



KONGO RED VE DİREKT BLACK 38 BOYALARININ ANAEROBİK/AEROBİK ARDIŞIK SİSTEMLE MİNERALİZASYONU

Mustafa IŞIK, Delya SPONZA

*Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35160 Buca
Kaynaklar Kampüsü, İzmir*

Öz: Anaerobik (UASB)/aerobik (CSTR) ardışık reaktör bir sistemde Kongo Red ve Direkt Black 38 boyalarının artan derişimlerinin KOİ ve renk giderim verimlerine olan etkileri araştırılmıştır. 3000 mg/l yardımcı substrat olarak glikoz KOİ'si ile beraber Kongo Red boyasının 4000 mg/l derişiminden anaerobik kademede % 46 KOİ giderme verimi ile 2230 mg/l çıkış KOİ'si elde edilmiştir. Aerobik kademede ise % 65 KOİ giderimi elde edilirken toplam sistemde ise % 88 KOİ giderme verimi ile 779 mg/l çıkış KOİ'si elde edilmiştir. Bu derişimde % 99 luk bir renk giderim verimi gözlenmiştir. boyasının 3200 mg/l derişiminde anaerobik reaktörde metanlaşma fazında toksik bir etki gözlenmesine rağmen toplam sistemde % 83 lük bir KOİ verimi ile 3358 mg/l giriş KOİ'si anaerobik kademede 1722 mg/l ye, aerobik kademede ise 555 mg/l ye düşmüştür. Renk giderim verimi ise DB 38 boyasının 3200 mg/l 'lik derişimi için toplam sistemde % 86 olarak gerçekleşmiştir. Anaerobik UASB/CSTR ardışık sistemin boyalardan meydana gelen ara ürünleri aerobik kademede tamamen mineralize ettiği gözlenmiştir. DB 38 boyasının ara ürünlerinin anaerobik kademede biriktiği, Kongo Red boyasından oluşan ara ürünler ise anaerobik kademe giderildiği toplam aromatik amin ölçümleri ile gözlenmiştir

Anahtar Kelimeler: *Ardışık sistem, Direkt Black 38, Kongo Red, toplam aromatik amin*

MINERALIZATION OF CONGO RED AND DIRECT BLACK 38 AZO DYES BY ANAEROBIC/AEROBIC PROCESS

Abstract: The COD and color removal efficiencies was investigated at increasing Congo red and Direkt Black 38 concentrations in a anaerobik (UASB)/aerobic (CSTR) sequential reactor system. 46% COD removal efficiency was obtained at a Congo red concentrations of 4000 mg/l and a glucose-COD concentration of 3000 mg/l as co-substrate in anaerobic stage. 65% and 88% COD removal efficiencies was obtained in the aerobic and the total system effluents. The total removed color was found to be 99%. Although an inhibition was observed in methane gas productions, 83% total COD removal efficiency was observed at a DB 38 concentrations of 3200 mg/l in whole system. The color removal efficiency was recorded as 86% in whole system for the same DB 38 concentrations. Total aromatic amine (TAA) analysis showed that the intermetabolite amines was ultimately mineralized through decolorization of Congo red while the aromatic amines was accumulated in Congo-red decolorizing UASB reactor in anaerobic stage.

Keywords: *Congo Red, Direkt Black 38, sequential system, total aromatic amin*

GİRİŞ

Azot çoğu endüstriyel atıksuda önemli miktarlarda 10-50 mg/l gibi çok düşük derişimlerde bile azo boyalarının renk vermesi, estetik görünümü bozması, suyun ışık geçirgenliğini azaltması açısından problem oluşturmaktadır (Wong ve Yu, 1999). Azo boyar maddelerini içeren atıksuların arıtımı için kullanılan aerobik prosesler genellikle klasik ve uzun havalandırmalı aktif çamur işlemleridir. Aerobik prosesler azo boyalarının parçalanması için yetersizdir. Azo boyalarının

mikrobiyal parçalanmasında ilk basamak yardımcı substrat varlığında, boyaya rengi veren elektrofilik azo bağının indirgen koşulların sağlandığı anaerobik ortamda kırılması ve renksiz hale gelmesidir. Anaerobik koşullarda azo boyalarının parçalanması ile aromatik aminlere kolaylıkla parçalanabilmektedir ancak oluşan bu aromatik aminler genellikle anaerobik koşullarda daha ileri parçalanmaya dirençlidir (Kuai ve diğ, 1998). Oluşan bu aromatik aminlerin aerobik kademede giderimi ile azo boyar maddelerinin anaerobik/aerobik proseslerle mineralizasyonu

çalışmaları değişik araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir (Zaoyan, *ve diğ.*,1992; An *ve diğ.*, 1996; Basibuyuk ve Forster, 1997; Cruz ve Bultron 2000; Kalyuzhnyi ve Sklyar 2000; Kudlich *ve diğ.*,1996; Luangdilok ve Panswad 2000; O'Neill *ve diğ.*, 2000 (a, b); Panswad *ve diğ.*, 2001; Rajaguru *ve diğ.*, 2000; Tan *ve diğ.*, 1999, Tan *ve diğ.*, 2000, Sponza ve Işık, 2002).

Literatürde, Kongo red (Direct red 28) ve Direct black 38 in arıtılabilirliği ve arıtma verimini etkileyen parametrelerle ilgili yapılan anaerobik/aerobik ardışık sürekli çalışmalar çok fazla değildir. Cripps *ve diğ.*, (1990); Kongo red'in azot içeren ortamlarda *P. chrysosporium* ile renk giderimini incelenmiş, Olikka *ve diğ.*, (1993); ham petrolün olduğu ortamlarda lignin peroksidaz ve hidrojen peroksitli ortamlarda % 54 renk giderimi saptamışlardır. Rajaguru *ve diğ.*, (2000); karbon kaynağı olarak 38.9 mg/g glikoz kullanımında *Pseudomonas sp.* bakterileri tarafından 134.9 mg Kongo red/l boyasının anaerobik/aerobik ardışık sistemde giderildiğini saptamışlardır.

Bu çalışmada piyasadan temin edilen ve Türkiye'de yasak olmasına rağmen kullanılan Kongo Red (Direct Red 28) ve Direct Black 38 boyalarının sürekli beslemeli anaerobik yukarı akışlı çamur yatak reaktör ve onu izleyen, ardışık aerobik tam karıştırmalı tank reaktörde arıtılabilirliği, aromatik amin ve uçucu yağ asidi giderimleri araştırılmıştır.

MATERYAL VE METOD

Boyar Maddeler ve Sentetik Atıksu

Bu çalışma için piyasadan temin edilen Kongo Red ve Direct Black 38'in özellikleri Tablo 1'de verilmektedir. Bu iki boya da yapılarında kanserojen olan benzidine içerdiği için yasaklı azo boyar maddelerindedir.

Değişik derişimlerde boyar maddelerin yanısıra yardımcı substrat olarak 2000-3000 mg/l KOİ olacak şekilde glikoz, anaerobik mikroorganizmaların gelişimi için gerekli azot,

fosfor, potasyum ile diğer iz mineralleri içeren Vanderbilt Mineral ortamı beslemede kullanılmıştır (Speece, 1996). Ayrıca UASB reaktörde metanojenik aktivitenin sağlanması için uygun miktarlarda NaHCO_3 alkalinitesi ilave edilmiştir.

Bu çalışmada mezbahe endüstrisi atıksularından MAP çöktürmesi ile azot giderimi deneysel olarak incelenmiş; söz konusu prosesin arıtma şemasındaki yeri belirlenerek ve uygulama esasları tanımlanmıştır.

Anaerobik (UASB)/Aerobik(CSTR) Reaktör Modeli

Bu çalışmada anaerobik UASB (H=100 cm, yarıçap, $r = 3\text{cm}$, etkin hacim, $V=2,5\text{ l}$) reaktör ile ve onu izleyen CSTR($V_{\text{hav}} = 9\text{ l}$, $V_{\text{çök}}=1,32\text{ l}$) tipi aerobik aktif çamur sistemi kullanılmıştır. Laboratuvar koşullarında kurulan model reaktör sistem Şekil 1'de gösterilmektedir. Reaktör çelik konstruksiyon olup, alt kısımdan 55 cm mesafede bir dirençle ısıtılmaktadır.

Çamur yatak kısmı 28°C sıcaklığında olup çıkış suyu $35-40^\circ\text{C}$ 'de olabilmektedir. Reaktörün etkin sıcaklığı $25-38^\circ\text{C}$ arasında mezofilik şartlarda gerçekleşmektedir. Anaerobik reaktör çıkışı aerobik reaktör beslemesi olarak kullanılmıştır. Anaerobik/aerobik ardışık reaktör modeli sürekli beslemeli düzende çalıştırılmıştır. Bu sistemde bu boyar maddelerin arıtımından önce Reaktif black 5 boyası ile çalışmalar yapılmıştır. UASB reaktör için aşu çamur PAK MAYA fabrikasının atıksularını arıtan UASB reaktörden, CSTR reaktör için DY0 fabrikasının atıksularını arıtan aktif çamur tesisinden alınmıştır.

Analitik Yöntemler

Askıda katı madde ölçümleri çamur örneklerinin membran filtrasyonu ile Standart Metod'lara göre yapılmıştır. KOİ ölçümleri ise kapalı reflux kolorimetrik yöntemi ile yapılmıştır (APHA-AWWA, 1992). Gaz üretimleri sıvı yer değiştirme yöntemi ile ölçülmüştür. Toplam gaz oluşan gazın

Tablo 1. Kullanılan azo boyar maddelerinin özellikleri

İsim	Kongo Red (Direct Red 28)	Direkt Black 38
Color Index numarası	22120	30235
Formül	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_9\text{O}_7\text{S}_2\text{Na}_2$
Molekül ağırlığı (g/mol)	696.7	781.7
Maks. dalgaboyu λ_{max} (nm)	497	520
1000 mg/l'lik çöz. KOİ	746±22	370±40

doymuş NaCl ve % 2'lik H_2SO_4 içeren sıvıdan (Beydilli *ve diğ.*, 1998), Metan gazı ise oluşan

gazın % 3'lük NaOH içeren sıvıdan(Razo-Flores *ve diğ.*, 1997) geçirilmesi ile günde yarım saat veya 1

Kongo Red Ve Direkt Black 38 Boyalarının Anaerobik/Aerobik Ardışık Sistemle Mineralizasyonu

saat süre ile izlenerek hesaplanmıştır. Renk giderimi anaerobik reaktör ve aerobik reaktöre giriş, çıkış atıksu örnekleri >5000 rpm'de 10 dakika süre ile santrüfjülden sonra maksimum pik dalga boylarında spektrofotometre'de üst kısmın absorbans ölçümleri ile izlenmiştir. Boyasız çalıştırılan sistemden elde edilen absorbans değerleri boyalı çalışmalarda ölçülen absorbans değerlerinden çıkartılarak renk kalibrasyonu yapılmıştır. Anaerobik reaktör çıkışında titrimetrik olarak Bikarbonat alkalitesi (B.Alk) ve uçucu yağ asitleri (VFA) titrimetrik olarak test edilmiş hesabı mini bir bilgisayar programı ile yapılmıştır (Anderson ve Yang, 1992).

Aromatik Aminlerin Tayini

Kullanılan azo boyar meddelrinin kimyasal indirgenmesi ile oluşan toplam aromatik aminler (TAA), Oren ve diğ. (1991) tarafından belirtilen spektrofotometrik yöntemle ölçülmüştür. Boyar maddelerin kimyasal indirgenmesi ile elde edilen aromatik amin miktarları boyanın içerdiği TAA olarak kabul edilmiştir. Boyanın kimyasal indirgenmesi Pielesz (1999) tarafından belirtilen yöntemle yapılmıştır. TAA geri kazanım miktarları ise UASB/CSTR sisteminde ölçülen TAA değerlerinin eşdeğeri boyanın kimyasal indirgenmesi sonucu elde edilen değere bölünmesi ile bulunmuştur. TAA miktarlarının benzinin cinsinden ifade edilmesi için değişik derişimlerde benzinine çözeltileri hazırlandıktan sonra

kalibrasyon eğrileri elde edilmiş ve spektrofotometrik analiz yöntemi uygulanmıştır.

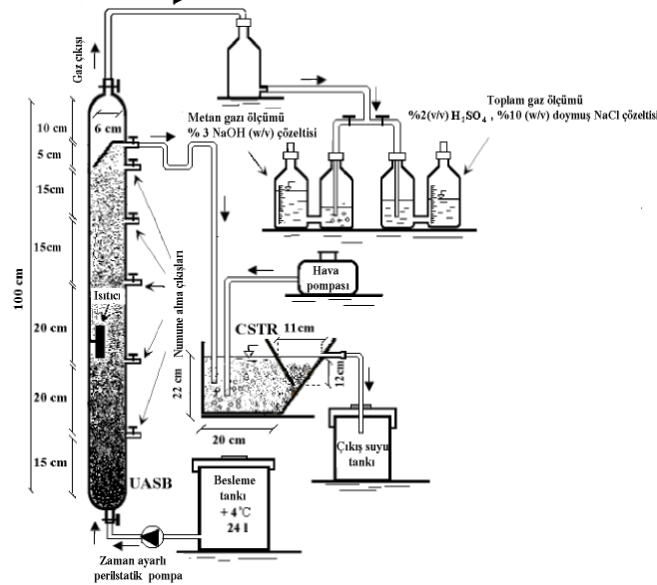
İşletme Koşulları

Kongo red boyası ile çalışmalara başlamadan önce UASB reaktördeki KOİ giderim verimi % 70 seviyesine ulaşıncaya kadar 30 gün boyunca sistem boya içermeyen glikoz ve mineral ortam ile sürekli beslenerek işletilmiştir. Bu süreçten sonra 112. güne kadar debinin artırılması ile HBS'lerin renk ve KOİ giderim verimi üzerine olan etkisi, 113. günden sonra da Kongo Red derişimlerinin 4000 mg/l' ye kadar artırılarak, artan Kongo Red'in renk, KOİ ve TAA giderimi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Daha sonra sisteme 100 mg/l'den 3200 mg/l ye varan derişimlerde Black 38 ilave edilerek anaerobik, aerobik ve toplam sistemin performansı incelenmiştir. İşletme koşulları Tablo 2'de verilmektedir.

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Kongo Red için Toksikite Çalışmaları

Kongo Red boyasının 0 dan 3200 lye kadar artan derişimlerinde içeren örneklerdeki metan gazı oluşumlarının boya içermeyen örneklerle karşılaştırması ile elde edilen TAA sonuçları Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Kullanılan anaerobik UASB reaktör/CSTR(tam karışimli aktif çamur) reaktör model sistemi.

Tablo 2. Anaerobik (UASB) ve aerobik (CSTR) rektörü için işletme koşulları.

(a) Kongo Red (Direkt Red 28)

Aşama	Periyot (gün)	Anaerobik (UASB) reaktör						Aerobik (CSTR) reaktör			
		HBS (θ_H),s	Org. Yük. (kg KOİ/m ³ g)	F/M oranı (kg KOİ/kg SS. g)	Ç.Y. (θ_C) (g)	Dye yük. hızı (g boya/ m ³ s)	Y. Ak. hızı (m/s)	HBS (θ_H),g	Org. yük. (kg KOİ/m ³ g)	F/M oranı (kg KOİ/kg MLSS.g)	Ç.Y. (θ_C) (g)
<i>HBS'nin renk ve KOİ giderimine etkisi</i>											
Aşama 1	0-30	18.6	4.53	0.110	29	0	0.063	2.8	0.625	0.443	9
Aşama 2	31-87	18.5	4.74	0.153	80	6.1	0.061	2.77	0.575	0.197	8
Aşama 3	88-95	8.3	9.1	0.280	31	12.0	0.120	1.25	1.274	0.402	3
Aşama 4	96-101	5.72	13.31	0.408	23	17.5	0.175	0.86	1.88	0.778	3
Aşama 5	102-108	4.23	18.29	0.56	19	23.7	0.237	0.64	2.56	1.729	2
Aşama 6	109-112	2.55	30.62	0.938	12	39.5	0.395	0.38	4.91	2.586	2
<i>Artan boya derişimlerinin renk ve KOİ giderim verimine olan etkisi</i>											
Aşama 7	113-119	26.01	2.76	0.085	229	0	0.038	3.9	0.23	0.08	8
Aşama 8	120-133	21.05	3.67	0.112	168	3.6		3.15	0.255	0.165	12
Aşama 9	134-140	26.24	2.95	0.090	210	5.8	0.038	3.94	0.170	0.074	14
Aşama 10	141-165	22.55	3.61	0.111	185	13.7	0.046	3.83	0.159	0.077	14
Aşama 11	166-171	19.83	4.14	0.127	139	25.7	0,051	2.98	0.176	0.079	16
Aşama 12	172-175	28.13	3.58	0.109	295	32.2	0.043	4.23	0.218	0.071	20
Aşama 13	176-182	18.69	5.25	0.161	175	107.0	0.054	2.80	0.404	0.080	9
Aşama 14	183-187	18.75	8.33	0.255	175	213.3	0.053	2.81	0.793	0.881	8

Kongo Red Ve Direkt Black 38 Boyalarının Anaerobik/Aerobik Ardışık Sistemle Mineralizasyonu

Tablo 2. (devam) Anaerobik (UASB) ve aerobik (CSTR) rektörü için işletme koşulları.

(b) Direkt Black 38

Aşama	Periyot (gün)	Anaerobik (UASB) reaktör						Aerobik (CSTR) reaktör			
		HBS (θ_H),s	Org. Yük. (kg KOİ/m ³ g)	F/M oranı (kg KOİ/kg SS. g)	Ç.Y. (θ_C)(g)	Dye yük. hızı (g boya/ m ³ s)	Y. Ak. hızı (m/s)	HBS (θ_H),g	Org. yük. (kg KOİ/m ³ g)	F/M oranı (kg KOİ/kg MLSS.g)	Ç.Y. (θ_C) (g)
<i>Artan boya derişimlerinin renk ve KOİ giderim verimine olan etkileri</i>											
Aşama 1	0-8	16.5	2.91	0.09	368	6.1	0.061	2.5	0.2	0.113	14
Aşama 2	9-17	15.4	3.32	0.1	170	13.0	0.065	2.3	0.30	0.222	16
Aşama 3	18-28	16.0	3.90	0.11	173	25.4	0.064	2.4	0.23	0.104	17
Aşama 4	29-38	15.4	3.61	0.11	231	52.0	0.065	2.3	0.27	0.078	16
Aşama 5	39-45	15.0	4.53	0.16	186	106.7	0.067	2.3	0.39	0.189	12
Aşama 6	46-53	15	5.37	0.17	41	213	0.067	2.3	0.77	0.229	8

3200 mg/l boya içeren kongored anaerobik koşullarda 120 gün biyolojik olarak indirgenmiştir. Anaerobik olarak ara ürünlerinin ortamda tamamen kaldığı varsayılarak seyreltme yolu ile boyar maddenin eşdeğeri ara ürünlerin toksisitesi Şekil 2'de görülmektedir. Boyar maddelerin IC₅₀ değeri 1407 mg/l iken ara ürünlerin IC₅₀ değerinin 1100 mg/l olması ara ürünlerin ortamda tamamen kaldığı kabulüne rağmen Kongo Redin ara ürünlerinin daha toksik olduğunu göstermektedir.

Kongo Red Boyası ile Yapılan Çalışmalar

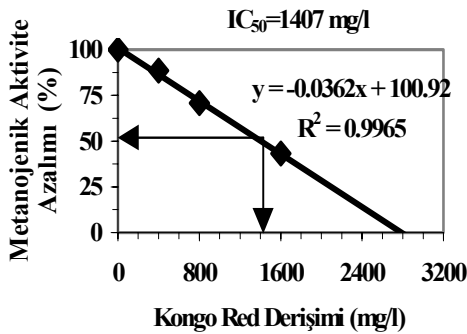
UASB reaktörde artan organik yüklemeye ve boya yüklemesinin uçucu yağ asitleri, B.alkalinitesi ve metan üretim hızlarına etkisi

Kongo Red ile yapılan çalışmaların ilk kısmında debinin artırılması ile organik yüklemedeki artışların UASB reaktöre etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma periyodunda sentetik atıksu 100 mg/l lik Kongo red boyası, Vanderbilt mineral ortam, yardımcı substrat olarak 3000 mg/l glikoz KOİ'si ve 5000 mg/l NaHCO₃ içermiştir. Organik yüklemeye Şekil 4a'da görüldüğü gibi 4.7 kgKOİ/m³.gün den 30.6 kgKOİ/m³.gün'e çıkarıldığında metan üretim hızınının 2000 ml/gün'den 6000 ml/gün'e çıktığı gözlenmiştir. İşletmenin ikinci bölümünde debi ve dolayısı ile KOİ organik yüklemesinin sabit tutulması, Kongo Red derişimlerinin ise 75 mg/l'den 4000 mg/l'ye çıkartılması ile boya yüklemeye hızı artırılmıştır. Şekil 4b'de görüldüğü gibi boya yüklemeye hızının artması ile metan üretim hızında önemli bir artış sağlanmıştır. Bu durum bize glikozun yanında Kongo red boyasının da karbon ve enerji kaynağı olarak kullanıldığını ve boyanın büyük bir kısmının metana dönüştüğü gözlenmiştir. Glikoz KOİ'si ve boya eşdeğeri KOİ'nin oluşturması gereken metan üretimlerinin ölçüm ve teorik hesap sonuçları bu durumu kanıtlamaktadır. Şimdiye kadar azo boyaları ile ilgili olan literatür verileri boyar maddenin anaerobik koşullarda

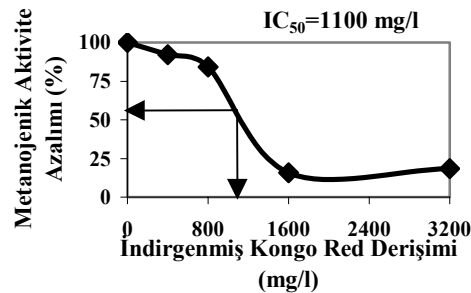
parçalanması sonucu oluşan ara ürünlerin aynı ortamda nihai olarak ayrışmadığı yönündeydi. Ancak Kongo red boyası ile bu çalışmada elde edilen bulgular Kalyuzhnyi ve diğ., (2000), Rajaguru ve diğ., (2000) ve Razo Flores ve diğ., (1997)'nin de işaret ettiği gibi aromatik aminlerin anaerobik koşullarda da mineralize edilebileceği ve metana dönüşebileceğini göstermektedir. Üstelik Kongo Red boyasının yüksek derişimlerinde dahi ortamda uçucu yağ asidi (VFA) birikiminin olmaması metanlaşma safhasına Kongo red boyasının toksik bir etki yapmadığını ve metanlaştığını göstermektedir. Toksik maddelerin ve boyaların metanlaşma fazını yavaşlattığı bilinmektedir (Donlon ve diğ., 1995). Ayrıca metanlaşma fazı asitleşme fazına göre daha yavaş olduğu için kararlı işletme koşulları için hidrolik bekleme süresinin (HBS) iyi ayarlanması gerekmektedir UASB reaktörde HBS' nin 18.6 saat'ten 2.55 saate düşürülmesi ve dolayısı ile organik yüklemeye 30.6 kg KOİ/m³.gün'e çıkarılması halinde VFA konsantrasyonunun 1100 mg CH₃COOH/l 'e yükseldiği tespit edilmiştir (Tablo 2a ve Şekil 4a). Bu seviye kararlı koşullar için çok yüksek bir değerdir. Organik yüklemeye 2-8 kgKOİ/m³.gün ve HBS 5-8 saat arasında sabit tutulduğunda ve Kongo red derişimi 4000 mg/l' ye çıkartıldığında dahi VFA konsantrasyonlarının 500 mg/l' nin altında olduğu gözlenmiştir. Bu durum bize kararlı hal koşulları için artan boya yüklemesi ile boyar maddenin toksisitesinden ziyade HBS'lerinin daha etkin olduğunu göstermektedir (Tablo 2a ve Şekil 4b).

Kongo Red Boyası için Aerobik Kademe KOİ Giderim Verimleri

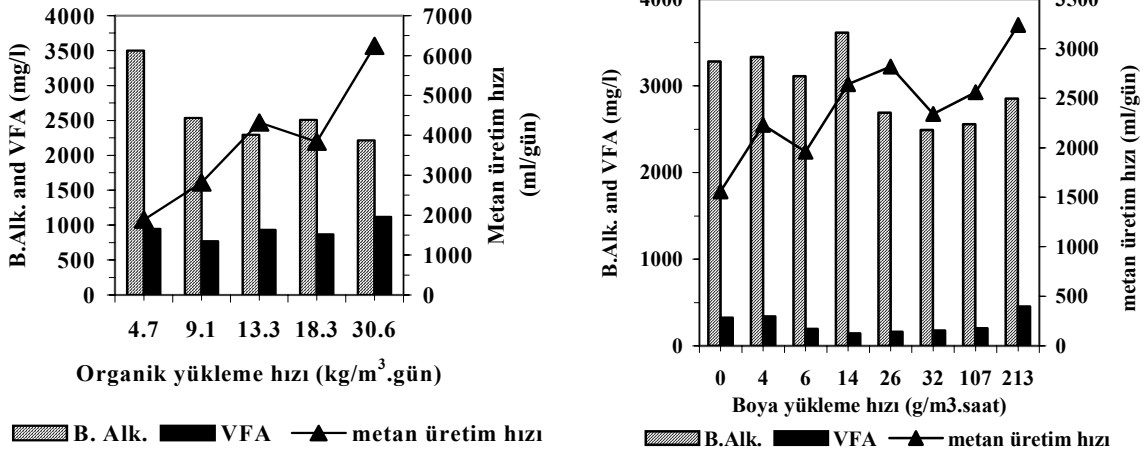
Anaerobik kademedan gelen KOİ'nin büyük bir kısmı aerobik kademe de giderilebilmektedir. Şekil 5'den görüldüğü gibi anaerobik UASB reaktör sistemi düşük HBS'leri ve yüksek boya yüklemelerinde işletildiği periyotlarda aerobik



Şekil 2. Kongo Red boyasının ATA sonucu.



Şekil 3. Kongo Red ara ürünlerinin ATA sonucu.



Şekil 4. Kongo Red boyası için artan organik yüklemeye(a) ve boya yüklemesi(b) ile B.Alk., VFA ve metan üretim hızındaki değişimler.

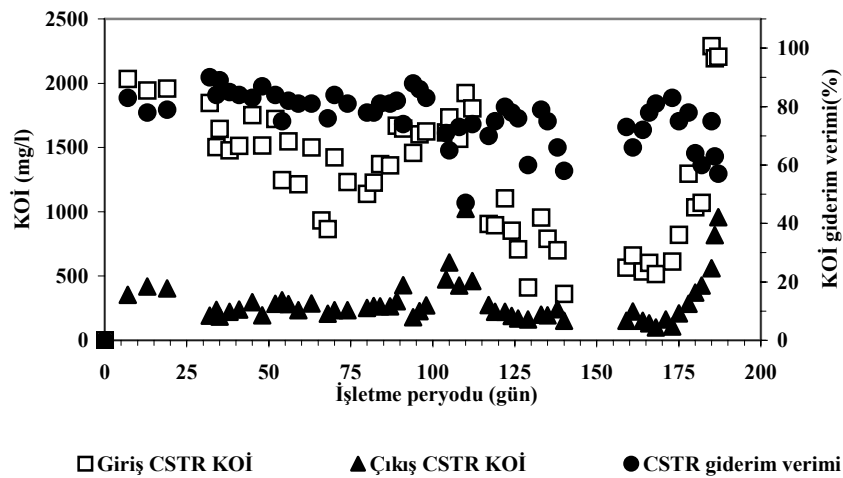
CSTR reaktör çıkış değerleri yüksek olup, KOİ giderme verimleri düşük olmuştur. 100 mg/l Kongo red'in KOİ eşdeğeri 74.6 mg/l olduğundan KOİ giderim verimindeki düşüşler HBS'nin düşmesi ve organik yüklemenin artması ile açıklanmaktadır. 112. günden sonra artan boya derişimlerine bağlı olarak KOİ yükündeki artıştan kaynaklanan ve glikoza oranla çok yavaş metabolize olma hızına sahip Kongo Red ve ara ürünlerinden dolayı CSTR reaktör çıkışında KOİ giderim veriminde bir düşme gözlenmiştir. Örneğin kararlı hal koşullarında 4000 mg/l Kongo red ile çalışılan aşamada giriş KOİ'si 6508 mg/l iken anaerobik çıkışta 2230 mg/l ve aerobik CSTR reaktör çıkışında ise KOİ ancak 779 mg/l ye kadar düşürülerek % 40 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Kongo Red ile UASB/CSTR Sistemde Toplam Aromatik Amin (TAA) Değişimleri

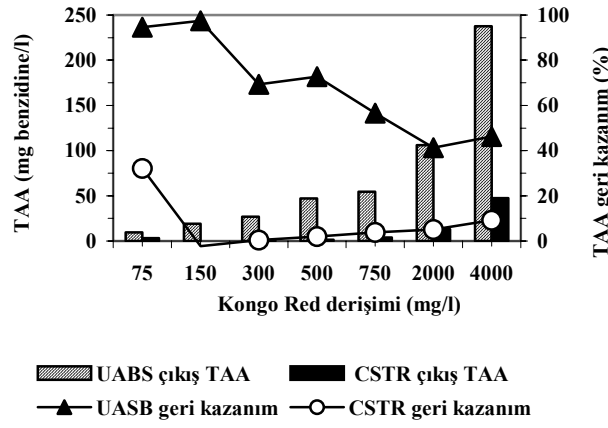
Şekil 6'da sisteme verilen Kongo red boyasının derişimlerine karşı sistemdeki TAA değerleri ve geri kazanım yüzdeleri verilmektedir. 4000 mg/l'lik Kongo red derişiminde UASB reaktörü çıkış suyunda TAA derişimi 238 mg benzidine/l iken CSTR çıkış suyunda 47 mg/l olarak bulunmuştur. Bu değerler UASB ve CSTR reaktörleri için sırası ile %54 ve % 9'luk geri kazanım yüzdelerine karşılık gelmektedir. Kongo red boyasının parçalanmasından oluşan ara ürünlerin hem anaerobik hem de aerobik kademedeki gittiği bu sonuçlardan görülmektedir.

Kongo Red ile Yapılan Çalışmalarda Toplam Sistemin KOİ ve Renk Giderim Performansı

100 mg/l Kongo red ile yapılan çalışmalarda debinin artırılması ile kısaltılan hidrolik bekleme



Şekil 5. Kongo red boyası için sistemdeki KOİ değerleri ve KOİ giderim yüzdeleri.



Şekil 6. Değişik Kongo Red derişimlerinde sistemdeki TAA değerleri ve geri kazanım yüzdeleri.

sürelerinde tüm sistemin performansı Şekil 7'de görülmektedir. 0.5 günlük HBS'de anaerobik reaktör çıkışında %98'lik bir renk giderimi, toplam sistem çıkışında ise yeniden bir kısım ara ürünlerin oksidasyonu ile renk giderimi % 95'lere düşmüştür. Anaerobik kademe çıkışında KOİ giderim verimi ise 3.6 günlük HBS'de % 56, toplam sistemde ise % 92 olarak bulunmuştur. UASB reaktör çıkış örneklerinde ölçülen absorbansların CSTR reaktör çıkış absorbans değerlerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni UASB reaktör çıkışında oluşmuş ara ürünlerin oksijenle yeniden eski haline dönmesi ya da başka polimerik yapılara dönüşmesi ile açıklanabilir (Knapp ve diğ. 1995, O'Neill ve diğ. 1999, Işık ve Sponza, 2002).

HBS 0.5 güne düşürüldüğünde anaerobik kademe için % 42 KOİ, toplam sistemde ise % 77 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. 1 günden daha yüksek HBS değerlerinde toplam sistemde % 90'nın üzerinde bir KOİ giderme verimi sağlanmıştır.

Anaerobik kademe çıkışında Kongo Red yüklemesi arttırıldığında toplam sistemin renk giderimi 0.07 g/m³.saat'lik boya yüklemesi dışında % 100'ler mertebesindedir (Şekil 8). Aerobik kademe yine renk giderimi % 1-2 lik bir azalma göstermektedir. KOİ gideriminin hem anaerobik ve aerobik kademe verimli bir şekilde olduğu gözlenmiştir. 7.0 g/m³.saat'lik boya yüklemesinde anaerobik kademenin ve sistemin KOİ giderimi sırasıyla % 79 ve % 95.4 olarak gerçekleşmiştir. Bu bize anaerobik kademe boyanın parçalanmasından oluşan ara ürünlerin gittiğini göstermektedir. Örneğin 3000 mg/l glikoz KOİ'si ve 4000 mg/l Kongo red içeren sentetik atıksuyun giriş KOİ'si 6508 mg/l, UASB çıkış

KOİ'si 2230 mg/l ve CSTR çıkış KOİ'si 779 mg/l olarak bulunmuştur.

Bu değerler bize sistem koşullarında Kongo Red boyasının yavaş da olsa mineralize edilebildiği ve 4000 mg/l lik derişimde dahi sistemi inhibe etmediğini göstermektedir.

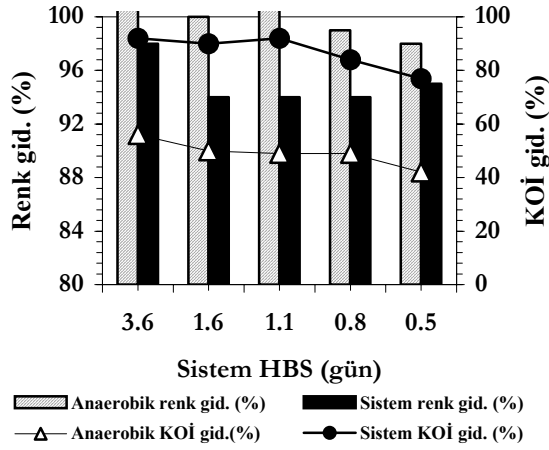
Direct Black 38 Boyası ile Yapılan Çalışmalar

UASB Reaktörde Artan Organik Yükleme ve Boya Yüklemesinin Uçucu Yağ Asitleri, B.Alkalinitesi ve Metan Üretim Hızlarına Etkisi

Direct Black 38 derişimleri 100 mg/l den 3200 mg/l ye çıkartılırken glikoz-KOİ si 2000 mg/l olarak ayarlanmıştır. Giriş NaHCO₃ konsantrasyonu boya konsantrasyonunun 100 mg/l olduğu 1. aşama çalışmasında UASB reaktörde NaHCO₃ konsantrasyonunun 1000 mg/l, diğer aşamalarda ise 2000 mg/l' ye düşürülmüştür. Sabit HBS ve artan boya yükleme hızlarında UASB reaktördeki VFA, B.Alk. ve metan üretim hızları Şekil 9'da verilmektedir. DB 38 boya derişimi 3200 mg/l olduğunda, UASB reaktör çıkışında VFA birikimi, B.Alkalinitesinde düşüşler ve azalan metan gazı üretimleri gözlenmiştir. Bu bize 3200 mg/l'lik DB 38 boya derişiminin metanlaşma fazına toksik etki yaptığını göstermektedir.

Direct Black 38 için Anaerobik/Aerobik Kademe KOİ Giderim Verimleri

Şekil 10'da DB 38 boyası için KOİ değerleri ve KOİ giderim yüzdeleri verilmektedir. DB 38 boyasının derişimi arttığında UASB çıkışında KOİ giderme verimi çok düşük olmasına rağmen aerobik kademe çıkışında çok yüksek giderme

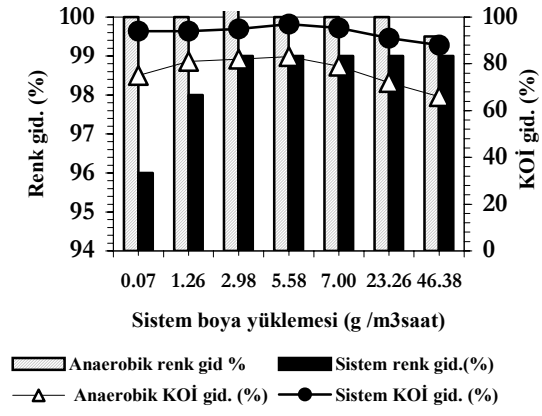


Şekil 7. HBS'nin 100 mg/l Kongo Red ve KOİ giderimine etkisi.

verimleri ile KOİ çok düşük seviyelere inmektedir. Sisteme 3200 mg/l DB 38 boya derişimi verildiğinde sistemin giriş KOİ'si 3358 mg/l, anaerobik çıkış örneklerinde 1722 mg/l ve aerobik çıkışta 555 mg/l olarak bulunmuştur. Boyar madde ara ürünlerinin bir kısmı ortamda mineralize edilirken bir kısmı bu koşullar altında aerobik parçalanmaya rekalsitran karakter göstermiştir.

Direct Black 38 Boyası İle UASB/CSTR Sistemde Toplam Aromatik Amin (TAA) Değişimleri

3200 m/l DB 38 boya derişiminde UASB çıkışında TAA konsantrasyonları 155 mg benzidine/l iken CSTR çıkışında 79 mg/l ye düşmüştür. Bu değerler UASB reaktör için % 95 lik geri kazanım değerine karşılık gelirken CSTR reaktör için bu değer % 48' e düşmektedir (Şekil 11). Bu bize DB 38'in ayrışmasından kaynaklanan ara ürünlerin Kongo Red'e oranla daha kararlı ve özellikle anaerobik reaktörde yüksek derişimlerde geri kazanıldığını yani giderilmediğini göstermektedir. DB 38 ile Kongo Red yapılarına bakıldığında anaerobik koşullarda azo bağı kırıldıktan sonra aromatik amin olarak benzidin oluştuğu saptanmıştır. Buna neden, farklı boya yapısındaki farklı grupların farklı toksisiteye neden olması ve ortamda akümüle olması ile açıklanabilir. DB 38 boyasında sülfidril gurubunun

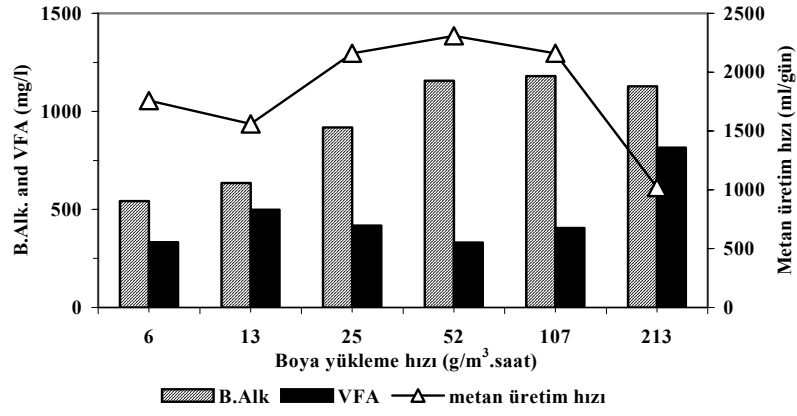


Şekil 8. Kongo Red yüklemelerinin KOİ ve renk giderimine olan etkileri.

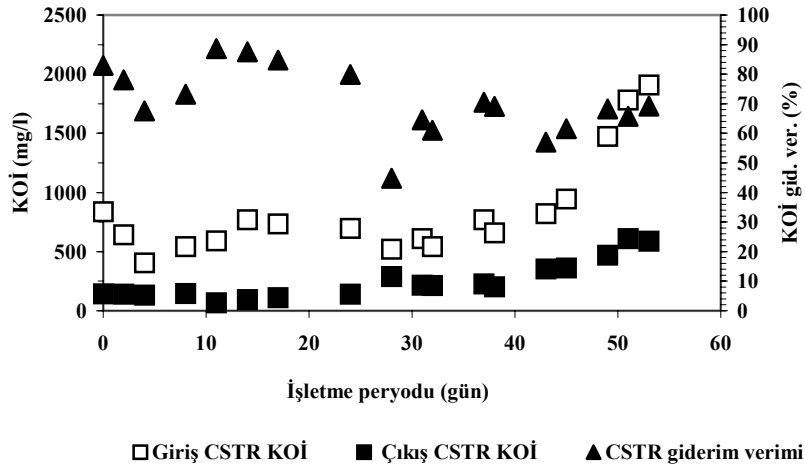
(-SO₃) yanında (-OH) grubu ve (-NH₂) gurubunun bulunması, ayrıca üç tane azo bağıının olması (Kongo red boyasında sadece (-SO₃) ve (-NH₂) gurupları ile iki azo bağı bulunmaktadır) anaerobik kademedede oluşan ara azo ürünlerinin giderimini inhibe etmesidir. Aromatik halkada (-OH) gurubunun olması, iki yerine üç farklı gurup bulunması azo boyasının toksisitesini artırmaktadır. (Urushigava ve Yonezawa, 1977; Hu, 2001)

Direct Black 38 Boyası İle Yapılan Çalışmalarda Toplam Sistemin KOİ Ve Renk Giderim Performansı

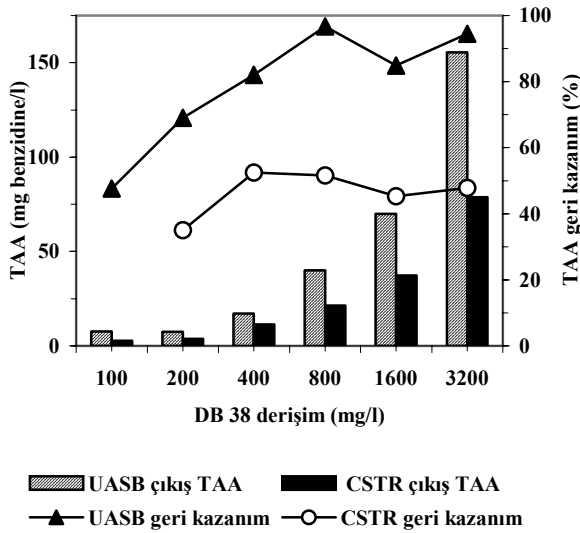
DB 38 boya yüklemesinin artması ile renk ve KOİ giderim verimlerinde düşmeler gözlenmiştir. 46.4 g/m³.saat'lik boya yüklemesinde anaerobik kademedede KOİ giderim verimi % 48' lere düşmesine rağmen toplam sistemde KOİ giderimi % 83 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 12). Renk giderim verimi başlangıçta % 100 iken, 46.4 g/m³.saat'lik boya yüklemesinde UASB çıkışında % 80 iken toplam sistem çıkışında % 85 olarak gerçekleşmiştir. Kongo red boyası ile kıyaslandığında renk ve KOİ giderimlerinin biraz daha düşük olduğu gözlenmiştir. Özellikle anaerobik reaktörde metan üretimindeki düşüşler, 3200 mg/l'lik DB 38 boya derişiminin metanlaşma safhasını yavaşlattığını ve metan gazı oluşumunu inhibe ettiğini göstermektedir.



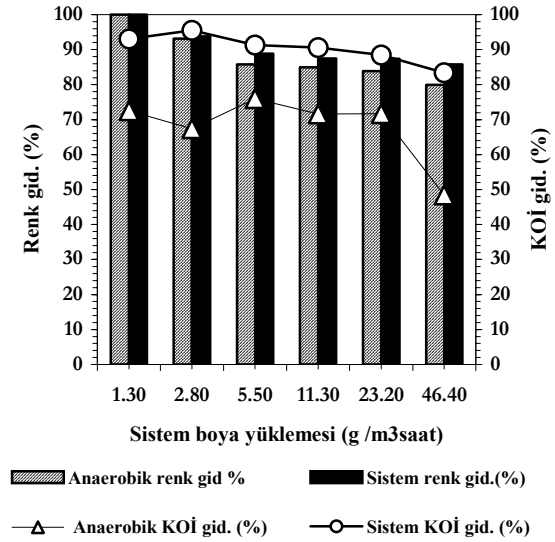
Şekil 9. Direct Black 38 için artan boya yüklemelerinde B.Alk., VFA ve metan üretim hızındaki değişimler.



Şekil 10. DB 38 boyası için sistemdeki KOİ değerleri ve KOİ giderim yüzdeleri.



Şekil 11. Değişik DB 38 derişimlerinde sistemdeki olan TAA değerleri ve geri kazanım yüzdeleri.



Şekil 12. DB 38 yüklemelerinin KOİ ve renk giderimine etkileri.

TARTIŞMA

Kongo red boyası ile bu çalışmada deney bulguları aromatik aminlerin anaerobik koşullarda da mineralize edilebileceği ve metana dönüşebileceğini göstermektedir. 0.5 günlük HBS'de anaerobik reaktör çıkışında %98'lik bir renk giderimi, toplam sistem çıkışında ise yeniden bir kısım ara ürünlerin oksidasyonu ile renk giderimi % 95 olarak saptanmıştır. DB 38 boyasından oluşan aromatik aminler UASB reaktörde % 95 oranında geri kazanılırken CSTR reaktör için bu değer % 48'e düşmektedir.

DB 38'in ayrışmasından kaynaklanan ara ürünlerin Kongo red'e oranla daha kararlı oldukları ve özellikle anaerobik reaktörde yüksek derişimlerde geri kazanıldığını göstermektedir. DB 38 boyasında renk giderim verimi başlangıçta % 100 iken, 46.4 g/m³.saat'lik boya yüklemesinde UASB çıkışında % 80 ve toplam sistem çıkışında % 85 olarak gerçekleşmiştir. Kongo red boyası ile kıyaslandığında renk ve KOİ giderimlerinin biraz daha düşük olduğu gözlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TUBİTAK YDAB-ÇAG gurubu 199Y110 nolu ve D.Ü. Araştırma Fon Saymanlığının 090820301 nolu DPT projeleri tarafından desteklenmektedir. Kurumlara teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- An, H., Qian, Y., Gu, X., Tang, W.Z. (1996). Biological treatment of dye wastewater using anaerobic-oxic system. *Chemosphere*, **33**(12), 2533-2542.
- Anderson, G.K., Yang, G., (1992). Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration. *Wat. Environ. Res.* **64**, 53-59.
- APHA-AWWA, (1992). Standard Methods for Water and Wastewater, 17. Baskı. Am. Publ. Hlth Assoc., Washington, D.C.
- Basibuyuk, M., Forster, F. (1997). The use of sequential anaerobic/aerobic processes for The biotreatment of a simulated dyeing wastewater. *Environ.l Tech.* **18**, 843-848.
- Beydilli M. I., Pavlosathis S.G., Tincher W.C. (1998) Decolorization and Toxicity Screening of Selected reactive Azo Dyes under Methanogenic Conditions *Water Science and Technology*, **38**(4-5), 225-232.

- Carliell C.M. and Barclay S.J., Buckley C.A. (1996). Treatment of exhausted reactivated dyebath effluent using anaerobic digestion: Laboratory and full-scale trials. *Water SA*, **22**(3), 225-233.
- Cripps, C., Bumpus J.A., and Aust, S. D. (1990) Biodegradation of azo and heterocyclic dyes by *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied Environ. Microbial.*, **56**, 1114-1118.
- Donlon B.A., Razo-Flores E., Field J.A., Lettinga G., (1995). Toxicity of N-substituted aromatics to acetoclastic methanogenic activity in granular sludge *Applied and Environmental Microbiology*, **61**(11), 3889-3893.
- Işık, M. ve Sponza, D. (2002). Aromatic amin degradation in an UASB/CSTR sequential system treating Congo red dye. *Bildiriler Kitapçığı 5th Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatment Systems, Istanbul, Turiye, 24-26 Eylül 2002*.
- Hu, TLI. (2001). Kinetics of azoreductase and assessment of toxicity of metabolic products from azo dyes by *Pseudomonas luteola*, *Wat. Sci., Tech.*, **43**(2), 261-269
- Kalyuzhnyi, S., Sklyar, V. (2000). Biomineralisation of azo dyes and their breakdown products in anaerobic-aerobic hybrid and UASB reactors. *Wat. Sci., Tech.*, **41**(12), 23-30.
- Knapp, J. S. and Newby, P. S. (1995). The Microbial Decolorization of an industrial effluent containing a diazo-linked chromophore. *Wat. Res.* **29** (7), 1807-1809.
- Kuai, L; De Vreese, I; Vandevivere, P (1998). GAC-amended UASB reactor for the stable treatment of toxic textile wastewater *Enviromental Technology* **19**, 1111-1117.
- Kudlich M., Bishop P. L., Knackmus H. L., Stolz A. (1996). Simultaneous anaerobic/degradation of the sulfanated Azo Dye Mordant Yellow 3 by Immobilized Cells from Naphthalenesulfonate-degrading Mixed Culture *Applied Microbiology and Biotechnology* **48**(5), 97-603.
- Luangdilok W., & Pansvad T., (2000), Effects of chemical structures of reactive dyes on color removal an anaerobic-aerobic process, *Wat. Sci., Tech.*, **42**(3-4), 377-382
- O'Neill, C., Hawkes. F. R., Esteves, S. R. R., Hawkes, D. L., Wilcox, S. C. (1999). Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent. *J. Chem. Technol Biotechnol.*, **74**, 993-999.

- O'Neill C., Lopez A., Esteves S. Hawkes F.R. Hawkes D.L., Wilcox S.J. (2000)., Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluents. *Appl. Microbial Biotechnology*, **53**, 249-254.
- O'Neill C., Hawkes F.R. Hawkes D.L., Esteves S., Wilcox S.J. (2000)., Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye *Wat. Res.* **34**(8), 2355-2361.
- Olikka P., Alhonmaki, K., Leppanen, V. M., Glumolf, T., Rajjola, T., and Suominen, I., (1993) Decolorization of azo, triphenylmethane, heterocyclic and polymeric dyes by the lignin peroxidase enzymes from *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied Environ. Microbial.*, **59**, 401-406.
- Oren A., Gurevich P. & Henis Y., (1991). Reduction of Nitro substituted Aromatic Compound by the Eubacteria *Haloanaerobium praevalens* and *Sporohalobacter marismortui*., *Applied and Environmental Microbiology*, **57**(11), 3367-3370.
- Panswad T., Iamsamer K., Anotai J., (2001) Decolorization of azo-reactive dye by polyphosphate and glycogen-accumulating organisms in an anaerobic-aerobic sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, **76**, 151-159.
- Pielesz A. (1999). The Process of The reduction of azo dyes used in dyeing textiles on The basis_of infrared spectroscopy analysis. *Journal of Molecular Structure*, (511-512), 337-344.
- Razo-Flores E., Luijten M. Donlon B. A., Lettinga G. and Field J. A. (1997), Biodegradation of Selected Azo Dye under Methanogenic Conditions, *Wat. Sci. Tech.* **36**(6-7), 65-72.
- Rajaguru, P., Kalaiselvi. M, Palanivel M. & Subburam V. (2000) Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system, *Applied Microbial Biotechnology*, **54**, 268-273.
- Resmi Gazete, (1995). Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığında, İthalat: (95/34), sayı: 22286, 19-23
- Speece, (1996). Anaerobic Biotechnology for industrial wastewaters, Nashville, Tennessee, ABD
- Sponza, D.T, Işık M, (2002). Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process, *Enzyme and Microbial Technology* **31**, 102-110.
- Tan, N.C.G., Prenafeta-Boldu J.L., Opsteeg, Lettinga G., Field J.A. (1999) Biodegradation of zo dyes in co cultures of anaerobic granular sludge with aerobic aromatic amine degrading enrichment cultures. *Appl. Microbial Biotechnology*, **51**, 865-871.
- TTGV 130/S: (1996). Ekolojik Üretim Stratejileri: Pamuklu tekstil sanayinde ekoteks ürünleri örneği, Final raporu,
- Vaidya A. A. and Datye, K. V. (1982). Environmental Pollution during chemical processing of synthetic fibers.
- Vigo Tyronel L. (1997). Textile processing and properties, Preparation, Dyeing, Finishing and Performance, Textile Science and Technology 11, Elsevier, Netherlands
- Wilmott N., Guthrie J., Nelson G. (1998). The Biotechnology Approach to removal Colour Removal From Textile Effluent" *Journal of The Society of Dyes and Colourist*, **114**, 38-41.
- Wong YX, Yu, Jian, (1999). Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *Journal Wat. Res.*, **33**(16), 3512-3520.
- Yoo E.S., Libra J., Wiesman U. (2000). Reduction of azo dyes by *desulfobrio desulfiricans* . *Wat. Sci., Tech.*, **14**(12), 15-22.
- Zaoyan, Y; Ke, S; Guangliang, S; Fan, Y; Jinshan, D; Huanian, M, (1992). Anaerobic-aerobic treatment of a dye wastewater by combination of RBC with activated sludge. *Wat. Sci., Tech.*, **26**(9-11), 2093-2096.