleri log-log olarak çizildiğinde oluşan grafiğin eğimi reaksiyonun derecesini verir (İleri, 2000).

Reaksiyon katsayısının integrasyon metoduyla gösterimi Çizelge 5.4'te verilmiştir.

**Çizelge 5.4.** Reaksiyon katsayısının integrasyon metodu ile gösterimi (İleri, 2000).

Reaksiyon Derecesi	İntegrasyon Metodu	Reaksiyon Katsayısı Tespit Metodu
Sıfıncı (0.) $r_s = ds/dt = -k$	$S = S_0 - k.t$	Grafiksel : $S - t$
Birinci (1.) $r_s = ds/dt = -k.S$	$\ln S/S_0 = -k.t$ $S/S_0 = -0.434.k.t$	Grafiksel : $\ln (S/S_0) - t$ $\ln (S/S_0) - t$
İkinci (2.) $r_s = ds/dt = -k.S^2$	$\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} = k.t$	Grafiksel : $(1/S) - t$

Araştırmalar, Monod kinetiklerinin anaerobik sistemde kullanılmasında başarılı olmadığını göstermiştir. Bu yüzden, bu çalışmada yardımcı substrat (co-substrat) ve renk giderimi çalışmalarında sıfıncı-birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetikleri aşağıdaki eşitliklerle verilmiştir (İleri, 2000).

$$S_t = S_0 - k_0 \cdot t \quad (1)$$

$$C_t = C_0 - K_0 \cdot t \quad (4)$$

$$S_t = S_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (2)$$

$$C_t = C_0 \cdot e^{-K_1 \cdot t} \quad (5)$$

$$\frac{1}{S_t} = \frac{1}{S_0} + k_2 \cdot t \quad (3)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + K_2 \cdot t \quad (6)$$

S = Substrat konsantrasyonu ifade etmektedir.

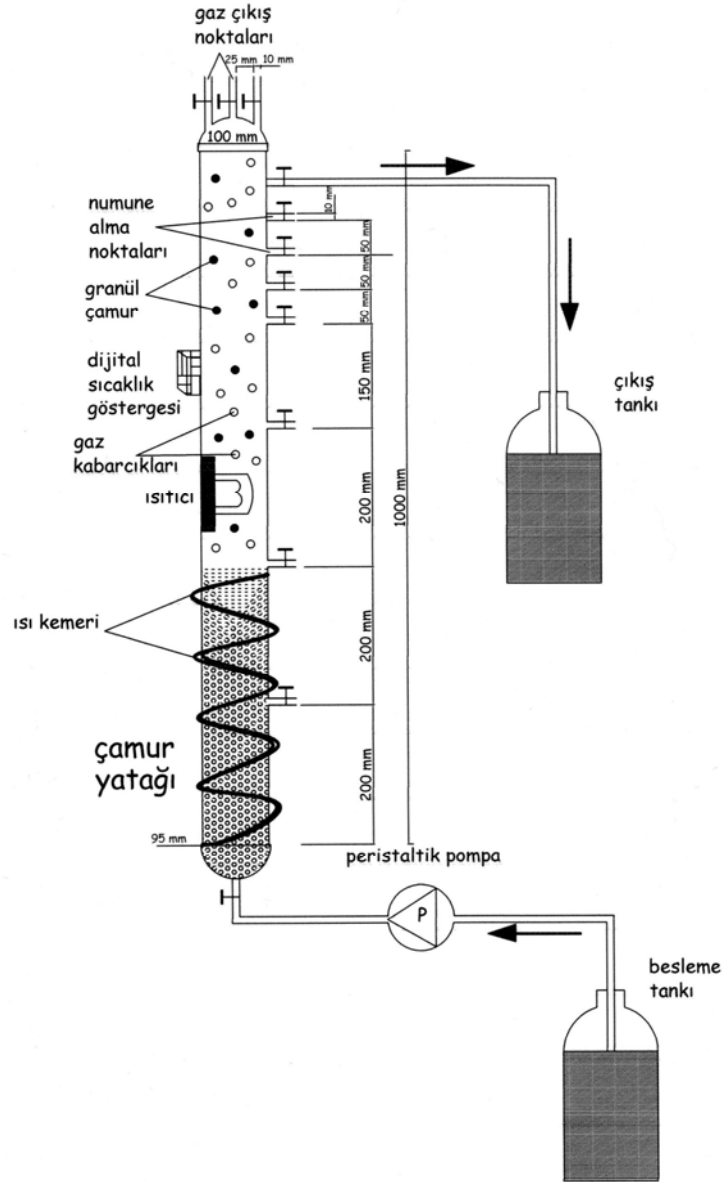
C = Boya konsantrasyonunu ifade etmektedir.

## 6. MATERYAL VE METOT

### 6.1. Sürekli Çalışmalar

#### 6.1.1. UASB reaktör tasarımı

Bu çalışmada 100 cm yüksekliğinde 10 cm çapında ve 7,5 litre hacmi olan silindirik paslanmaz çelik bir reaktör kullanılmıştır. Şekilden görüldüğü gibi sistemin orta kısmında sıcaklığı ayarlanabilen rezistans ünitesi bulunmaktadır. Reaktörün özellikle tabana yakın kısmında sıcaklık dağılımını üniform yapmak için bu bölümler sıcaklık kemeri ile sarılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktör ve diğer teçhizatların genel görünümü Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktörün genel görünümü



Çalışma 2 aşamada gerçekleştirilmiştir.

#### **I. Aşama :** Reaktörün start-up ve aklimesyonu

Bu aşamada; sistem kurulduktan sonra Pakmaya Endüstrisinin UASB Reaktöründen aşı mikroorganizması getirilerek sistem yaklaşık 2 ay gibi bir süre adapte edilmeye çalışılmıştır. Bu aşamada evsel atıksu niteliğindeki besleme çözeltisi ile kimyasal oksijen içeriği(KOI) ayarlanarak önce kesikli düzende sonra sürekli besleme ile aklime edilmiştir.

**II. Aşama :** Sistem adapte olup hazır hale geldikten sonra KOI, pH, alkalinite, çözülmüş oksijen, askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM) analizleri yapılmıştır. İstene mikroorganizma aklimesyonu ve çıkış suyu kalitesine ulaşıldıktan sonra UASB reaktör sürekli düzende ağırmetal ilave edilmiş atıksu ile beslenmiştir. Sistemin işletme koşulları için farklı hidrolik bekleme sürelerinin UASB reaktöründe KOI giderim verimine etkileri incelenmiştir.

UASB reaktörü mezofilik koşullarda işletildiği için 36-38°C’de dıştan termostatlı ısıtıcı ile ısıtılmıştır. Sıcaklık, sürekli olarak termometre ile ölçülmüştür. Hazırlanan sentetik atıksuyun reaktöre girişini sağlamak amacı ile watson marka peristaltik pompa kullanılmıştır.

#### **6.1.2. UASB reaktörün işletimi**

UASB reaktör ilk olarak 24 saatlik hidrolik bekleme süresinde 38°C’de anaerobik koşullarda sürekli olarak çalıştırılmıştır. Reaktöre hacminin üçte biri oranında içerisinde anaerobik mikroorganizmaların bulunduğu Pakmaya endüstrisinden sağlanan anaerobik çamur konulmuştur. Hazırlanan sentetik atıksu UASB reaktöre peristaltik pompa vasıtasıyla 2 rpm hızında yani 24 saatlik hidrolik besleme süresini sağlayacak hızda alttan verilmiştir. Mikroorganizmalar tarafından arıtılan su ise reaktörün üst kısmındaki çıkış noktasından alınmıştır. Reaktöre beslenen sentetik atıksuyun KOI’si 3000 mg/l’dir. Aynı şartlar altında 12 saatlik hidrolik bekleme süresinde de çalışılmıştır. UASB reaktörün işletim koşulları Çizelge 6.1’de sentetik olarak hazırlanan ve reaktöre beslenen atıksuyun bileşimi ise Çizelge 6.2’de verilmiştir.

#### **Çizelge 6.1.** UASB reaktörü işletim koşulları

Parametre	Parametrelerin Reaktördeki Değerleri
Sıcaklık	37±1 <sup>0</sup> C (Mezofilik)
pH	6,5 – 8,3
Alkalinite	2500± 500 mg/l CaCO <sub>3</sub>
KOI	3100± 100 mg/l

#### **Çizelge 6.2.** Sentetik olarak hazırlanan atıksuyun bileşimi(1 L için)

Bileşen	Miktar
Glikoz	3,09 gr
Sodyum Bikarbonat	4-6 gr
Vanderbilt	5 ml

**Çizelge 6.3.** Vaderbilt mineral ortamı bileşenleri ve miktarları (Speece, 1996)

Stok (gr/L)	Bileşik	Derişim (mg/l)	(ml/L)	(ml/100 L)
40	NH <sub>4</sub> Cl	400	10	1000
30	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	400	13,3	1330
30	KCl	400	13,3	1000
30	Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O	300	10	267
30	(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	80	2,67	250
20	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	50	2,5	400
10	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	40	4,0	200
5	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	10	2,0	100
10	KI	10	1,0	100
5	MnCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,5	0,1	10
5	CuCl <sub>2</sub>	0,5	0,1	10
5	ZnCl <sub>2</sub>	0,5	0,1	10
5	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,5	0,1	10
5	AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,5	0,1	10
10	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	10	1,0	100
10	Sistein	10	1,0	10
5	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	0,5	0,1	10
10	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,5	0,05	5
5	NaWO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,5	0,1	10
10	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	0,5	0,05	5

### 6.1.3. UASB reaktöründe ağırmetal toksisitesi

Ağır metallere Cu ve Zn ağır metalleri seçilerek, laboratuarda sürekli çalıştırılan mezofilik Yukarı Akışlı Çamur Yatağı(UASB) sistemi için, ağır metal etkisi incelenmiştir. Sürekli sistemde toksik etkinin göstergesi olan toplam ve metan gazı ölçümleri önemli birer göstergedir. Toksik etkinin sürekli sistemde metan gazı üretimi sırasında laboratuarda ölçüm sırasında karşılaşılan sorunlar nedeniyle, tekrarlı ölçümlerin güvenilirliğinden emin olunmadığından bu tezde sunulmamıştır. Bu nedenle toksik etkinin göstergesi olarak sistemden alınan çıkış KOI ölçümleri dikkate alınmıştır. İzmit Pakmaya fabrikasından alınan aşı çamuruyla farklı 2 hidrolik alıkonma süresinin (HRT) KOI giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir. HRT süresinin 12 ve 24 saat olarak seçilmiş ve sırasıyla 72 ve 63 günlük aklimasyon dönemi sonunda, adaptasyon sağlanmıştır. Reaktöre giriş KOI konsantrasyonu glikoz ve vaderbilt besi ortamı kullanılarak (Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3) 3000±100 mg/l olarak sabit tutulmuştur. Kullanılan ağır metal konsantrasyonları Cu ve Zn için 1-5-10-15-20 mg/l aralığındadır. HRT=12 ve HRT=24 saat çalıştırılan UASB

reaktörlerinde kararlı KOI çıkış değerleri elde edildikten sonra sisteme 51–57 saatlik periyod boyunca ağır metal dozlamaları yapılarak bu zaman periyotlarındaki belli aralıklardan alınan örneklerde çıkış ağır metal konsantrasyonları hazır ağır metal kitleri kullanılarak Şekil 6.2’de gösterilen Merck Nova 60 marka spektrofotometre ile ölçülmüştür. KOI çıkış değerleri ve genel olarak pH ve alkalinite ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 6.2. Merck Nova 60 marka spektrofotometre

### 6.2. Kesikli (Serum Şişeleri) Çalışmaları

Kesikli çalışmalarda; anaerobik çamur ile tekstil fabrikasından temin edilen 3 tip azo boya kullanılarak renk giderimi araştırılmıştır. Kesikli anaerobik deneylerde, 500 ml cam serum şişelerinin ağzı sıkıca kapatılarak deneyler 35°C’de çalışan inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Her bir serum şişesi çamur konsantrasyonu 3000 mg/l MLVSS sağlanacak şekilde hesaplanan anaerobik çamur miktarı eklenerek hazırlanmıştır. İzmit pakmaya endüstrisinden getirilen çamur şişelere eklendikten sonra, karbon kaynağı olarak glikoz 3000 mg/l olacak şekilde eklenmiş ve gerekli Vanderbilt mineral ortam makro ve mikro besin maddeleri için şişelere verilmiştir.

Tüm kesikli çalışmalarda kullanılan mineral ortamın inorganik kompozisyonu mg/l olarak (Çizelge 6.3)’te verilmiştir.

pH; 5000 mg/l NaHCO<sub>3</sub> eklenerek sabit tutulmuştur. Deneyler, Şekil 6.3’de gösterilen sıcaklık kontrolü olan çalkalamalı inkübatörde(Gerhard Marka) 35±2 °C’de gerçekleştirilmiştir.

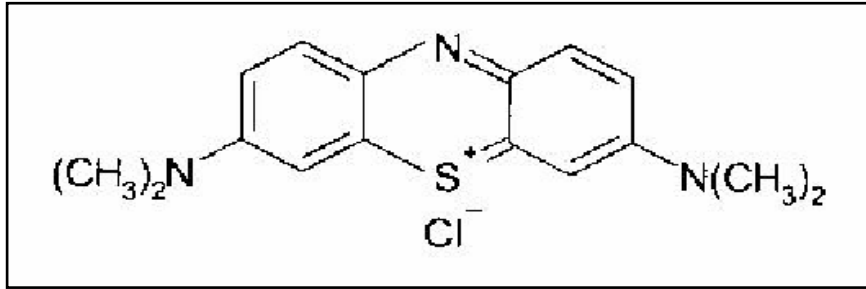


Şekil 6.3. Gerhard marka çalkalamalı inkübatör

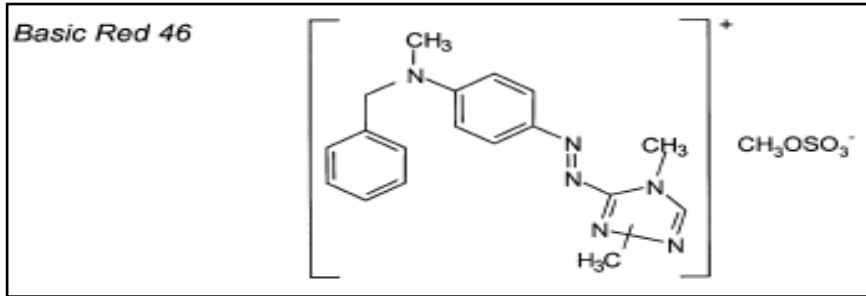
Serum şişeleri 150 rpm hızında çalıştırılmış, belirlenen aralıklarla şişeler inkübatörden alınarak; KOI ve renk ölçümleri yapılmıştır. Analizi yapılan örneklerin üst sıvısı (süpernatant) şırınga kullanılarak alınmıştır. Şekil 6.4 ve Şekil 6.5 kullanılan boyalardan ikisinin (Basic Red 46 ve Metilen Mavisi) molekül yapısını, Çizelge 6.4'te Basic Red'e ait özellikleri, Çizelge 6.5'te Metilen mavisinin özelliklerini ve Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de ise çalışılan boyalar için belirlenen  $\lambda_{max}$ 'da oluşturulan kalibrasyon eğrilerini göstermektedir.

- Maxilon Yellow GL(basic yellow 45)  $\lambda_{max} = 430$  nm
- Maxilon Red GRL(basic red 46)  $\lambda_{max} = 530$  nm
- Metilen Blue  $\lambda_{max} = 663$  nm

Kullanılan boyaların  $\lambda_{max}$ 'ları Shimadzu 1601 UV-visible spektrofotometre yardımıyla belirlenmiştir.



Şekil 6.4. Metilen mavisinin molekül yapısı



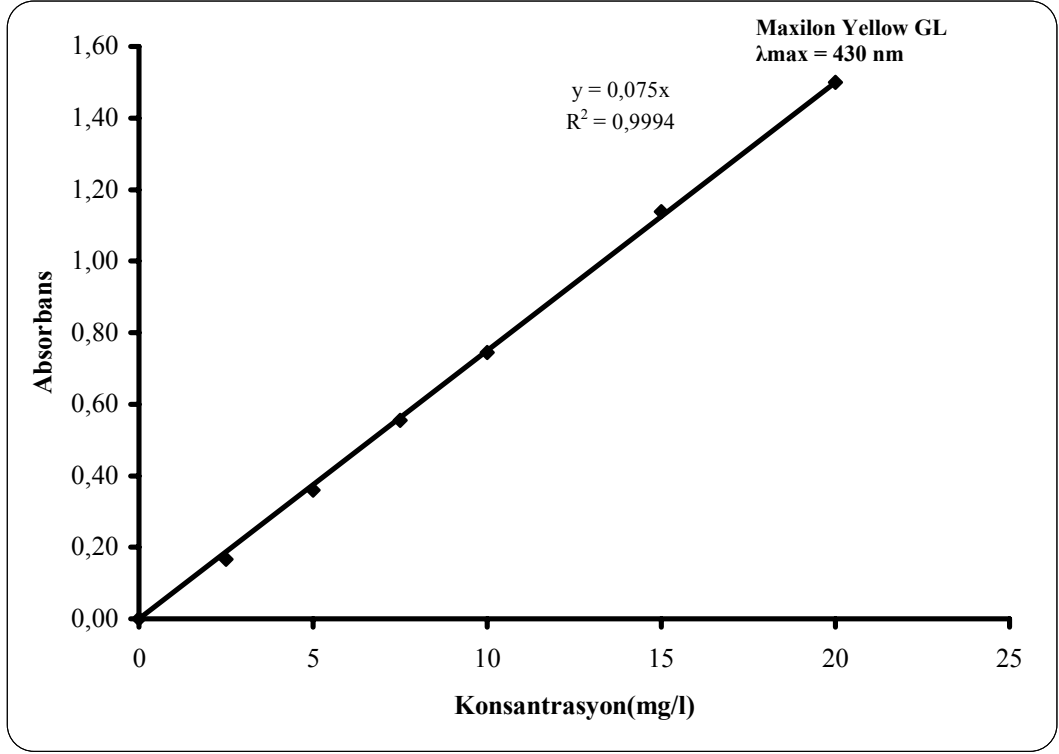
Şekil 6.5. Basic Red 46'nin molekül yapısı

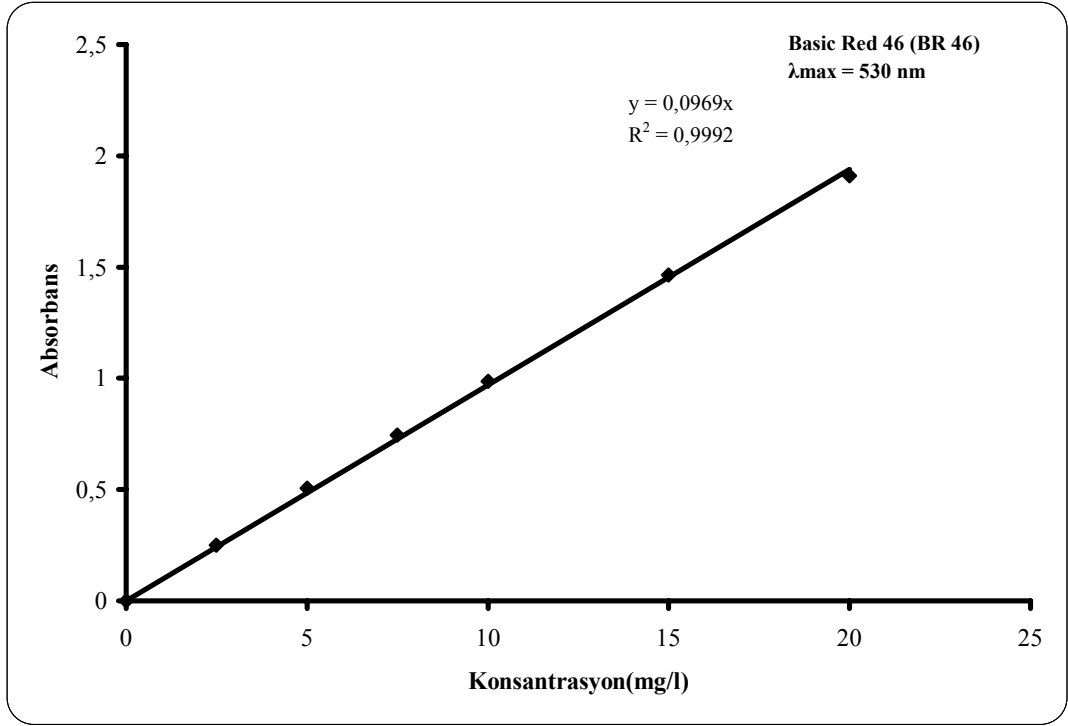
Çizelge 6.4. Basic Red 46'nin özellikleri

Renk İndeksi	Basic Red 46
Tipi	Katyonik
Sülfonik grup	-
Azo grup	1
$\lambda_{max}$	530
pH aralığı	(2-12)
*Moleküler ağırlık (g/mol)	322
*Genişlik (nm)	1,3
*Derinlik (nm)	0.74
*Kalınlık (nm)	0.63
* Ortak zıt iyonlar içermemektedir.	

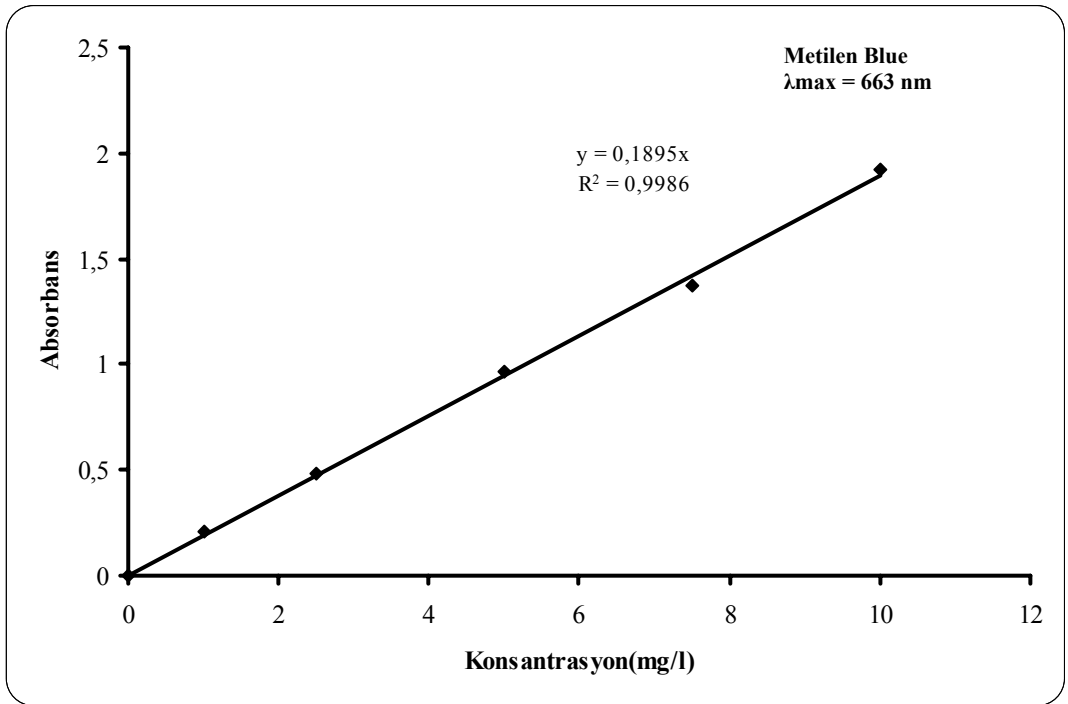
**Çizelge 6.5.** Metilen mavisinin özellikleri

<b>Kimyasal formül</b>	$C_{16}H_8N_3SCl \cdot 3H_2O$
<b>Tipi</b>	Bazik, Katyonik
Genel olarak bu boya toksik olarak bilinmez, fakat çeşitli ciddi zararlı etkiler yapabilir.	

**Şekil 6.6.** Maxilon Yellow GL (MYGL)'nin kalibrasyon grafiği



Şekil 6.7. Basic Red 46(BR 46)'in kalibrasyon grafiği



Şekil 6.8. Metilen mavisi'nin kalibrasyon grafiği

Çizelge 6.6'te ve Çizelge 6.7'da deneylerin yapıldığı serum şişeleri için biyolojik parçalanma, renk giderimi ve kinetiklerin gerçekleşmesi için gerekli deneysel koşullar verilmektedir.

Kontrol(boyasız) ve besleme kontrol örnekleri KOI ölçümlerini karşılaştırmak için yapılmıştır. Substrat (KOI) giderimi ve renk giderimi deneyleri 2'şer kez yapılarak doğruluğu kontrol edilmiştir. Deneysel veriler KOI ve renk ölçüm sonuçları üzerinden değerlendirilmiştir.

Serum şişesinde yürütülen abiotik testler, aktif biomas içermeyen ve co-substratın (glikoz) eklendiği, 121°C'de 15 dk otoklavlanan mikrobiyal kültürlerin bulunduğu koşullardır. Anaerobik çamurun toplam askıda katı maddeleri 0.45 µm membran filtre kullanılarak filtrasyon tekniği ile belirlenmiştir(APHA-AWWA standart method, 1989). KOI ölçümleri ve bikarbonat alkaliniteleri standart metodlara göre titrimetrik metotla yapılmıştır. Renk ölçümleri Pharmacia Novel Model spektrofotometre ile her bir boya için belirlenen  $\lambda_{max}$ 'da gerçekleştirilmiştir. Boyalı örnekler 5000 rpm'de 20 dk santrifüj yapıp ve üst sıvının(süpernatantın) absorbansı ölçülmüştür. Renk giderim oranı aşağıdaki eşitlikle belirlenmiştir.

$$\text{Renk Giderimi(\%)} = [(A_o - A_t) / A_o] \cdot 100$$

$A_o$  =  $\lambda_{max}$ 'daki başlangıç inkübasyon zamanındaki absorbans

$A_t$  = Test edilen örneklerde belirlenen zaman aralıklarında  $\lambda_{max}$ 'da ölçülen absorbans

**Çizelge 6.6.** Anaerobik kesikli çalışmalarda deneysel koşullar (MYGL)

Stok	Çamur kontrol.	Abiotik	Kontrol	*1	*2	*3	*4	*5	*6	Sonuç Konsantr.
Çamur, 32.5 g MLVSS l <sup>-1</sup> , 40 g MLSS l <sup>-1</sup>	18.5	-	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	3000 mg MLVSS l <sup>-1</sup>
Glikoz, 30 gCODl <sup>-1</sup>	-	20	20	20	20	20	20	20	20	3000 mgKOl <sup>-1</sup>
NaHCO <sub>3</sub> , 50 gl <sup>-1</sup>	20	20	20	20	20	20	20	20	20	5000 mgl <sup>-1</sup>
Vanderbilt	20	20	20	20	20	20	20	20	20	-
Boya, 10 gl <sup>-1</sup>	-	1.0	-	1.0	2.0	5.0	10	15	20	-
Toplam	200	200	200	200	200	200	200	200	200	-

\*1=50 mg boya l<sup>-1</sup>, \*2=100 mg boya l<sup>-1</sup>, \*3= 250 mg boya l<sup>-1</sup>, \*4= 500 mg boya l<sup>-1</sup>, \*5= 750 mg boya l<sup>-1</sup>, \*6= 1000 mg boya l<sup>-1</sup>



**Çizelge 6.7.** Anaerobik kesikli çalışmalarda deneysel koşullar(BR 46 ve Metilen mavisi)

Stok	Çamur	Kontrol	Abiotik	A+B	Biotik 1	Biotik 2	Biotik 3	*1	*2	*3	*4	*5	Sonuç konsantr.
Çamur, 40gMLVSS/L, 48gMLSS/L	15	15	-	15	15	15	15	15	15	15	15	15	3000 mg MLVSS/L
Glikoz, 20gCOD/L	-	30	30	30	-	-	-	5.0	10	15	20	30	-
NaHCO <sub>3</sub> , 50g/L	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	5000 mg NaHCO <sub>3</sub> /L
Vanderbilt	20	30	30	30	20	20	20	5.0	10	15	20	30	-
Boya, 10g/L	-	-	1.0	2+2	0.5	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-
Toplam	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	-

\*1=500 mg KOI l<sup>-1</sup>, \*2=1000 mg KOI l<sup>-1</sup>, \*3= 1500 mg KOI l<sup>-1</sup>, \*4= 2000 mg KOI l<sup>-1</sup>, \*5= 3000 mg KOI l<sup>-1</sup>

A+B= İki boya karışımı (Basic Red 46 + Metilen Mavisi)

Biotik 1= 25 mg boya l<sup>-1</sup>, Biotik 2= 50 mg boya l<sup>-1</sup>, Biotik 3= 100 mg boya l<sup>-1</sup>

Biotik 1, 2, 3 = Yardımcı substrat (glikoz) içermeyen, 100 mg/l boya içermektedir.

\*1, \*2, \*3, \*4, \*5 = Biotik, yardımcı substrat (glikoz) içeren (500–1000–1500–2000–3000 mg/l KOI)

**6.3. Analitik Metodlar**

Analizlenecek parametreler, analiz yöntemleri Çizelge 6.8'de verilmiştir.

**Çizelge 6.8.** Analizlenecek parametreler ve analiz yöntemleri

<b>Parametreler</b>	<b>Yöntem</b>
KOI	Dikromat reflux yöntemi, standart metod
AKM	Membran filtre, standart metod
pH	pH-metre (JENWAY 3010model)
Alkalinite	Standart metod, titrasyon metodu
TKM	Standart metod
Çözünmüş oksijen	Çözünmüş oksijen metre (YSI 5100 model)
Renk	Spektrofotometrik metod (Pharmacia Novel Model)
Ağır metal	Spektrofotometrik metod (Merck Nova 60 Model)

## 7. DENEYSEL BULGULAR

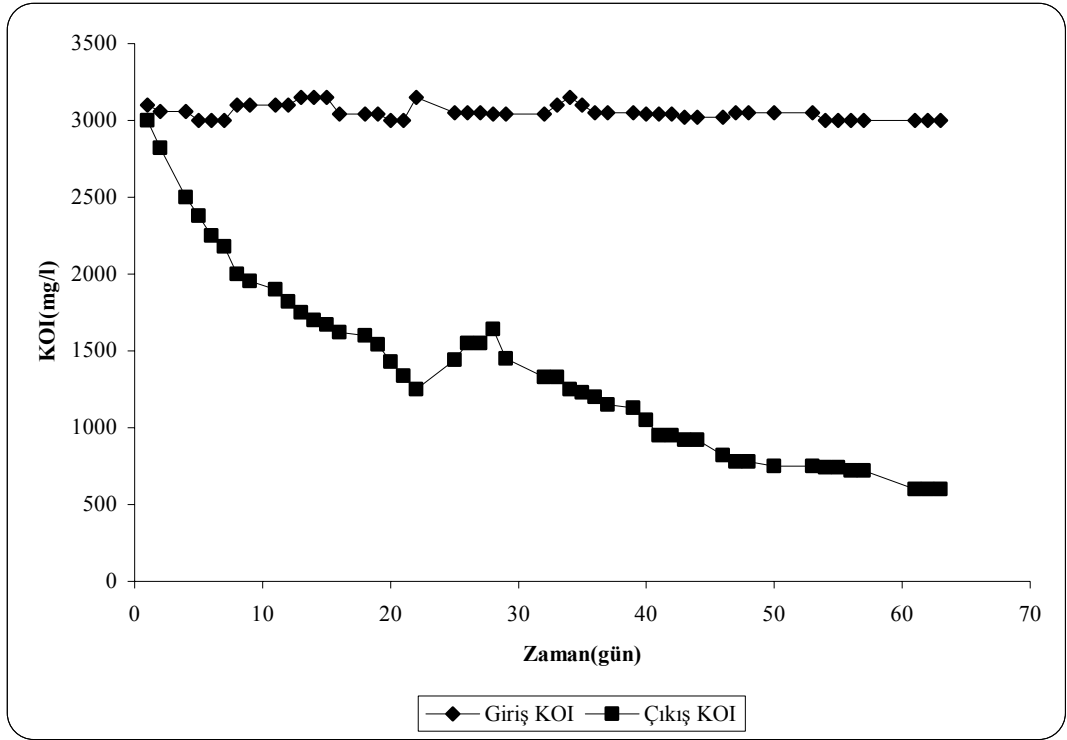
### 7.1. Sürekli Çalışmalar

#### 7.1.1. Alıkonma süresinin KOI giderimi üzerine etkisi

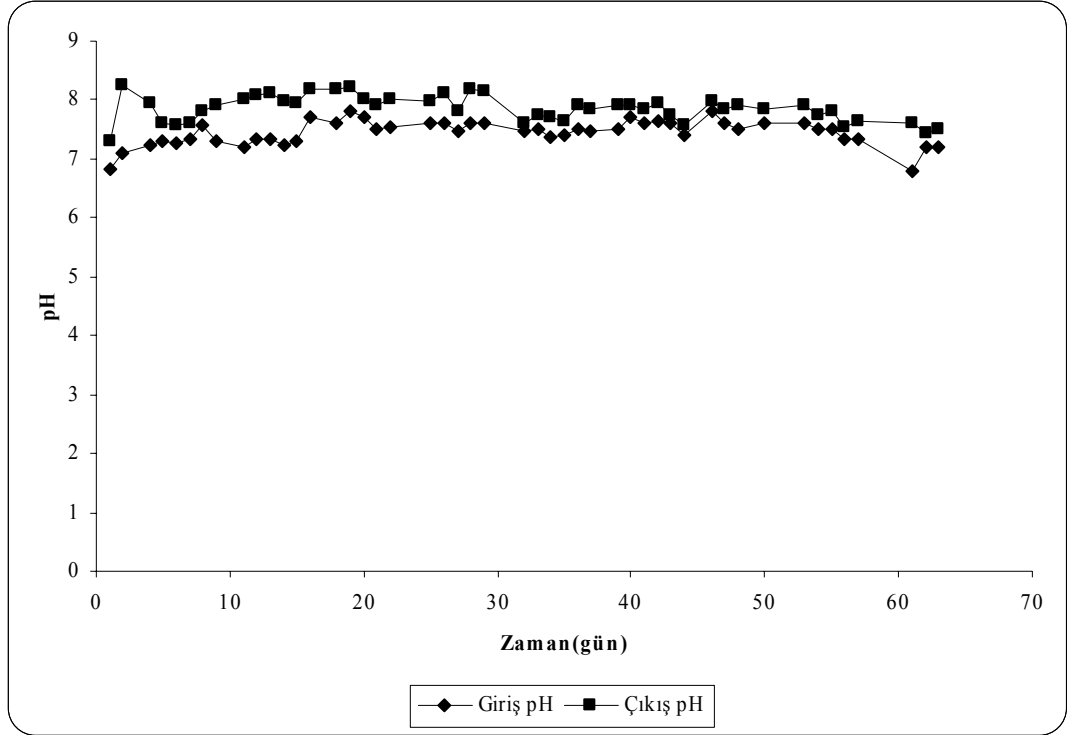
UASB reaktörüne anaerobik sistemden getirilen çamur verildikten sonra farklı hidrolik alıkonma sürelerinde sürekli besleme yapılarak sistem çalıştırılmıştır.

Sistem 2 ay'lık bir sürede adapte olduktan sonra farklı hidrolik alıkonma sürelerinde (24, 12 saat) sistemde KOI giderimi, pH değişimi ve alkalinite salınımları izlenmiştir. Elde edilen bulgular Şekil 7,1 – Şekil 7.6'da verilmiştir.

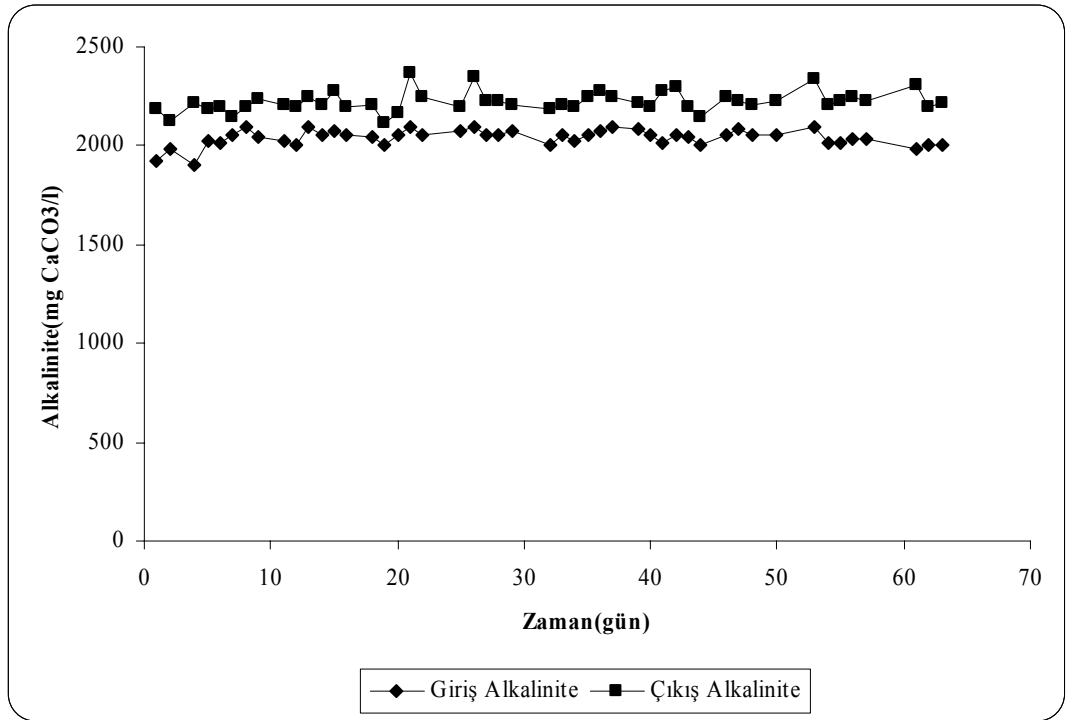
UASB reaktörde 24 saatlik hidrolik bekleme süresinde reaktördeki giriş ve çıkış KOI konsantrasyonlarına ait sonuçlar Şekil 7.1'de, reaktördeki giriş ve çıkış pH değerleri Şekil 7.2'da ve reaktördeki giriş ve çıkış alkalinite değerleri Şekil 7.3'da verilmiştir.



Şekil 7.1. UASB reaktörde 24 saatlik hidrolik bekleme süresinde giriş ve çıkış KOI konsantrasyonları

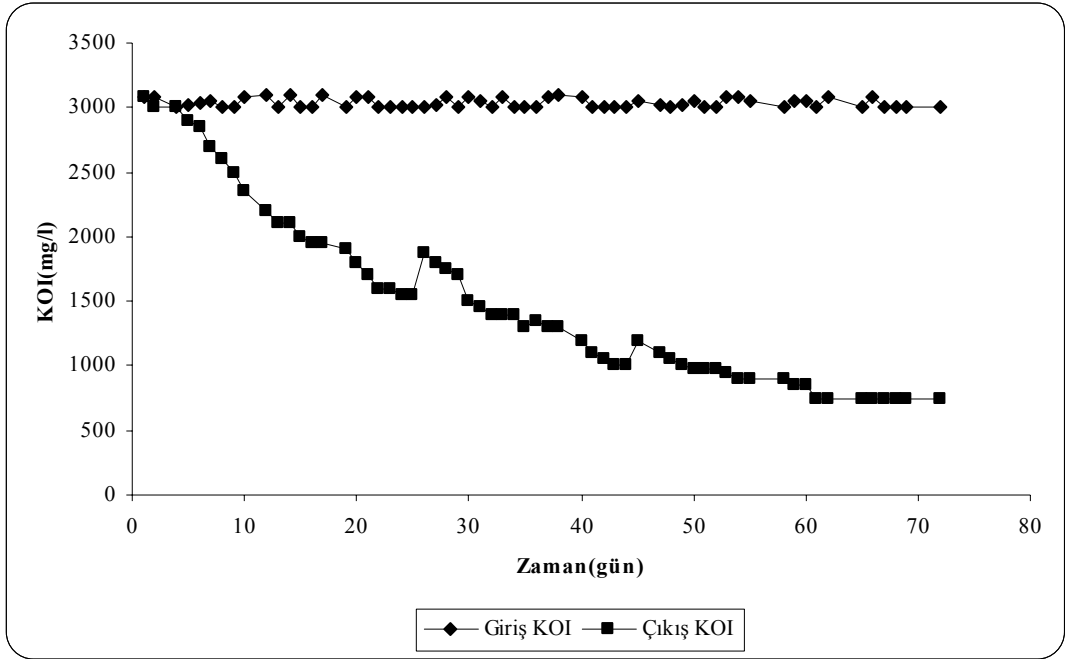


Şekil 7.2. UASB reaktörde 24 saatlik hidrolik bekleme süresindeki giriş ve çıkış pH değerleri

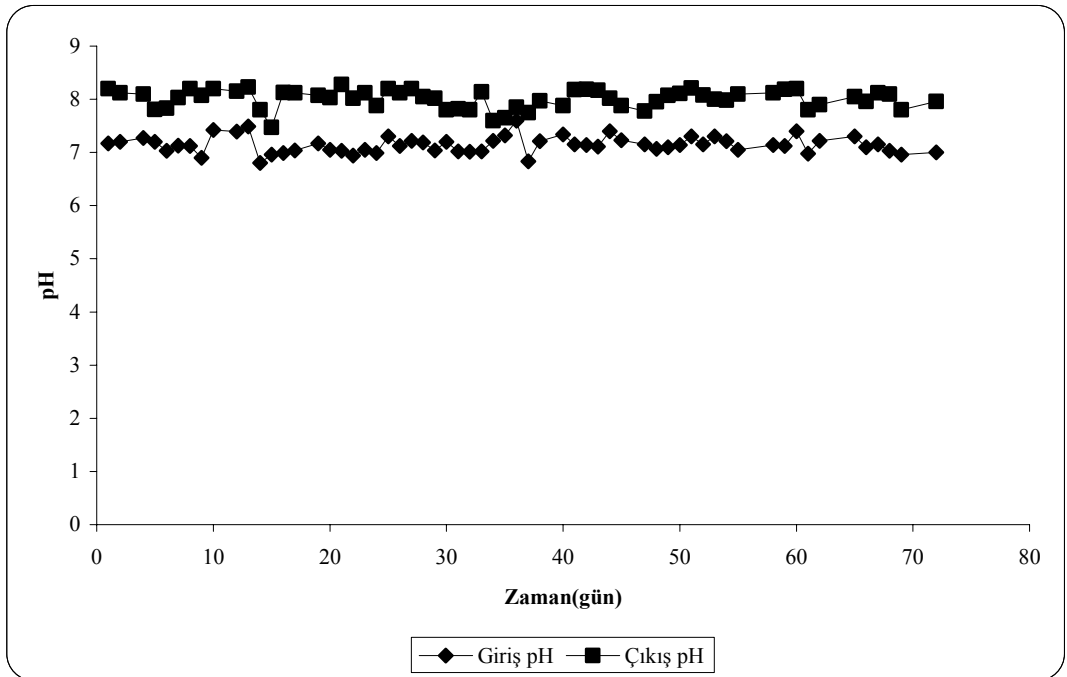


Şekil 7.3. UASB reaktörde 24 saatlik hidrolik bekleme süresinde giriş ve çıkış alkalinite değerleri

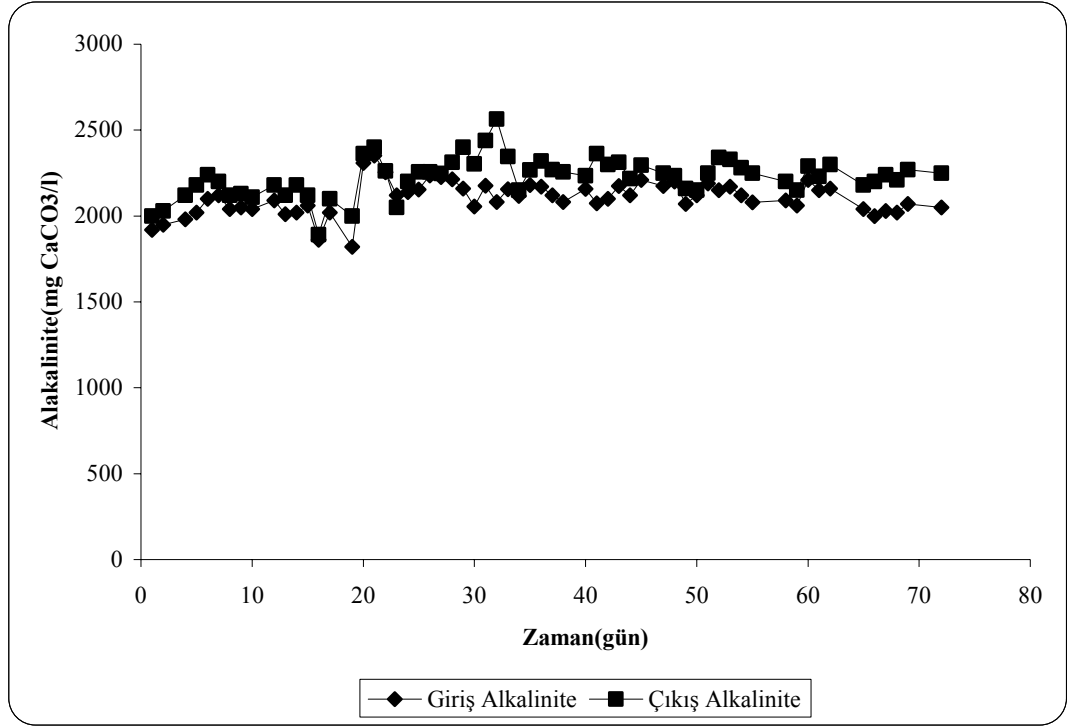
UASB reaktörde 12 saatlik hidrolik bekleme süresinde reaktördeki giriş ve çıkış KOI konsantrasyonlarına ait sonuçlar Şekil 7.4'te, reaktördeki giriş ve çıkış pH değerleri Şekil 7.5'te ve reaktördeki giriş ve çıkış alkalinite değerleri Şekil 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.4. UASB reaktörde 12 saatlik hidrolik bekleme süresinde giriş ve çıkış KOI konsantrasyonları



Şekil 7.5. UASB reaktörde 12 saatlik hidrolik bekleme süresindeki giriş ve çıkış pH değerleri



Şekil 7.6. UASB reaktörde 12 saatlik hidrolik bekleme süresinde giriş ve çıkış alkalinite değerleri

En iyi KOI giderim süresi 24 saatlik hidrolik alıkonma süresinde elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar düşük hidrolik alıkonma sürelerinde UASB'lerin verimli çalıştığını, ancak hidrolik alıkonma süresinin artması ile KOI giderim veriminin arttığını göstermektedir. (Öztürk, 1999; Lin ve Chen, 1999).

Anaerobik UASB reaktörde ölçülen KOI değerlerine bakıldığında en kısa zamanda giderme veriminin en iyi olduğu alıkonma süresi 24 saattir. Bunu 12 saatlik hidrolik alıkonma süresi izlemektedir.

Ölçülen pH değerleri 2 farklı hidrolik alıkonma süresi için grafiklerde verilmiştir (Şekil 7.2 ve Şekil 7.5 verilmiştir).

Metan bakterileri genellikle nötrale yakın pH aralığı, aşağı yukarı 6,5 – 8,2 aralığını tercih ederler. Bu değerlerin altındaki ve üstündeki değerlerde metan üretim hızı yavaşlar. Metan bakterileri pH = 6 ve daha aşağı durumlarda da yavaşlayan şekilde faaliyet gösterirler. Fakat bikarbonat alkalinitesi bu koşullarda iyi şekilde tamponlama kapasitesine sahip değildir (Speece, 1996).

Anaerobik reaktörde faaliyet gösteren mikroorganizmalar pH'a duyarlı olduğundan giriş suyunun pH'ı 6,8 – 8 aralığına ayarlanmıştır. Bunun için besiyerine sülfirik asit ya da NaHCO<sub>3</sub> ilavesi yapılmıştır. pH salınımları ayarlanarak KOI giderimi optimum koşullarda gerçekleşmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi çıkış pH değerleri istenilen aralıklarda kalmaktadır.

### 7.1.2. UASB reaktöründe ağır metallerin KOI giderimi üzerine etkisi

Genellikle gaz üretimi (toplam gaz veya kümülatif metan gazı) anaerobik parçalanmada toksik bileşenlerin etkisini belirlemede önemli bir göstergedir (Stucky ve diğ., 1980; Parkin ve Speece, 1982; Hickey ve diğ., 1989; Lin ve Chen, 1999). Sürekli çalışmalarda metan üretimi ölçümlerinde yaşanan güçlüklerden dolayı organik maddenin giderilmesini temsil eden KOI parametresi bu çalışmada dikkate alınmıştır.

HRT= 24 ve 12 saatlik bekleme sürelerinde ağır metalsiz çalıştırılan UASB sisteminden elde edilen KOI(%) giderim verimleri (7.1.1) kontrol olarak alınmıştır.

Çalışılan ağır metallerin etkisi KOI giderimindeki değişimlerle izlenmiştir. Yaklaşık 50-60 saatlik çalışma periyodunda metal dozlanan granül çamurlarda KOI, ağır metal, pH ve alkalinite değerleri iki farklı hidrolik alıkonma süresinde ölçülmüştür. Hidrolik alıkonma süresinin 24 saat olduğu UASB reaktörüne bakır ağır metal dozlaması için verilen konsantrasyonlarda 56. saatin sonunda reaktörden alınan numunelerde çıkış KOI konsantrasyonları ölçülmüştür. Ağır metal toksisitesi basit olarak  $C_{150}$  parametresi ile ifade edilmiştir.  $C_{150}$  değeri, metal konsantrasyonuna karşı % KOI giderim grafiğinden elde edilen % 50'lik kısma karşılık gelen ağır metal konsantrasyonunu temsil etmektedir.  $C_{150}$  değerinin yüksek olması demek; metal toksisitesine karşı anaerobik biyogranüllerin daha iyi direnç gösterdiği anlamını taşımaktadır. 24 saatlik hidrolik bekleme süresinde bakır için  $C_{150}$  değeri 13,01 mg/l iken bu değer 12 saatlik bekleme süresinde 12,67 mg/l'dir. Bu durumda bakır ağır metali için 24 saatlik bekleme süresi toksik etkiyi daha iyi tolere etmektedir (Şekil 7.7 ve Şekil 7.9).

HRT süresinin 24 saat alındığı ve Zn ağır metali ile çalışıldığı periyotta  $C_{150}$  değeri 13,71 mg/l iken 12 saatlik bekleme süresinde  $C_{150}$  değeri 13,37 mg/l olarak bulunmuştur. Çinko ağır metali ile yapılan çalışmada, bakır ağır metali ile elde edilen sonuca benzer olarak, 24 saat'lik HRT süresinde anaerobik sistemin toksisiteye karşı daha dirençli olduğu görülmektedir (Şekil 7.8 ve Şekil 7.10).

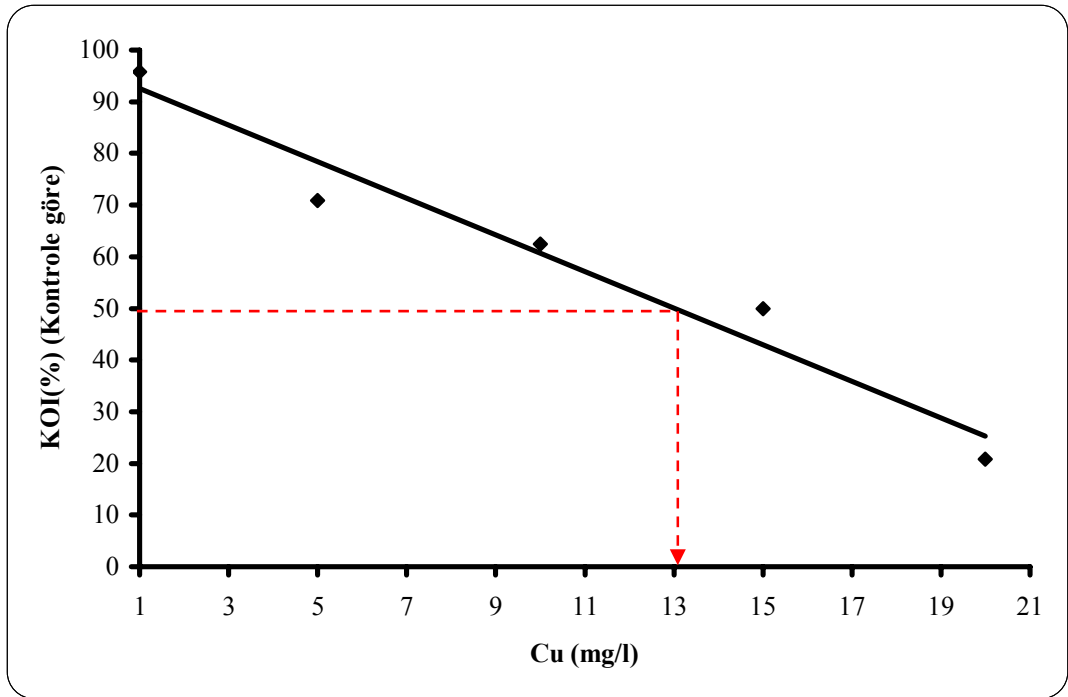
Kullanılan ağır metal konsantrasyonlarında Cu ve Zn'nin iki farklı hidrolik alıkonma süresinde yarattığı toksik etki karşılaştırıldığında Cu'nun Zn'ye göre anaerobik çamur üzerine daha fazla toksik etki yarattığı söylenebilir. Kesikli çalışmalarda kullanılan tüm ağır metaller her ne kadar sürekli UASB sisteminde denenmemiş bile olsa, ağır metallerin anaerobik çamur üzerindeki etkisi HRT'ye bağımlı olarak görülmektedir. Kesikli çalışmalarda daha yüksek konsantrasyonlarda çalışılan ağır metaller için  $Cu > Zn$ 'ye göre daha toksik; Pb en az toksik etki gösteren ağır metal olarak bulunmuştur (Akkoyun, 2004). Çizelge 7.1'de %KOI giderimi üzerine ağır metallerin %50'lik inhibasyon etkisi ( $C_{150}$ ) görülmektedir.

**Çizelge 7.1** %KOI giderimi için %50 ağır metal inhibasyon sonuçları ( $C_{150}$ , mg/l)

Metal	HRT=24 saat	HRT=12 saat
Cu	13,01	12,67
Zn	13,71	13,37

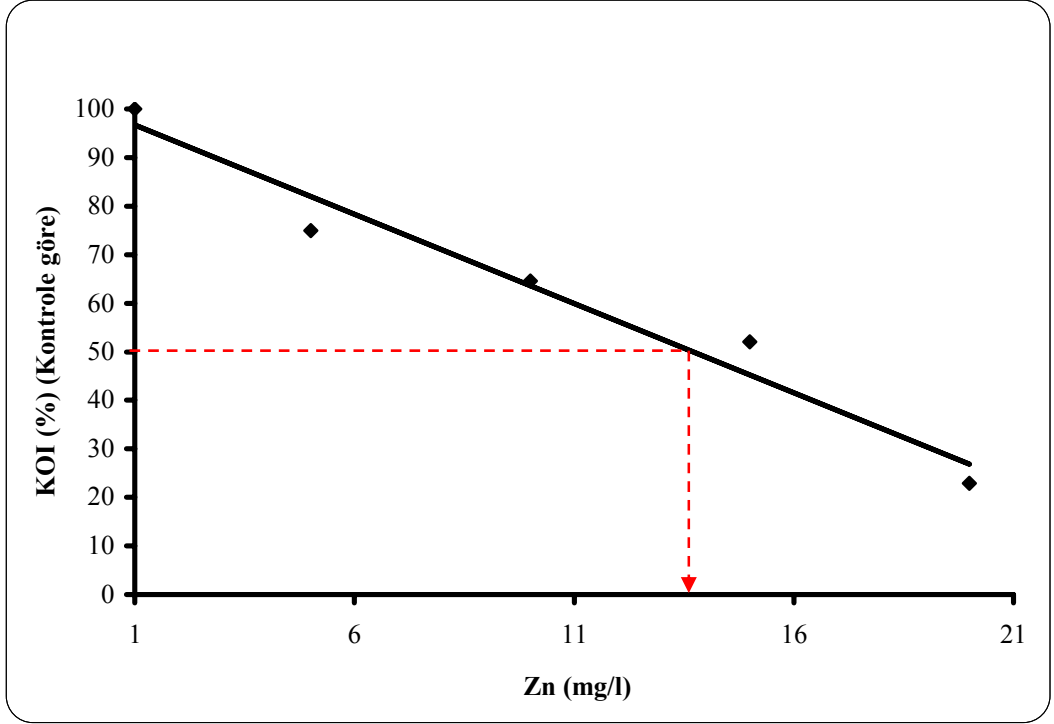
UASB reaktörünün çamur yatağı ve çamur örtüsü kısmında yapılan çalışmalarda özellikle Cu'nun çamur örtüsü kısmında HRT=2 günün HRT=1 güne göre toksititeye karşı daha direnç gösterdiği diğer bazı metaller için(Cr, Cd, Zn, Ni, Pb) çamur örtüsü yada çamur yatağı kısmında HRT=1 yada HRT=2 günde çok farklı sonuçlar olmadığını göstermiştir(Lin ve Chen,1999).

Literatüre bakıldığında genellikle ağır metal inhibisyon etkileri sürekli sistem yerine daha çok kesikli serum şişesi deneyleri ile çalışılmıştır. Bu çalışmada kullanılan karbon kaynağı glikoz'dur. Bazı çalışmalarda farklı karbon kaynağının kullanıldığı durumlarda da ağır metal toksik etkisi incelenmiştir. Örneğin Fang(1997) yaptığı kesikli ağır metal inhibisyon çalışmasında genel olarak asetat ve propiyonat parçalayan biyolojik granüllerin ağır metal toksik etkisine nişasta ve benzoate parçalayanlara göre daha dirençli olduğunu bulmuştur.

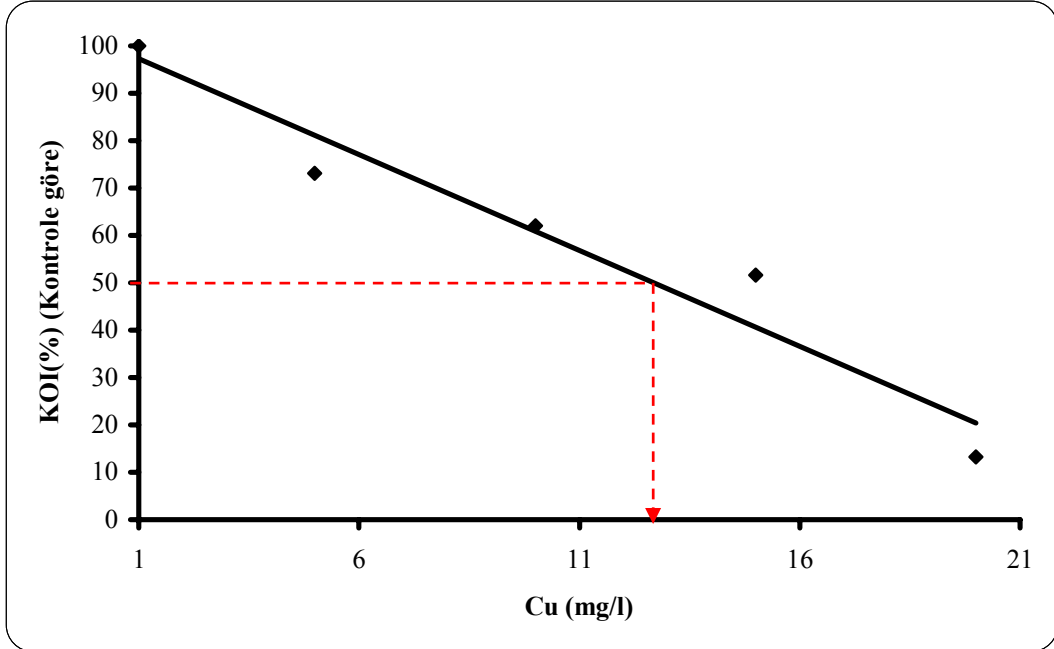


Şekil 7.7. UASB reaktörde 24 saatlik hidrolik bekleme süresinde artan bakır konsantrasyonu ile %KOI giderim veriminin değişimi (CI<sub>50</sub>=13,01 mg Cu/l)

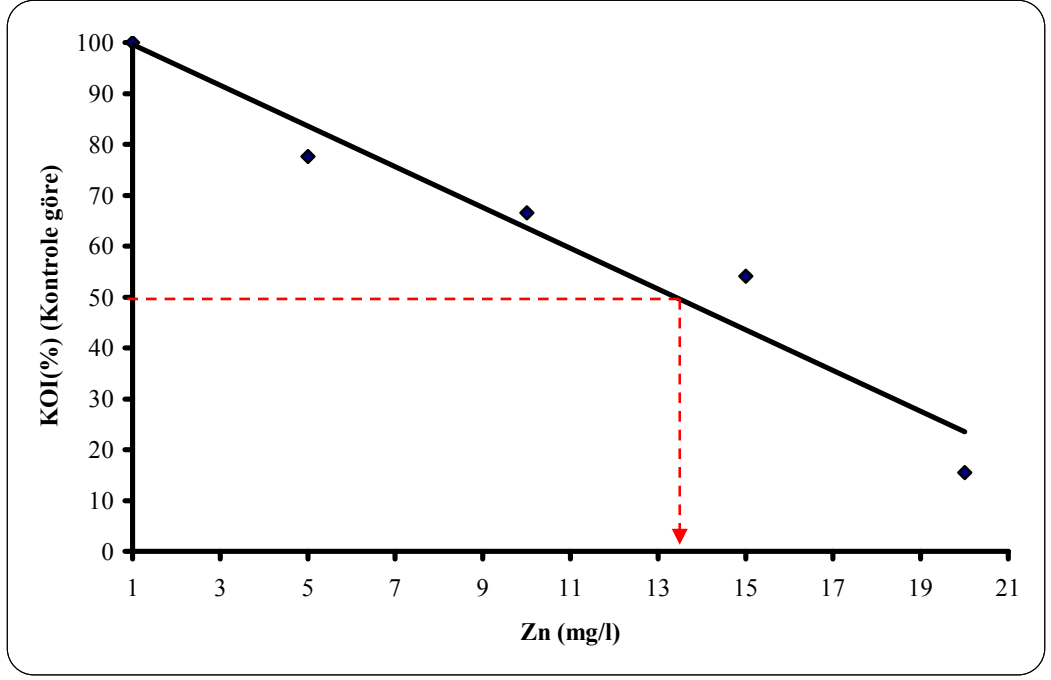




Şekil 7.8. UASB reaktörde 24 saatlik hidrolik bekleme süresinde artan çinko konsantrasyonu ile %KOI giderim veriminin değişimi ( $CI_{50}=13,71$  mg Zn/l)



Şekil 7.9. UASB reaktörde 12 saatlik hidrolik bekleme süresinde artan bakır konsantrasyonu ile %KOI giderim veriminin değişimi ( $CI_{50}=12,67$  mg Cu/l)



**Şekil 7.10.** UASB reaktörde 12 saatlik hidrolik bekleme süresinde artan çinko konsantrasyonu ile %KOI giderim veriminin değişimi ( $CI_{50}=13,37$  mg Zn/l)

## 7.2. Kesikli Çalışmalar

Kesikli (batch) çalışmalar, meteryal metod bölümünde açıklandığı gibi, serum şişelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu arada amaç kullanılan boyaların KOI giderim verimi üzerine etkisini ve kullanılan co-substratın (glikozun) konsantrasyonunun renk giderimindeki etkisini belirlemektir. Bu amaçla sonuçlar 2 aşamada değerlendirilmiştir.

### 7.2.1. Maxilon Yellow GL (MYGL) boyası kullanılarak renk gideriminin incelenmesi

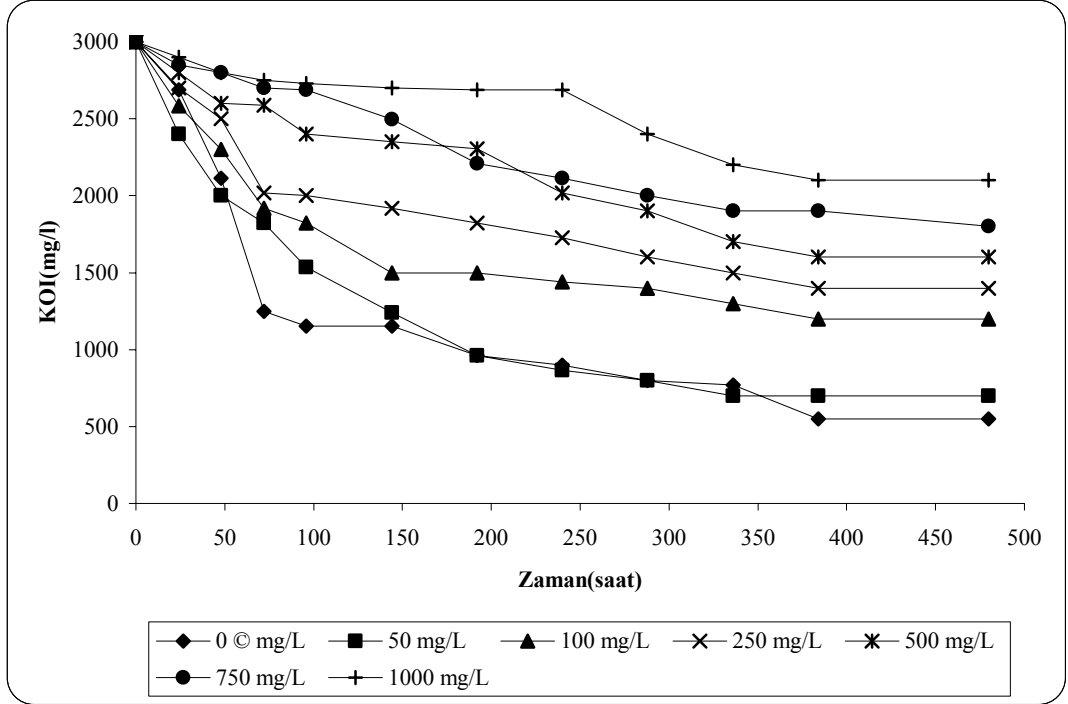
Maxilon Yellow GL (MYGL) boyasının renk giderimi ve KOI parametresi üzerine toksik etkisi; UASB reaktöründen alınan anaerobik çamur içerisine 3000 mg/l glikoz (co-substrat) eklenerek çalışılmıştır. Co-substratın parçalanması ve renk giderimi için Bölüm 5.2.2.6'da verilen sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetikleri kullanılmıştır.

Bu çalışmada (Çizelge 6.6)'da verilen deney koşulları hazırlanarak Maxilon Yellow GL(MYGL) boya konsantrasyonları çeşitli aralıklarda (50, 100, 250, 500, 750, 1000 mg/l) KOI ve renk giderimi üzerine etkisi anaerobik karışık kültür kullanılarak bulunmuştur.

#### 7.2.1.1. Glikozun (Co-substrat) parçalanma kinetiği

Bu çalışmada glikoz; mikrobiyal büyüme için karbon ve enerji kaynağı olarak co-substrat (yardımcı substrat) olarak kullanılmıştır. Parçalanması zor olan substrat (MYGL)'nin parçalanması ve renk gideriminde yardımcı substrat kullanımı (3000 mg/l KOI) azo boyaları için co-metabolizma olarak tanımlanmaktadır. Şekil 7.11'de MYGL boyasının 480 saat anaerobik inkübasyon periyodu sonrasındaki kalıntı KOI(Si) konsantrasyonlarını göstermektedir. Boya konsantrasyonları 50 ve 1000 mg/l arasında değişmektedir. Düşük boya konsantrasyonlarında (50 ve 100 mg/l), KOI lineer olarak azalmaktadır. Ancak, yüksek boya konsantrasyonları (250, 500, 750, 1000 mg/l) için bu inkübasyon süresi içerisinde parçalanma tamamlanmamıştır. 50 ve 1000 mg/l MYGL boya konsantrasyonları için kalıntı KOI konsantrasyonları sırasıyla; 864 ve 2688 mg/l olarak 240 saat inkübasyon süresinde bulunmuştur. Boyanın olmadığı ve 1000 mg/l MYGL boya örneklerinin çalışıldığı; 480 saat inkübasyon periyodunda kalıntı KOI konsantrasyonları sırasıyla 550 ve 2100 mg/l olarak bulunmuştur. Bu yüzden bu çalışılan boya için düşük MYGL konsantrasyonlarında KOI'nin hızla biyolojik parçalandığı, fakat yüksek konsantrasyonlarda boyanın KOI'nin parçalanmasını inhibe ettiği söylenebilir. Deneysel veriler kullanılarak, substratın(glikoz) parçalanmasının kinetik sabitleri bölüm 5.2.2.6'da belirtilen (1), (2), (3) eşitlikleri kullanılarak belirlenmiştir. Zamana karşı Si, Ln Si ve 1/Si değerleri grafiğe geçirilerek kinetik değerler bulunmuştur. Sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetik sabitler ( $k_0$ ,  $k_1$  ve  $k_2$ ), Çizelge 7.2'de gösterildiği gibi bulunmuştur. Regrasyon katsayıları ( $R^2$ ) dikkate alınarak; KOI'nin ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre giderildiği görülmektedir. Serum şişelerindeki MYGL boya konsantrasyonları 0'dan 1000 mg/l'ye çıkarıldığında, İkinci dereceden reaksiyon kinetik sabiti ( $k_2$ ) değerleri 0.000003'den 0.0000003  $l.mg^{-1}.sa^{-1}$  azalmıştır. Şekil 7.12(a, b, c) boyanın konulmadığı (kontrol) örnekleri için; KOI parçalanmasının kinetik sabitlerini göstermektedir.

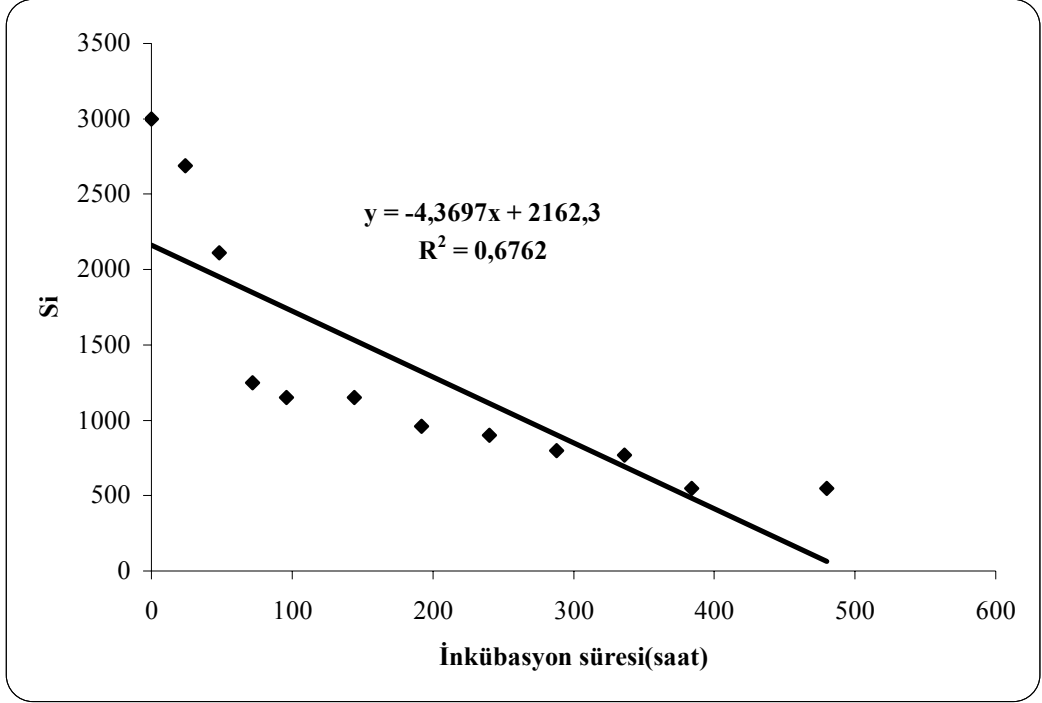
Fakat başka çalışmalarda, bazı araştırmacılar KOI'nin parçalanmasının 1. dereceden reaksiyon kinetiğiyle meydana geldiğini bulmuşlardır (Van der Zee, 2002; Sponza ve Işık, 2004; Bra's ve diğ., 2001).



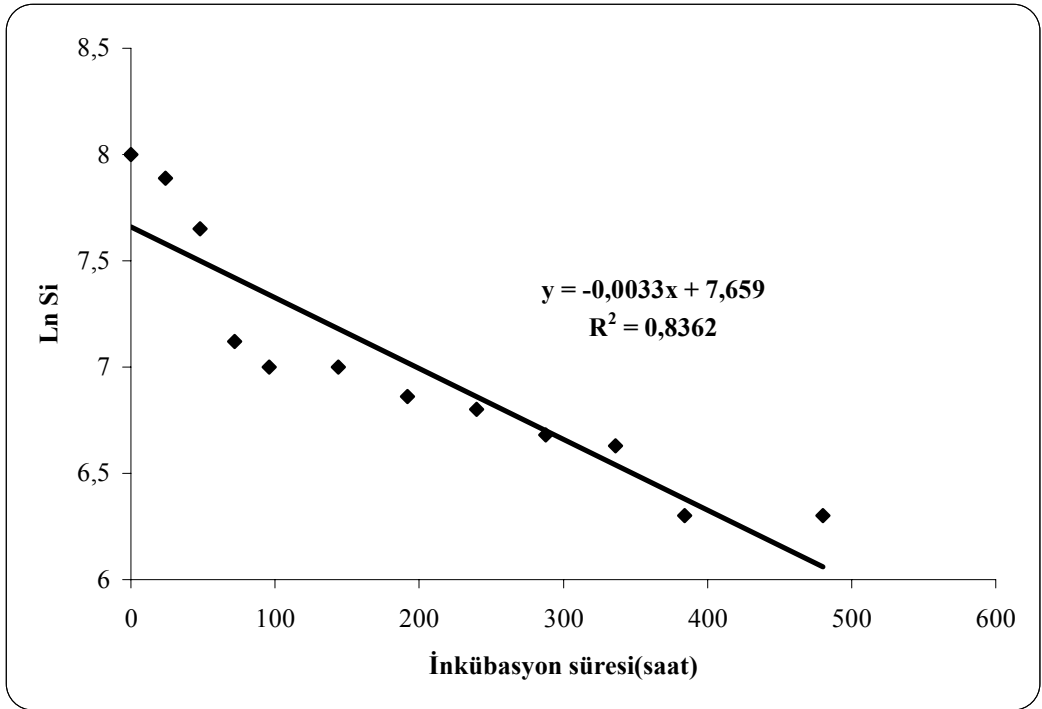
Şekil 7.11. Kesikli çalışmalarda 480 saat inkübasyon periyodunda kalıntı KOI konsantrasyonları

**Çizelge 7.2.** Anaerobik kesikli çalışmalarda KOI giderimi süresince 0.derece, 1. derece ve 2. derece kinetik katsayılarının elde edilmesi (MYGL)

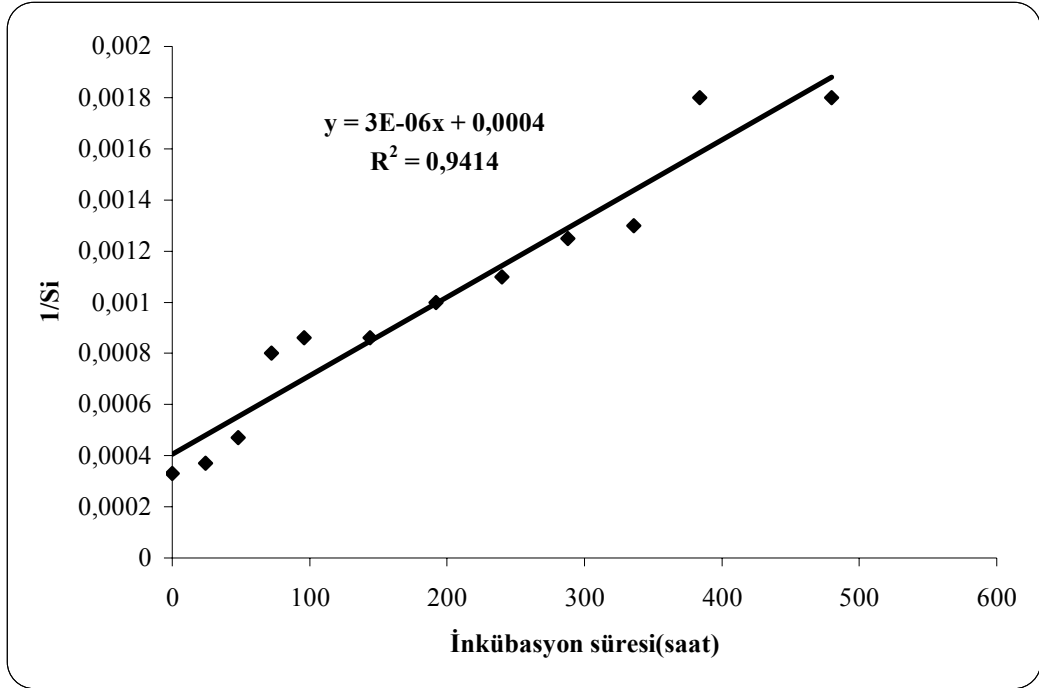
Kinetikler	Sabit	0 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup> (C)	50 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup>	100 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup>	250 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup>	500 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup>	750 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup>	1000 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup>
0. derece	k <sub>0</sub> (mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup> sa <sup>-1</sup> )	4.3697	4.3137	3.2287	2.9989	2.9665	2.6901	1.9099
	R <sup>2</sup>	0.6762	0.7606	0.7352	0.7995	0.9436	0.9384	0.9138
1.derece	k <sub>1</sub> (sa <sup>-1</sup> )	0.0033	0.0031	0.0018	0.0015	0.0014	0.0012	0.0008
	R <sup>2</sup>	0.8362	0.8725	0.8165	0.8728	0.9607	0.9555	0.9076
2.derece	k <sub>2</sub> (1 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup> sa <sup>-1</sup> )	0.000003	0.000003	0.000001	0.0000008	0.0000007	0.0000005	0.0000003
	R <sup>2</sup>	0.9414	0.9424	0.8962	0.9288	0.9657	0.9676	0.9133



(a)



(b)



(c)

**Şekil 7.12.** MYGL boyasında 0 mg/l için 0.(a), 1.(b) ve 2.(c) derece reaksiyon kinetiği

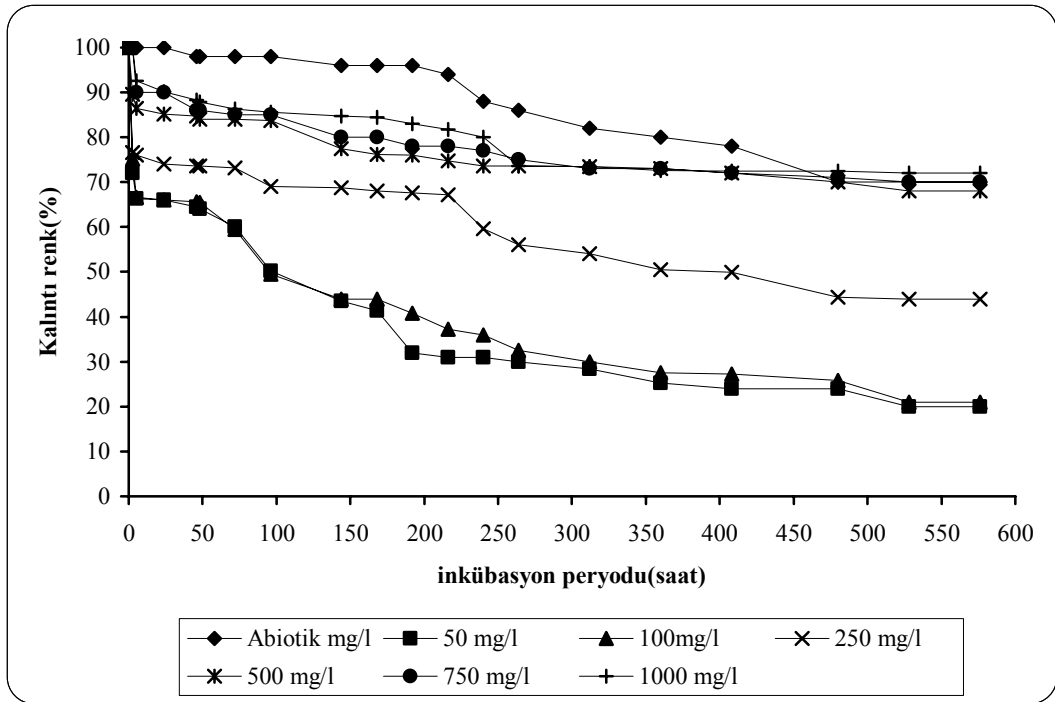
### 7.2.1.2. Maxilon Yellow GL(MY GL) boyasının renk giderim kinetiği

Şekil 7.13'de 576 saatlik inkübasyon periyodunda; sabit başlangıç substrat konsantrasyonunda(3000 mg/l) farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında(50-1000 mg/l boya) yüzde(%) kalıntı renk değerlerini göstermektedir. Abiotik test; çamurun (aktif biomas) yokluğunda, glikoz (3000 mg/l) varlığında 121°C'de 15 dk otoklavlanan mikrobiyal kültürle yapılan testtir.

Şekil 7.13'ten görüldüğü gibi; abiotik koşullarda yalnızca yaklaşık %20-25 renk giderimi bulunmuştur. Bu durum boyanın fiziksel olarak gideriminin önemli olmadığını gösterir. Bu nedenle renk gideriminde temel mekanizma biyolojik parçalanmadır. Şekilden de görüldüğü gibi 576 saatlik inkübasyon periyodunda kalıntı renk yüzdeleri tüm boya konsantrasyonları için sıfır olmamıştır. En yüksek giderim verimi (%80) olarak 50 ve 100 mg/l'lik boya konsantrasyonlarında bulunmuştur. Bunun yanında en düşük giderim verimi (%28) olarak 1000 mg/l'lik MYGL boya konsantrasyonları için bulunmuştur. Bu kullanılan basic boya için boya giderimi tam olarak gerçekleşmemiştir. Renk giderim sonuçları; 50-100 mg/l'lik düşük MYGL basic boyası konsantrasyonları anaerobik kültür ile giderilebilir.

Renk giderimi kinetik sabitleri ( $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ ), Çizelge 7.3'te, deneysel sonuçlar dikkate alınarak hesaplanmıştır. Sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetikleri renk giderimi için kinetik sabitleri bulmak için kullanılmıştır. Bölüm 5.2.2.6'daki eşitliklerden (4), (5) ve (6) kullanılarak C, lnC ve 1/C değerleri zamana karşı çizilmiştir.  $R^2$  değerleri dikkate alınarak renk

giderimi 2. dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu bulunmuştur. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında; bazı araştırmacılar renk giderimini 1. dereceyle açıklamışlardır(Wuhrmann ve diğ., 1980; Weber ve diğ., 1987; Van der Zee ve diğ., 2001; Van der Zee, 2002; Işık ve Sponza, 2004). Bazı araştırmacılar da 0. dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğunu bulmuşlardır(Brown, 1981). Başka bir çalışmada da Direct Black boyası kullanılarak düşük boya konsantrasyonlarında(200, 400, 800mg/l) renk gideriminin 2.dereceden, 1600 ve 3200mg/l boya konsantrasyonları için 1.dereceden reaksiyon kinetiğine benzediğini vurgulamışlardır (Sponza, 2004).



Şekil 7.13. İnkübasyon periyodu süresince MYGL'den kalan kalıntı renk (%)

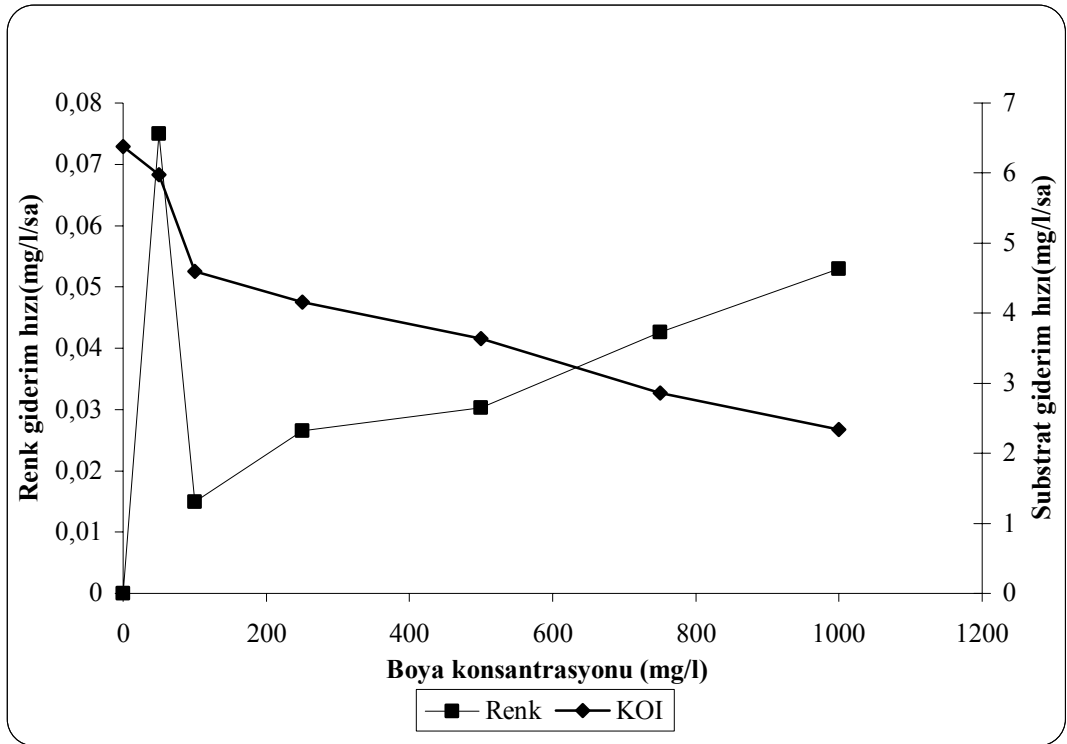
Çizelge 7.3. MY GL boya giderim kinetiğinden elde edilen hız sabitleri

Kinetikler	Sabit	50 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup>	100 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup>	250 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup>	500 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup>	750 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup>	1000 mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup>
0. derece	K <sub>0</sub> (mg <sup>l</sup> <sup>-1</sup> sa <sup>-1</sup> )	0.0522	0.1022	0.1773	0.1978	0.3331	0.4477
	R <sup>2</sup>	0.755	0.783	0.847	0.778	0.794	0.823
1. derece	K <sub>1</sub> (sa <sup>-1</sup> )	0.0025	0.0024	0.0012	0.0005	0.0005	0.0008
	R <sup>2</sup>	0.893	0.924	0.913	0.827	0.8245	0.907
2. derece	K <sub>2</sub> (l mg <sup>-1</sup> sa <sup>-1</sup> )	0.0001	0.00006	0.000008	0.000001	0.0000009	0.0000003
	R <sup>2</sup>	0.967	0.982	0.945	0.861	0.873	0.913



### 7.2.1.3. Maxilon Yellow GL(MYGL)'nin KOI ve renk giderimi hızları

KOI ve renk giderim hızları (mg/l/sa); anaerobik inkübasyon periyodu boyunca yapılan deneysel çalışma sonuçlarında bulunmuştur. Tahmin edildiği gibi; boya konsantrasyonu 0'dan 1000 mg/l'ye artarken substrat giderim hızı 6.38'den 2.34 mg/l/sa'a düşmüştür. Şekil 7.14'ten görüldüğü gibi renk giderim hızları öncelikle 0.075'ten 0.0149 mg/l/sa'e boya konsantrasyonu artarken azalmıştır. Daha sonra, renk giderim hızı 250 mg/l MYGL boya konsantrasyonundan sonra yavaş olarak artmaya başlamıştır. Şekil 7.14 en yüksek renk giderim hızının 50 mg/l boya konsantrasyonunda başladığını göstermektedir. Sonuç olarak, MYGL boyasının renk giderim hızının düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 7.14. İnkübasyon periyodu boyunca KOI ve renk giderim hızı

### 7.2.2. Basic red 46(BR 46) ve Metilen mavisi boyarmaddelerinde renk gideriminde Co-substrat miktarının etkisinin incelenmesi

İzmit Pakmaya Endüstrisi UASB(Yukarı akışlı anaerobik çamur yatak) reaktöründen getirilen methanojenik granül çamur kullanılarak; 2 boya, Maxilon Red GRL(Basic Red 46) ve Metilen Blue(Metilen Mavisi)'nin giderimine co-substratın farklı konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. Kullanılan boya konsantrasyonları sabit tutulmuştur.

#### a) Abiotik testler

Abiotik testler; çamurun (aktif biomas) yokluğunda, glikozun varlığında yapılan testlerdir. 3000 mg/l glikoz ve 100 mg/l boya konsantrasyonları sabit tutularak bu testlerde Basic red 46 boyası için yaklaşık % 25, metilen mavisi için yaklaşık % 40'lık fiziksel giderimin olduğu Şekil 7.15 ve Şekil 7.16'den görülmektedir.

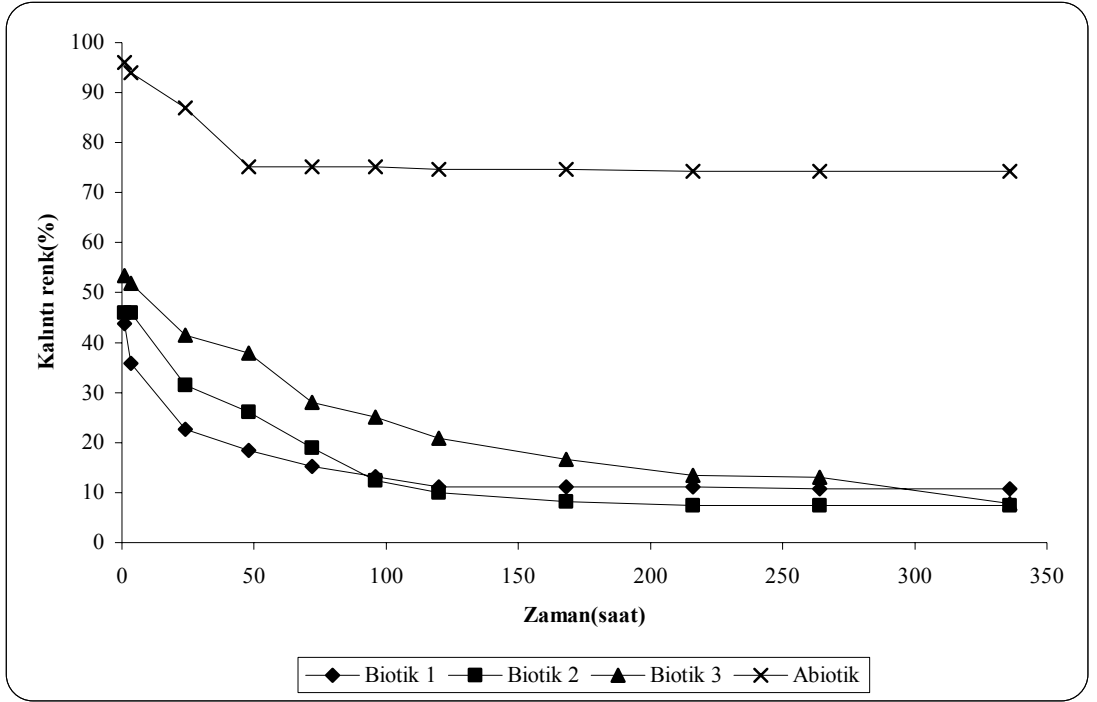
Bu çalışmada kullanılan abiotik testler açısından iki boya kendi içinde kıyaslandığında Metilen mavisi boyasının diğer boya Basic red 46'ya göre fiziksel olarak daha iyi giderildiği gözükmemektedir.

#### b) Biotik testler (Co-substrat içermeyen ve Co-substrat içeren)

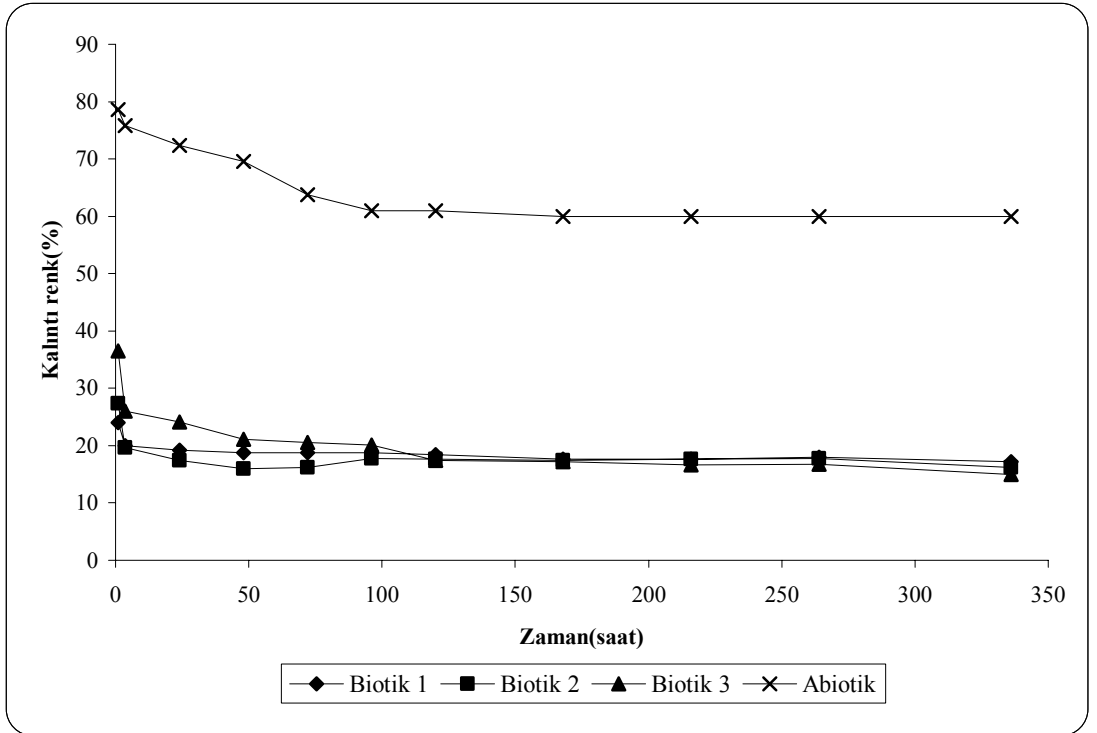
Biotik çalışmalarda (Co-substrat içermeyen) hem Basic Red 46 (BR 46), hem de Metilen Mavisi boyası için renk gideriminin sağlandığı görülmektedir. Ancak, tamamen renk gideriminin sağlanması için, uzun zaman gerektirmektedir. Yardımcı substrat kullanmadığı için (Glikoz gibi) renk giderimi daha yavaş gerçekleşmektedir.

25-50-100 mg/l boyanın eklendiği kesikli testlerde (B1, B2, B3) Metilen mavisi ve Basic Red 46 (BR 46) boyalarının kullanıldığı durumda hemen hemen her iki boya da 120 saatte renk giderimi Şekil 7.15 – Şekil 7.16 şekillerine bakıldığında zamana karşı kalıntı renk (%) grafiklerinden görüleceği gibi; Basic Red 46'da kalıntı renk B1 ve B2 için %10'larda B3 için %15'lerde kalmıştır. Metilen mavisi boyasında kalıntı renk her üç biotik testte B1, B2 ve B3'te % 20 seviyesinde kalmıştır. Böylece her iki grafik biotik testler açısından kıyaslandığında metilen mavi boyası daha hızlı bir düşüş göstermiş, Basic Red 46 daha yavaş bir düşüş göstermiş fakat sonuçta daha az % kalıntı renk kalmıştır.

Basic Red 46 ve Metilen mavisi için en iyi giderim verimleri deneylerin başlangıcında bulunmuştur. Daha sonraki zaman dilimlerinde giderim hızı boyanın tükenmeye başlamasıyla birlikte azalmıştır(Şekil 7.15 – Şekil 7.16).



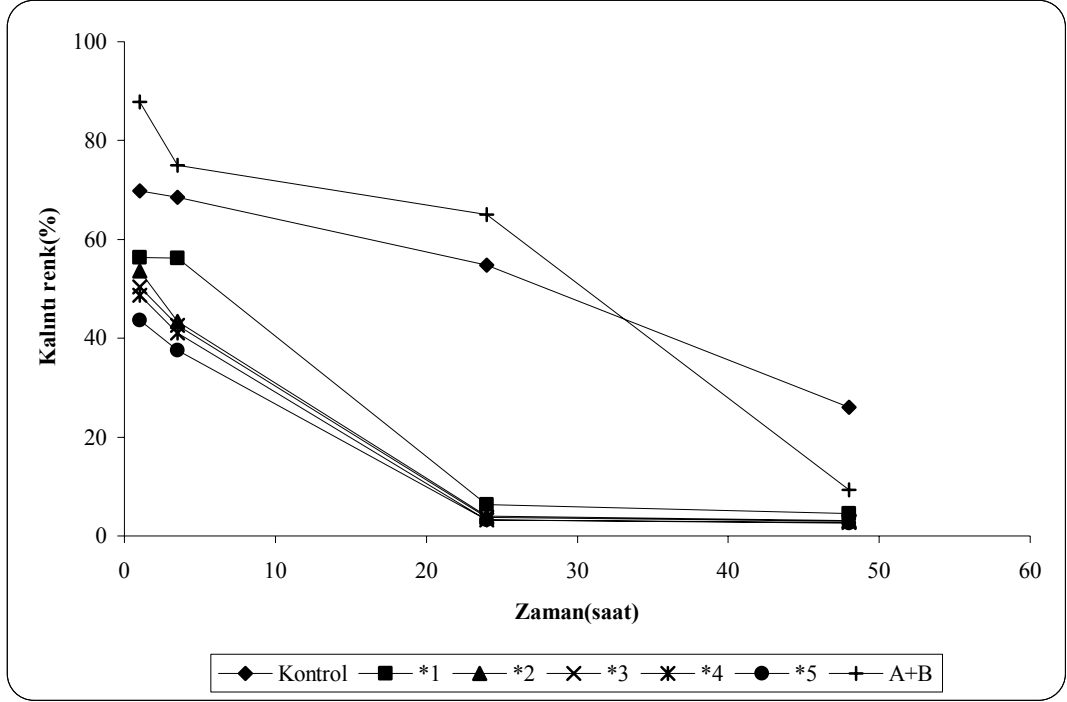
Şekil 7.15. Basic Red 46(BR 46) boyası kullanılarak B1, B2, B3 biotik testleri için renk giderimi



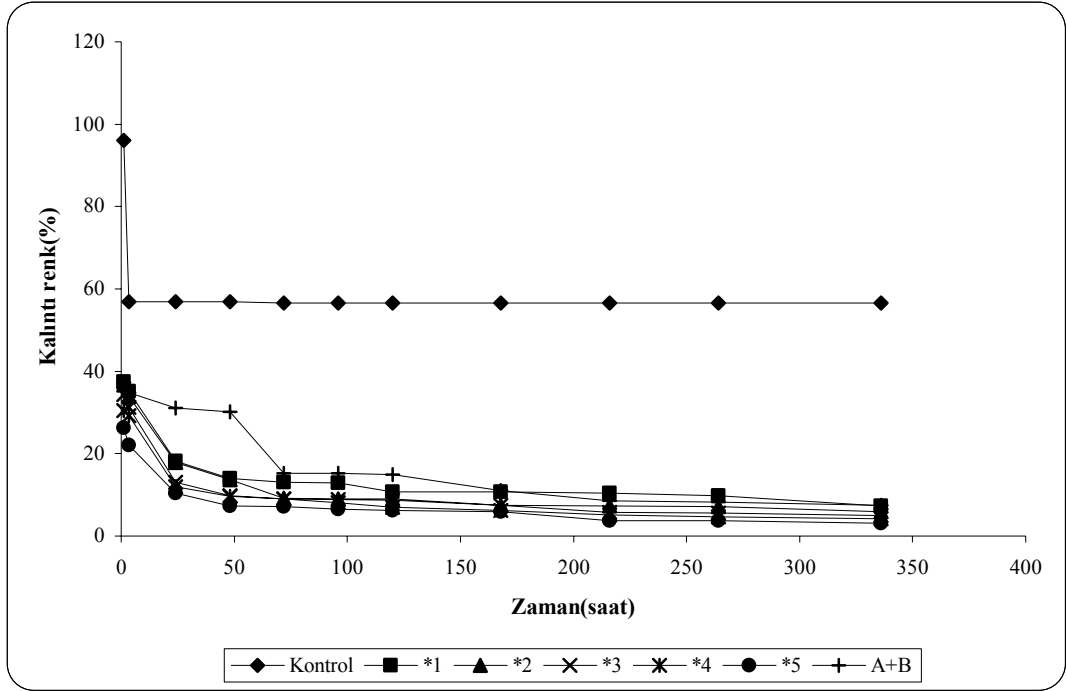
Şekil 7.16. Metilen mavisi'ni boyası kullanılarak B1, B2, B3 testleri için renk giderimi

Co-substratın varlığında biotik testlerde, boya giderimi daha hızlı gerçekleşmiştir. Şekil 7.17'den görüldüğü gibi 25. saatte Basic Red 46(BR 46) kalıntı renk hemen hemen kalmamıştır.

Bu boya ile kısa zamanda çok iyi bir renk giderimi sağlanmıştır. Metilen mavisi boyası ile kıyaslandığında (Şekil 7.18) 50. saatte boya giderimi sağlanmıştır. Fakat 350 saat geçmesine rağmen tamamen giderim elde edilememiş ve bu noktada ölçümler bırakılmıştır. İki boya karşılaştırıldığında Basic Red 46 boyasının biyolojik parçalanması diğer boya olan metilen mavisine göre daha iyidir.



Şekil 7.17. Basic Red 46(BR 46) boyası kullanılarak farklı KOI konsantrasyonlarının ve A+B(basic red 46+metilen mavisi)'nin renk giderimi üzerine etkisi



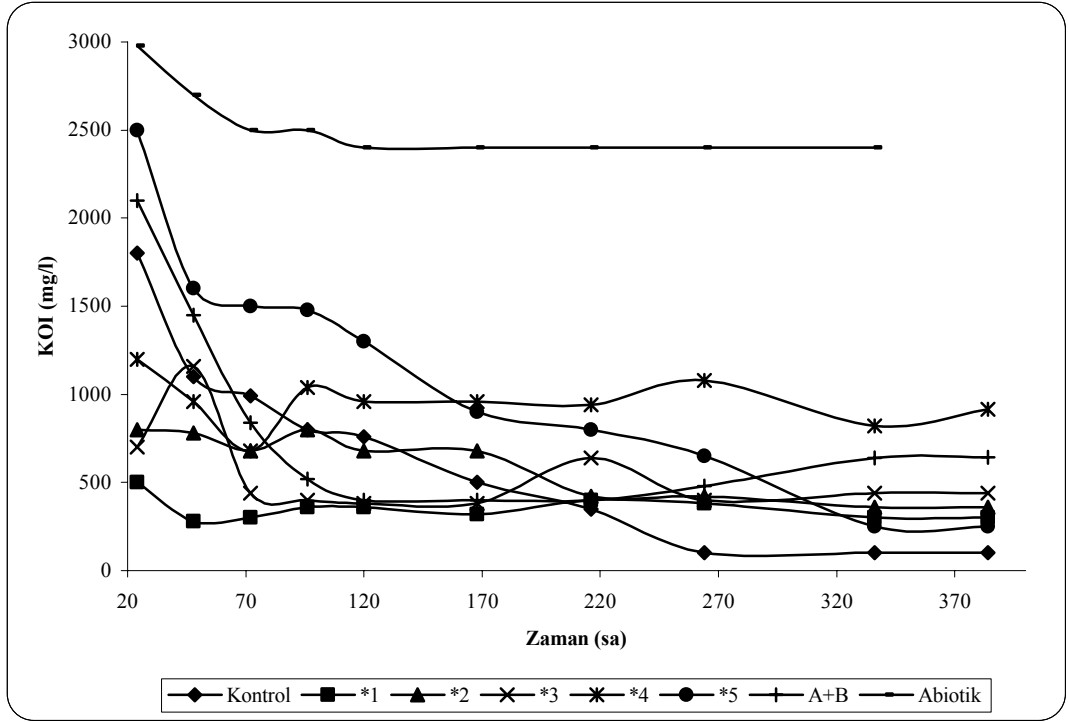
**Şekil 7.18.** Metilen mavisi boyası kullanılarak farklı KOI konsantrasyonlarının ve A+B(basic red 46+metilen mavisi)'nin renk giderimi üzerine etkisi

Glikozun co-substrat olarak kullanıldığı bu çalışmada glikoz konsantrasyonu artınca renk gideriminin hızlandığı görülmektedir. 2000 ve 3000 mg/l KOI konsantrasyonlarında her iki boyada da daha az kalıntı renk kalmıştır. Genel olarak yukarıda biyotik testlerde de belirtildiği gibi, BR 46 boyası KOI(500-1000-1500-2000-3000 mg/l) farklı KOI konsantrasyonlarının kullanımında renk gideriminde çok farklı sonuçlar vermemiştir. Düşük KOI değerlerinde de başarılı sonuç bulunmuştur. Metilen mavisi boyasında ise benzer sonuçlar olmasına rağmen; yüksek KOI konsantrasyonlarında daha iyi renk giderimi gözlenmiştir.

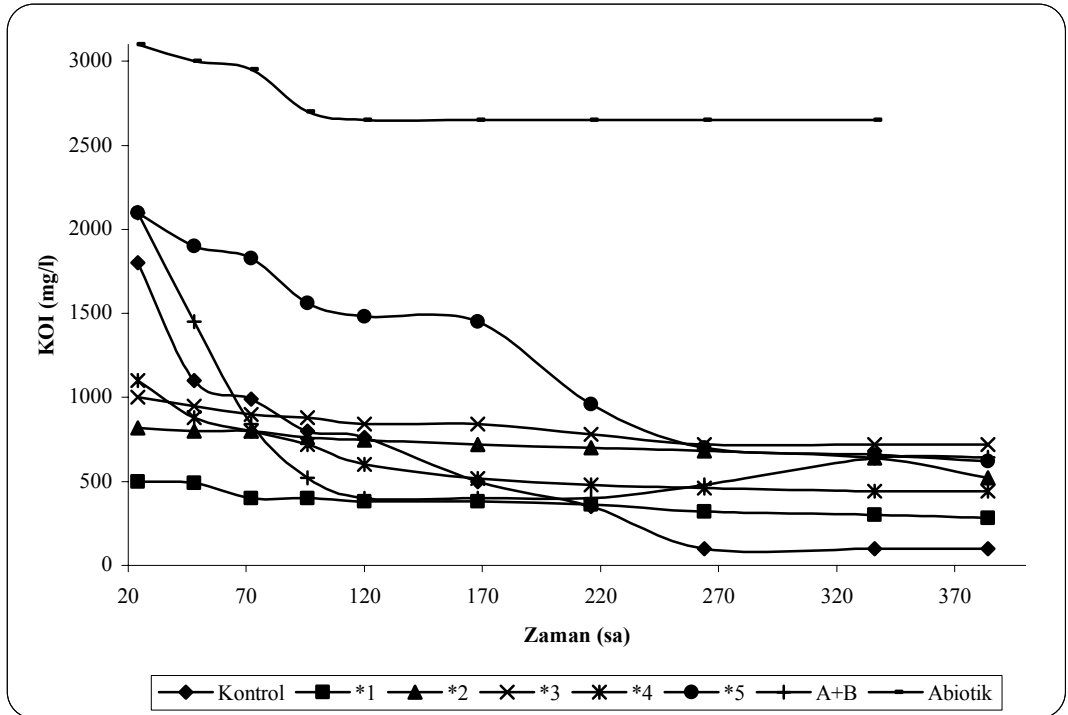
Literatürde anaerobik çamur kullanılarak renk giderimi ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Ancak farklı co-substrattan veya farklı konsantrasyonlarda co-substratların kullanılarak renk giderim verimi üzerine etkisi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Yapılan çalışma literatürde bazı çalışmalarla kıyaslandığında hemen hemen benzer sonuçlar bulunmuştur.

(Mendez ve diğerleri, 2005) kesikli testlerde 'Acid Orange 7' boyasını kullanarak farklı co-substratların etkilerini ve ayrıca co-substratların farklı konsantrasyonlarının etkilerini araştırmışlar ve yüksek KOI değerlerinde renk gideriminin iyi olduğunu bulmuşlardır. Biyotik testlerde de co-substrat kullanılmadan da daha uzun zamanda renk gideriminin olabileceğini bulmuşlardır.

Şekil 7.19 ve Şekil 7.20'de serum şişesi deneylerinin sürdürüldüğü tüm inkübasyon periyodunda (yaklaşık 400 saat) her iki boya için kesikli testlere eklenen KOI değerlerinin giderimi (mg/l) olarak gösterilmiştir.



Şekil 7.19. Basic Red 46(BR 46) boyası kullanılarak farklı KOI konsantrasyonlarının ve A+B(basic red 46+metilen mavisi)'nin KOI giderimi üzerine etkisi



Şekil 7.20. Metilen mavisi boyası kullanılarak farklı KOI konsantrasyonlarının ve A+B(basic red 46+metilen mavisi)'nin KOI giderimi üzerine etkisi

Çalışmanın bu bölümünde kullanılan her iki boyanında(Basic Red 46 ve Metilen mavisi) biyolojik aktivite ile giderildiği; diğer fizikokimyasal sebeplerinin örneğin adsorbsiyon, kimyasal transformasyon v.b önemli olmadığı bulunmuştur.

## 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada anaerobik arıtım ile ağır metal ve renk giderimi ve giderimdeki inhibisyon etkileri araştırılmıştır. Boyaların ve ağır metallerin anaerobik arıtımda KOI (kimyasal oksijen ihtiyacı) giderimi üzerine etkisi incelenerek, kullanılan ağır metal ve boya için uygun arıtım veya inhibisyon etkileri belirlenmiştir.

Çalışma, sürekli ve kesikli (serum şişesi) olmak üzere 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. Sürekli çalışmalarda ilk olarak HRT=24 ve HRT=12 saatte UASB reaktörü aklime edilmiş ve daha sonra Cu (bakır) ve Zn (çinko) ağırmetalleri sisteme verilerek giderim ve toksik etki koşulları belirlenmiştir.

Kesikli çalışmalarda; anaerobik çamur ile tekstil fabrikasından temin edilen 3 tip azo boya kullanılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda boyaların KOI giderim verimi üzerine etkisi ve kullanılan co-substratın (glüközün) konsantrasyonunun renk giderimindeki etkisi belirlenmiştir

### Sürekli Çalışmalar:

- KOI konsantrasyonu 3000 mg/l, uçucu askıda katı madde konsantrasyonu 32.500 mg/l, askıda katı madde konsantrasyonu 40.000 mg/l olan çamur reaktöre verilmiş, KOI giderim verimine bakılarak en uygun hidrolik bekleme süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. 24 ve 12 saatlik hidrolik bekleme sürelerinde 60 günlük çalışma periyodu sonunda sırasıyla % 80 ve %75'lik KOI giderimleri elde edilmiştir.

- Ayrıca sürekli sistemde sürekli pH ve alkalinite ölçümleri yapılmış; sistemde bu parametreler uygun aralıklarda kalmıştır. pH ayarı sistemde bikarbonatla kontrol edilmiş, çıkış pH değeri anaerobik arıtımda istenen aralıkta kalmıştır (pH= 7,4-8,2). Metan bakterileri için optimum pH aralığı 6,5-8,2 kabul edilmektedir (Speece, 1996). Alkalinite anaerobik reaktörde 2000-4000 mg CaCO<sub>3</sub>/l olarak sağlanmıştır.

- Hidrolik alıkonma süresi 24 saat ve 12 saat için sisteme 1-5-10-15-20 mg/l konsantrasyonlarında ağırmetal (Cu, Zn) dozlamaları yapılmış ve ağır metal inhibisyon sonuçları (C<sub>150</sub>; mg/l) % KOI giderim verimi üzerinden belirlenmiştir.

Ağır metal inhibisyon etkisi basit olarak C<sub>150</sub> parametresi ile ifade edilmiştir. C<sub>150</sub> değerinin yüksek olması demek; metal toksisitesine karşı anaerobik biyogranüllerin daha iyi direnç gösterdiği anlamına gelmektedir. HRT süresine bağlı olarak çalışılan Cu ve Zn ağır metalleri için C<sub>150</sub> (mg/l) sonuçları aşağıda verilmiştir.

%KOI giderimi için %50 ağır metal (Cu ve Zn) inhibisyon sonuçları (C<sub>150</sub>, mg/l); hidrolik alıkonma süresinin 24 ve 12 saat olarak çalışıldığı UASB reaktöründe sırasıyla 13,01 ve 12,67 (Cu mg/l) ; 13,71 ve 13,37 (Zn mg/l) olarak bulunmuştur. Sonuç olarak her iki çalışılan ağır metal için 24 saatlik HRT süresinin toksisiteye daha dirençli olduğu görülmektedir.



**Kesikli Çalışmalar:**

- Çalışmanın 2. bölümünde anaerobik UASB reaktöründen alınan çamur ile boyanın parçalanması kesikli serum şişesi deneyleriyle yapılmıştır.
- Renk giderimi ve inhibisyon kinetikleri Maxilon Yellow GL (Basic Yellow 45) boyasının 50 ve 1000 mg/l arasında konsantrasyonlarında çalışılmış ve renk giderimi 2. dereceden reaksiyon kinetiğine uymuştur.
- Renk giderim verimi; giriş boya konsantrasyonu arttığında azalmıştır.
- Maxilon Red GRL (Basic Red 46) ve Metilen Mavisi boya kullanılarak ve 100 mg/l boya konsantrasyonu sabit tutularak, abiotik ve biyotik koşullarda co-substratın (glikozun) 500-3000 mg/l aralığında renk giderimine etkisi çalışılmış ve en yüksek renk giderim verimi 3000 mg/l glikoz konsantrasyonunda bulunmuştur. Abiotik koşullarda kullanılan 2 boya için renk giderimi verimi %20-40 aralığında gerçekleşmiştir. Renk giderimi biyotik (co-substrat içeren) çalışmalarda daha kısa sürede görülmüştür.

Sonuç olarak; çok düşük ağır metal ve boya konsantrasyonları içeren endüstriyel atıksular için; anaerobik arıtım prosesleri kullanılabilir.

**ÖNERİLER**

- Düşük ağırmetal konsantrasyonu içeren atıksular UASB reaktöründe arıtılabilir. Çalışılan ağır metal konsantrasyonlarının inhibisyon eşiğini gösteren ağırmetal konsantrasyonlu atıksularda anaerobik arıtmadan önce ‘‘Fizikokimyasal arıtım’’ yapılabilir.
- Bazik, katyonik ve azo boya içeren atıksuların arıtımında anaerobik arıtım kullanılabilir. Özellikle azo boyası içeren atıksuların anaerobik arıtımında ara ürün olarak toksik madde olan aromatik aminler oluşmaktadır. Bunun giderilmesi düşünüldüğünde aerobik arıtım, anaerobik arıtımı izlemektedir.

Özetle; tekstil endüstrilerinden gelen düşük boya konsantrasyonu içeren atıksular için, anaerobik arıtım uygun ve ekonomik alternatiftir.

## 9. KAYNAKLAR

1. A Joint Committee of The Water Pollution Control Federation and the American Society of Civil Engineers., 1977. Wastewater Treatment Plant Design: New York.
2. Akgün, T., 1999, Adsorbsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıksularının Renklerinin Giderilmesi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
3. Akkoyun, S., 2004, Evsel ve endüstriyel atıksuların UASB reaktörlerinde arıtılabilirliğinin incelenmesi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens, Yüksek Lisans Tezi.
4. Altınbaş, U., Dokmeci, S., and Barıştıran, A., 1995, Treatability study of wastewater from textile industry: Environ. Technol., 16: 389-394.
5. APHA-AWWA standart methods for water and wastewater. 17th ed. Washington, DC, USA: Amer. Publ. Hlth Assoc/American Water Works Assoc; 1989.
6. Artan, N., Orhon, D., 1987. Impact of Inhibition on the BOD Kinetics: Proceeding of the International Symposium on Environmental Management Environment 87, Pollution Control Research Group Schooll of Engineering, Boğaziçi University, V.I, İstanbul.
7. Balman, A. H., ve Balman, V., 2002. Çevre Kirliliği Kontrolünde Atıksu Arıtımı: Ankara, 468 s.
8. Bra's, R., Ferra, MIA., Pinheiro, HM., Goncalves, IC., 2001, Batch test for assessing decolourization of azo dyes by methanogenic and mixture cultures: Journal Biotechnology; 89:155-252
9. Brown, J.P., 1981, Reduction of polymeric azo and nitro dyes by intestinal bacteria, Appl Environ Microbiol.; 41: 1283-1286.
10. Clark, J.W., Viessman, W.Jr., Hammer, M.J., 1971. Water Supply and Pollution Control, International Textbook Company, Scranton, NY.
11. Clark, R.H., and Speece, R.E., 1970, pH Tolerance of Anaerobic Digestion. Proc.5<sup>th</sup> Int. Conf. on Water Poll. Res. Vol.17.
12. Çiler, 1980, Ağır Metal Giderme İşlemlerinin Tasarımı, Arıtma Sistemlerinin tasarımı, Boğaziçi Ün., İstanbul, 147-156.
13. Coughlin, M.F., Kinkle, B.K., Teper, A. and Bishop, P.L., 1997, Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity in Biofilms, Water Science and Technology, 36(1), pp.215-220
14. Cooper, P., 1993, Removing colour from dyehouse waste waters - a critical review of technology available. J. Soc. Dyers Col., 109: 97-100.
15. Demir, G., 2002, Azo Boyar Maddeleri İçeren Tekstil Atıksularının Beyaz Çürükçül Funguslarla (Phanerochaete chrysosporium) Renk Giderimi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
16. Dolfing, J., 1986, Granulation in UASB Reactors: Wat. Sci. Tech. 18, 12, pp 15–27.
17. Eckenfelder, W. W., 1989. Industrial Water Pollution Control: McGraw-Hill International Editions, New York.
18. EUROPA NORM., 1994, EN ISO 7887.
19. Fang, H.H.P. and Wu, W.Y., Effect of metals in electroplating effluent on the activity of benzoatedegrading biogranules., Proc. of 20th Wastewater Treatment Technology Conf., 18-19 November 1997, Tainan, Taiwan, R.O.C., 3.9-3.14.
20. Federation, Washington, D.C.Khan, A.W., and Trottier, T.M., 1978, Effect of Sulfur Containing Compounds on Anaerobic Degradation of Cellulose to Methane by Mixed Cultures Obtained From Sewage Sludge. Applied Environ. Microbiol., 35. 1027.

21. Filibeli, A., Büyükkamacı, N., Ayol, A., 2000. Anaerobik Arıtma: Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Yayınları, No. 280, s. 206, İzmir.
22. Gerpe, M., Moreno, V., Bastide, R., Radriquez, D., and Marcoveccino, J., 1992., Zinc and Cadmium Relationship in Several Tissues of the South American for Seal, *Arctocephalus Australish*, Proc. Sth Int. Conf. Env. Con. Morges, Switzerland, 260–262.
23. Gurnham, C.F., 1965. Industrial Wastewater Control, Chemical Technology: Academic Pres, Newyork. vol. II.
24. Hao, O.J., H., K. and Chang, P.C., 2000, Decolorization of wastewater: Crit. Rev. Env. Sci. Tec., 30: 449-505.
25. Hickey, R.F., Vanderwielen, J. and Switzenbaum, M.S., 1989, The effect of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide level during batch anaerobic sludge digestion: Water Res., 23: 207-218.
26. Işık, M., Sponza, D.T., 2004, A batch kinetic study on decolorization and inhibition of Reactive Black 5 and Direct Brown 2 in an anaerobic mixed culture: Chemosphere, 55: 119-128.
27. Iza, J., Colleran, E., Paris, J.M., Wu, M., 1991, International Workshop on Anaerobic Treatment technology for Municipal and Industrial Wastewaters: Summary Paper, Wat. Sci. & Tech., Vol. 24, No. 8, pp. 1-16.
28. İleri, R., 2000. Çevre Biyoteknolojisi: Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, s. 661, Adapazarı.
29. İTKİB(İstanbul Tekstil ve Konfeksiyon İhracatçı Birlikleri) Genel Sekreterliği., 2005, Tekstil ve Konfeksiyon Sektöründe Ekoloji ve Ekolojik Etiketler, İstanbul, 35 s.
30. Kapdan, İ. ve Kargı, F., 1999, Tekstil Boyarmaddesi İçeren Atıksulardan Dönen Biyodisk Ünitesinde *Coriolus Versicolor* ile Renk Giderimi, Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III, Gebze, s. 176-185
31. Kargı, F., 1983. Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler: Dokuze Eylül Üniversitesi, İzmir, s. 109.
32. Kroiss, H., Plahl-Wabnegg, F., 1983, Sulfide Toxicity With Anaerobic Wastewater Treatment: Proc. Anaerobic Wastewater Treatment, Symp held in Noordwijkerhout, NL.
33. Lettinga, G., Roersma, R., Grin, P., 1983, Anaerobic Treatment of Domestic Sewage Using a Granular Sludge Bed UASB- Reactor: Biotechnol. Bioeng, Vol. 25, pp. 1701-1723.
34. Lettinga, G., 1986, Future Prospects for Anaerobic Treatment at Papermills. Paper presented at the PIRA-conf. Cost effective treatment of papermill effluents using anaerobic technologies, U.K.
35. Lettinga, G., Hulshoff, Pol.L.W., 1991, Application of Modern High Rate Anaerobic Treatment Processes for Wastewater Treatment in New Developments in Industrial Wastewater Treatment: Kluwer Academic Publishers, Editors: A. Türkman and O. Uslu.
36. Levin, L., Papunitti, L., Forchiassin, F., 2004, Evaluation of Argentinean white rot fungi for their ability to produce lignin-modifying enzymes and decolorize industrial dyes: Bioresource Technology, 94,2, 162-176.
37. Lin, C.Y., and Chen, C.C., 1999, Effect of Heavy Metals on the Methanogenic UASB Granule: Wat. Res., Vol 33, 2, 409-416
38. Lin, S.H., and Peng, C.F., 1996, Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge: Water Res., 30: 587-592.

39. Liptak, B. C., 1974. *Environmental Engineers Handbook: Vol. 1*, USA.
40. Machenbach, I., 1998, *Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment: Membrane Technology*, 96, pp.7-11.
41. Mahoney, E.M., Varangu, L.K., Cairns, W.L., Kosaric, N. and Murray, R.G.E., 1987, The effect of calcium on microbial aggregation during UASB reactor start-up: *Wat. Sci. Tech.*, 19, pp 249-260.
42. Malina, J.F., Pohland, F.G., 1992. *Design of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes: Technomic Publishing Com. Inc., Lancaster, USA.*
43. McCarty, P., 1964. *Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, Part I,II,III and IV, Public works.*
44. Mendez-Paz, D., Omil, F., Lema, J.M., 2005, Anaerobic Treatment of Azo Dye Acid Orange 7 under batch condition: *Enzyme and Microbial Technology*, 36: 264–272
45. Nigam, P., Banat, İ.M., Singh, D. and Marchant, R., 1996, Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes: *Process Biochemistry*, 31(5), p. 435-442
46. O’neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Esteves, S. and Wilcox, S.J., 2000a, Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch Anadolu Azo Dye: *Water Research*, 34(8), pp. 2355-2361
47. O’neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L. and Wilcox, S., 2000b, Azo Dye Degredation in Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent: *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, pp.249-254
48. Özer, D., Özer, A., Aksu, Z., Kutsal, T., Çağlar, A., 1995, Kademeli Kesikli Proseslerde Bakır (II) İyonlarının C. Crispata’ya Adsorbsiyonu: *Tr.J. Of Engineering and Environmental Sciences (TÜBİTAK)*, 19, 407-412
49. Öztürk, İ., 1999. *Anaerobic Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları: İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü*, s. 320, İstanbul.
50. Panday, K.K., Prasad, G., Sing, V.N., 1985, Copper (II) removal from aqueous solutions by fly-ash: *Water Res.*, 19, 869-873.
51. Papic, S., Koprivanac N., Bozic, A.L., Metes A., 2004, Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process: *Dyes and Pigments*, 62, 291-298.
52. Parkin, G.F. and Speece, R.E., 1982, Modeling toxicity in methane fermentation systems: *J. Envir. Engng. Div., Proc. Am. Soc. Civ. Engng.*; 108: 515-531.
53. Patterson, 1985. *Ind. Waste Water Cont., Academi Pres, USA*, 1st ed., P:169-273, 1991
54. Price, E.C., and Cheremisinoff, P.N., 1981. *Biogas Production and Utilization*. Ann Arbor Science.
55. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. And Nigam, P., 2001, Remediation of Dyes in Textile Effluent, A Critical Review on Current Treatment With a Proposed Alternative: *Bioresource Technology*, 77, pp.247-255.
56. Rozzi, A., Malpei, F., Bonomo, L., and Bianchi, R., 1999, Textile wastewater reuse in Northern Italy (COMO): *Water Sci. Technol.*, 39: 122-128.
57. Sağ, Y., 1993, *Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması için En Uygun Biyosorbent Türünün Seçilmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniv. Fen Bilimleri Ens.45.
58. SKKY., 1988, *Su Kirliliği Yönetmeliği*, 19919 sayılı Resmi Gazete

59. Southern, T.G., 1995, Technical solutions to the colour problem: a critical review, in Colour in dyehouse effluent, P. Cooper, Editor., Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 73-91.
60. Speece, R., 1996, Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater, Nashville, Tennessee.
61. Sponza, D., 1998, Eysel Atıksuların Granül Çamurlu UASB Reaktörlerde Arıtılabilirliği, Bodrum Yarımadası Çevre Sorunları Sempozyumu 15-19 Şubat, 508-521 s., Bodrum.
62. Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H., 2000, Reaktif Black 5 ve Synozol Red Azo Boyalarının Anaerobik Arıtılabilirliği, İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, s. 19-34
63. Sponza, D.T., Işık, M., 2004, Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge: Enzyme and Microbial Technology, 34:147-58
64. Tchobanoglous, G., Burton, F., 1991. Metcalf Eddy, Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse, Third Edition, McGraw-Hill In., Singapore.
65. TS 266, 1996, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), İçme Suları Kriterleri, Nisan 1996
66. Tünay, O., 1996. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü: İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, s. 3.
67. Ubay, G., 1993, Eysel Atıksuların Havasız Arıtımı Üzerine Bir Araştırma: Doktora Tezi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
68. Van der Zee, F.P., Lettinga, G., Field, J.A., 2001, Azo dye decolorization by anaerobic granular sludge: Chemosphere, 44: 1169-1176.
69. Van der Zee, F.P. 2002. Anaerobic azo dye reduction, Doctoral Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 142 pages.
70. Vural, N., 1984., Toksikoloji, Ankara Üniv., Ecz. Fak. Yayınları, no 56, Ankara.
71. Weber, E.J., Wolfe, L.N., 1987, Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment water system: Environ Toxicol Chem., 6: 911-919.
72. Weiland, P., and Rossi, A., 1991, The start up operation and monitoring of high-rate anaerobic treatment systems, Discussers report. Wat. Sci. Tech., 24, 8 , pp 257-277.
73. Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G., 1998, The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent: Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114, pp. 38-41
74. Wuhmann, K., Mechnsner, K., Kappler, T., 1980, Investigation on rate determining factors in microbial reduction of azo dyes: Eur. J. Appl. Microbial. Biotechnol., 9: 325-338.
75. Yağcı, L., Bayat C., Ubay, G., 1985, Anaerobik Reaktörlerin Arıtma Verimine Krom(III)'ün Etkisi: Atatürk Üniversitesi, 18-19-20 Eylül. Erzurum, s.80-92.

**10. ÖZGEÇMİŞ**

1981 yılında Sivas'ın Divriği İlçesinde doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Sivas'ın Divriği ilçesinde tamamladı. Lise öğrenimini ise Sivas'ta tamamladı. 2000-2004 tarihleri arasında Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Lisans öğrenimini tamamladı ve aynı yıl Çevre Mühendisliği Çevre Teknolojileri Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.