

Derleme Makalesi / Review Paper

COLOR REMOVAL FROM TEXTILE WASTEWATER WITH ANAEROBIC TREATMENT PROCESSES

Gül KAYKIOĞLU^{*1}, Eyyüp DEBİK²

¹Trakya Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çorlu-TEKİRDAĞ

²Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yıldız-İSTANBUL

Geliş/Received: 04.04.2006 Kabul/Accepted: 27.10.2006

ABSTRACT

In this study, anaerobic treatment of dyes, which are important considerations during the treatment of textile effluents, were determined. Textile effluents have high strength characteristics and have no regulation in the Water Pollution Control Legislation in our country for the color parameter to discharge to receiving bodies. For this reason, textile effluents were generally treated using aerobic treatment and discharged to receiving bodies with high color. However, today, there are some mandatory rules for color removal from industrial wastewater in developed and developing countries. Therefore, studies on color removal were intensively concerned. Anaerobic color removal in reviewed studies was performed using anaerobic or anaerobic/aerobic sequential reactors by anaerobic or facultative microorganisms. It was concluded from previous studies that color removal from textile effluents was successful using anaerobic-aerobic systems in which anaerobic step achieves effective color removal and aerobic step provides additional COD removal. From our reviews, we believe that if anaerobic treatment unit is installed before the activated sludge systems, which were constructed and in operating condition, receiving bodies can be improved to better status.

Keywords: Textile wastewater, anaerobic, color removal, azo dye, indigo dye.

ANAEROBİK ARITIM PROSELERİ İLE TEKSTİL ATIKSULARINDAN RENK GİDERİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, tekstil atıksularının arıtımında önemli bir problem olan boyar maddelerin anaerobik sistemlerle arıtım alternatifleri değerlendirilmiştir. Tekstil endüstrisi, yoğun kirlilik yüküne sahip atıksuları bulunan bir sektör olup, yüksek debili atıksularının alıcı ortamlara deşarjı için renk parametresi konusunda Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde bir sınır bulunmamaktadır. Bu nedenle, genellikle aktif çamur sistemleriyle arıtılmaya çalışılan tekstil atıksuları, rengi yüksek bir şekilde alıcı ortamlara verilmektedir. Ancak bugün, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde endüstriyel atıksulardan rengin de azaltılması konusunda baskılar bulunmaktadır. Bu sebeple renk giderimi konusundaki çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. İncelenen çalışmalarda anaerobik renk giderimi, anaerobik ve fakültatif mikroorganizmalarla, anaerobik reaktörlerle ve anaerobik/aerobik ardışık reaktörlerle gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, tekstil atıksuyu arıtımında renk gideriminin anaerobik üniteye, ilave KOİ gideriminin ise aktif çamur ünitesinde gerçekleştiği anaerobik-aerobik sistemlerin kullanımının verimli olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda, Türkiye'de tekstil atıksularının arıtımı için işletilmekte olan aktif çamur sistemlerinin önüne kurulacak anaerobik reaktörün, alıcı ortamların kalitesi açısından olumlu etkiler meydana getireceği kanaatine varılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Tekstil atıksuları, anaerobik, renk giderimi, azo boya, indigo boya.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-mail/e-ileti: gkaykioglu@corlu.edu.tr, tel: (0282) 652 94 75

1. GİRİŞ

Son yıllarda, tekstil ve boya endüstrilerinde hızlı teknolojik ilerlemelerle yararlı son ürünler elde edilmekte, ancak yeni ve önemli çevre problemleri meydana gelmektedir [1]. Tekstil sektöründe, hazır ya da üretilmiş ipliğin kumaşa dönüşümü (iplik üretimi, iplik bükümü, dokuma) ya da ilişkili üretimler, boyama ve üretimin diğer aşamaları ile son ürünler meydana getirilmektedir [2]. Boyama ve terbiye proseslerinde, doğal fiberlerin yıkama ve ağartma basamaklarından oluşan atıksular, büyük miktarlarda ve değişik kompozisyonlarda olmaktadır [3-4]. Tekstil endüstrisi, diğer endüstriyel sektörlere nazaran deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonu göz önüne alındığında çevreyi en çok kirleten endüstri olarak nitelendirilmektedir [3,5]. Bu prosesler doğal fiberlerin, boyaların, proses yardımcıları ve ürünlerin çeşitliliğinden dolayı geleneksel arıtma tesisleriyle yeteri kadar arıtılamayan, aşırı karmaşık kimyasal yapı ve çeşitlilikte atıksular açığa çıkarmaktadır. Ayrıca tekstil atıksuyunun kimyasal kompozisyonu tüketici eğilimlerine göre hızla değişim göstermektedir [3].

Tekstil endüstrisinde ürünlerin her kg'ı başına yaklaşık olarak 40-65 l atıksu meydana gelmektedir [6]. Tekstil atıksularında önemli kirleticiler; biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler, renk, toksik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler (AOX), pH ve tuzlardır [5]. Bir tekstil endüstrisinden gelen atıksular, yüksek görünürlükte renk (3000-4500 ADMI Units), KOI (800-1600 mg/l), alkalinite, pH (9-11) ve toplam katılar (6000-7000 mg/l) ile karakterize edilmektedir [6].

Sentetik boyar maddeler tekstil endüstrileri ve diğer bir çok endüstriyel faaliyette yoğun bir biçimde kullanılmaktadır [7-9]. Tekstilin yıllık dünya üretimi 30 milyon tondur ve bunun için yılda ortalama 7×10^5 tonun üzerinde yaklaşık 10.000 farklı boya üretilmekte olup, bu boyaların %10'u endüstriyel arıtma tesisi çıkış suları ile alıcı su ortamlarına verilmektedir.[1,3,9]. Atıksularda renk ve organik maddelerin varlığı bir sorundur ve deşarj edilmeden önce giderilmesi gerekmektedir [6]. Boya, tekstil atıksularında arıtımı en zor olan parametredir [5]. Boyalı atıksuyun tipine bağlı olarak, renk çeşitlerinin giderimi için alternatif arıtma yöntemleri uygulanmaktadır [1].

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYAR MADDE ÇEŞİTLERİ VE ÇEVRESEL ETKİLERİ

Boyalar farklı kimyasal yapılar içermektedirler [1]. Fakat genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşikten oluşmaktadırlar. Kromofor, boyanın rengi için önemli bir bileşiktir. Bir ya da birden çok bağ içermektedir. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak, boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar. Boyalarda en yaygın kullanılan kromofor grubu, azo grubudur. Diğer önemli gruplar indigo ve sülfür içermektedir. Fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır [10]. Dünyada yılda bir milyon ton boya üretilmektedir [11]. Azo boyalar, dünyada %60-70 gibi bir kullanım oranına sahiptir ve pamuklu kumaş boyamada kullanılmaktadır. Bu boyalar, tipik olarak -N=N- şeklinde karakterize edilmektedir [1,4,5,6]. İndigo boyalar da, pamuklu kumaşları işleyen tekstil endüstrisinin önemli bir kısmını teşkil etmektedir. İndigonun en önemli tekstil uygulaması, kot kumaşların ve diğer mavi pamuklu giysilerin boyanmasıdır. İndigo boyalar suda çözünmediği için karmaşık bir uygulama prosedürüne sahiptir. Günümüzde bu boyanın kullanımı, boyanın indirgenerek suda çözünebilir (leuco indigo) hale dönüştürülmesi ile yapılmaktadır. Modern tekstil boyama proseslerinde, indigo boyaların indirgenmesi sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) gibi güçlü indirgenler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu durum, boyama banyoları çıkış suyu ve yıkama sularında ciddi kirlenme problemlerine sebep olmaktadır. Zira, indirgeyici maddeler sonuçta geri dönüştürülemeyen türlere yükseltgenmekte; sülfit, sülfat, tiosülfat ve toksik sülfid gibi maddeler boyama ünitelerinden gelen atıksuyu kirletmektedir. Ayrıca, yükseltgenme reaksiyonlarına hassas

boyama banyolarının kararlı hale getirilmesi için kullanılan indirgeyici maddelerin gereğinden fazla kullanılması sonucunda da atıksularda, aerobik arıtım sürecini olumsuz yönde etkileyecek düzeyde ditiyonit bulunabilmektedir [3,9].

Boyalar yalnızca estetik problemlere değil, biyolojik girişimlere, ışığa, sıcaklığa ve oksidasyona direnç gösterirler. Renkleri, biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile atıksu arıtımında problem yaratmaktadır [1,4,6,12,13]. Boya banyolarındaki sıvı içerisinde yaklaşık 1000 mg/l boya konsantrasyonu bulunmaktadır. Reaktif boyaların hidrolizi kolaydır, fakat kumaşa tutunamayan miktarları oldukça fazladır. Başlangıçtaki boya miktarının %40'ı kumaşa fikse edilmeden kalmakta ve atıksuya geçmektedir [5,6]. Tekstil atıksularının KOİ derişimleri genellikle 1000 mg/l civarında değişirken, içindeki boya madde derişimi maksimum 200-400 mg/l civarında olmaktadır [12]. Tekstil endüstrilerinde kumaşa bağlanmamış kalıntı boyalar da atıksularda rengin artışına neden olurlar [9]. Tekstil endüstrisinde Türkiye'de mevcut arıtma prosesleri istenen renk ve KOİ giderimini sağlayamamakta ve alıcı ortam deşarj limitleri aşılmaktadır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde renk standardı olmadığından boya maddeleri içeren arıtma tesisi çıkış suları alıcı ortam kalite ve görüntüsünü estetik açıdan bozmaktadır [9]. Doğal su kütleleri içerisinde rengin varlığı nedeniyle estetik bozulma meydana gelmekte ve çözünmüş oksijenin geçirimsizliği engellenmektedir. Su kütlelerinde çözünmüş oksijenin azalması su ortamında hayatı ciddi şekilde etkilemektedir.

3. TEKSTİL ATIKSULARINDAN RENK GİDERİMİ İÇİN UYGULANAN ARITMA PROSESLERİ

Günümüzde su kaynaklarının yetersizliği ve daha sıkı deşarj standartları nedeniyle, oldukça verimli ve ekonomik arıtma teknolojileri gerekmektedir. Ayrıca, arıtılmış suların geri dönüşümü ve tekrar kullanımı da bir seçenek olabilmektedir. Bu sebeple, fiziko-kimyasal, biyolojik metodlar, bunların kombinasyonları gibi atıksu arıtım metodları, çıkışta deşarj limitlerine ulaşabilmek amacıyla uygulanmaktadır [6].

Azo, antraquinon ve indigo çekirdeğine sahip sentetik boyalar doğada hidrofilik olmaları nedeniyle mikrobiyal parçalanmaya dirençli olduklarından konvansiyonel aerobik yöntemlerle ayrıştırılamamaktadırlar [6,9]. Tekstil endüstrisi atıksularında KOİ/BOİ oranı genellikle 3-4 arasında değiştiğinden bu atıksular biyolojik olarak zor ayrışmaktadır [9]. KOİ'si yüksek bir atıksuyun aerobik reaktörde arıtılması çamur kabarması, aşırı çamur üretimi, havalandırma için yüksek enerji ihtiyacı gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca, aerobik arıtma azo boya maddelerinden kaynaklanan rengin gideriminde başarılı olamamaktadır [12].

Kimyasal ve fiziksel metodlar içeren koagülasyon-flokülasyon, Fenton prosesi ($H_2O_2 + Fe^{+2}$) gibi ileri oksidasyon ve elektrokimyasal metodlar renk gideriminde oldukça etkilidir [14-20]. Bu metodlar oldukça pahalıdır ve fazla miktarda çamur oluşumu gibi işletme problemleri meydana getirmektedir. Membran filtrasyon ve iyon değıştirme ekonomik ve kullanışlı değıldirler [21]. Renk giderim amacıyla uygulanan adsorpsiyon prosesi de aktif karbon gibi adsorbantların pahalı olması ve rejenerasyon gerekleri nedeniyle tercih edilmemektedir [6]. Ancak bazı çalışmalarda, renk gideriminde düşük maliyetli toprak, kül gibi adsorbantlar kullanılmıştır [22-25].

4. TEKSTİL ATIKSULARINDAN RENK GİDERİMİ İÇİN UYGULANAN ANAEROBİK ARITIM PROSESLERİ

4.1. Genel

Azo boyalı atıksuların biyolojik arıtımı yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Tekstil ve boya endüstrisinden kaynaklanan azo boyalarının biyolojik parçalanması için mikrobiyal toplulukların

etkili olduğu tespit edilmiştir [26-32]. Aynı zamanda, biyolojik arıtma ile bu atıksulardan KOİ'nin büyük bir kısmı da giderilmektedir [26].

Azo grubundaki boyar maddelerin bir kısmı anaerobik ortamda, insanlar üzerinde kanserojen etkisi bilinen aromatik aminlere dönüşmektedir [4,6,12,13]. Örneğin, bu gruptaki mordant orange anaerobik şartlar altında aromatik aminler oluşturmakta ve bunun az bir miktarı mineralize olmaktadır [29]. Oluşan bu aromatik aminler arıtma tesislerinde mikroorganizmalar üzerinde de toksik etki oluşturmaktadır [12]. Anaerobik koşullar altında oluşan ara ürünler daha ileri bir kademeye ayrışmamakta, ancak aerobik koşullar altında oluşan aromatik bileşikler hidroksil (OH) grubunun ayrılması yolu ile parçalanabilmektedir. Azo boyar maddeleri içeren atıksuların renklerinin giderilmesi amacıyla, önce azo köprüsünün parçalanmasını sağlayan anaerobik koşulların oluşturulması ve sonrasında ise anaerobik arıtma sonucu oluşan ve aromatik aminlerin ayrıştırılması için aerobik koşulların sağlanması gerekmektedir [12,26,27]. Bu nedenle, azo boyaların çoğu için ardışık anaerobik/aerobik arıtım prosesleri gerekmekte, böylece yalnız azo boyaların indirgenmesi değil, aynı zamanda onların parçalanma ürünlerinin mineralizasyonu da sağlanmış olmaktadır [11]. Ayrıca, anaerobik parçalanmanın ardından aerobik ünite ile daha iyi KOİ, toksik madde ve diğer kirleticilerin giderimi sağlanabilmektedir. Giriş suyundaki renk yoğunluğu çok değişmesine rağmen, anaerobik ünite bu dalgalanmayı tolere etmekte, nispeten daha kararlı davranmaktadır. Bu da ardışık sistemin uygulanabilirliği açısından önemli bir avantajdır [26]. Birçok araştırmacı, tekstil endüstrisi atıksularının anaerobik/aerobik sistemlerle arıtılmasında, renk, KOİ ve aromatik amin gideriminin tatmin edici seviyelerde olduğunu bildirmişlerdir [8,12,13,26,33].

Boyar maddelerin biyolojik parçalanması amacıyla, aerobik/anaerobik bakteri türleri ile beyaz çürükçül küfler kullanılmakta olup, *Phanerachyta cryosporium*, *Coriolus versicolor* gibi beyaz çürükçül küflerle yüksek renk giderim verimleri elde edilebilmektedir. Ancak, aerobik sistemlerde renk giderimi boyar maddenin bakteri üzerine adsorpsiyonu yolu ile gerçekteştiğinden etkili bir yöntem olmamaktadır. Ayrıca, özel besin ihtiyaçları, çevre şartlarına karşı hassas olmaları ve düşük pH değerlerinde (pH=4,5) renk giderimi yapmalarından dolayı arıtma tesislerinde uygulanabilirliği zor olmaktadır [6,26]. Ancak, anaerobik şartlar altında boyaların renk giderimi çok iyi verimlerle sağlanabilmektedir [6,27]. Azo indirgenmesi elektokimyasal bir reaksiyondur ve azo boyarmaddeler mikroorganizmalar tarafından elektron taşıma zincirindeki son elektron alıcı olarak kullanılmaktadır. Bu olay sırasında elektron taşıma zincirindeki elektron taşıyıcılar karbon kaynağına bağlı olarak yeniden oluşarak azo halkalarını indirger ve boyar madde çekirdeğini kırarlar. Bu olayın oksijen tarafından inhibe edildiği de belirlenmiştir [12].

Anerobik azo boya indirgenmesinde, işlemi sınırlayıcı basamak elektron alışverişidir. Proseste azo boyalar elektron alıcı olarak görev almaktadır. Redoks mediatörleri ilave edilerek elektron transferi hızlandırılabilen ve düşük hidrolik bekleme süresinde (HBS) biyolojik olarak yüksek renk giderimi sağlanabilmektedir. Flavin bileşikleri (flavin adenin dinükleotid (FAD), flavin mononükleotid (FMN) ve anthraquinon bileşikleri (AQS, AQDS)) bu amaçla etkili bir şekilde kullanılabilirlerdir [34]. Redoks mediatörlerinin kullanımı renk giderim verimini 8 kata kadar artırmaktadır [11].

Farklı boyar maddelerin renk giderimini sağlayacak anaerobik bakteriler izole edilerek yapılan anaerobik renk gideriminde diğer bir problem de, oksijene maruz kalan anaerobik parçalanma ürünlerinin tekrar renklendirme yapmasıdır. Bunun nedeni de, renk giderimini azaltan biyolojik parçalanma ürünleri aromatik aminlerin stabil olmayan karakterleridir. Anaerobik sistemin aerobik sisteme göre avantajı ise oksijen gereksinimi olmaması, düşük çamur formasyonu ve metan üretimidir [13].

4.2. Daha Önce Yapılan Bazı Çalışma Sonuçları

Işık ve Sponza (2003), Türkiye'de tekstil endüstrisinde kullanılan iki azo boyanın (Congo Red (CR) ve Direkt Black 38 (DB38)) parçalanması için iki fakültatif mikroorganizmayı (*Escherichia*

coli ve *Pseudomonas sp.*) kullanarak anaerobik ve aerobik şartlarda çalışılmıştır. Mikroorganizmaları 5 gün boyunca 100 mg/l boya ve 1000 mg glikoz-KOİ/l içeren numune inkübe etmişlerdir. CR ve DB38 boyalarından meydana gelen renklerin, *E-coli* kullanılan anaerobik şartlarda, sırasıyla %98 ve %72 ve *Pseudomonas sp.* kullanılan anaerobik şartlarda ise sırasıyla %100 ve %83 verimle giderildiğini tespit etmişlerdir. Ancak, aerobik inkübasyon sonucunda renk giderimi olmadığı gösterilmiştir [27].

Chen ve diğerleri(1999), *proteus mirabilis* kullanarak 100 mg/l boya konsantrasyonunda 20 saat içinde (Red RBN) kırmızı azo boyanın %95 civarında indirgendini bulmuşlardır [35].

Sani ve Banerjee (1999), *Kurthia sp.* kullanarak, magenta, crystal violet ve malachite green boyaalarında %92-96 arasında renk giderimi elde etmişlerdir. Ayrıca, çalışmada KOİ için yüksek oranlarda giderim verimi (%56-85) gözlenmiştir [36].

Çetin ve Dönmez (2005) yaptıkları çalışmada, tekstil boya atıksularından izole edilerek melasda büyütülmüş karışık kültürlerle kesikli bir anaerobik sistemde tekstil atıksularından yüksek renk giderimi için optimum şartları belirlemişlerdir. Renk giderimi için optimum pH değeri bütün boya numuneleri için 8 olarak tespit edilmiştir. 24 saatlik inkübasyon süresi baz alınarak yapılan uygulamada, karışık kültürlerin en yüksek renk giderme oranı Reaktif Red RB için %94.9, Reaktif Black B için %91, Remazol Blue için %63.6 olarak bulunmuştur. 12 saat inkübasyon süresi ve 35°C'de Reaktif Red RB için renk giderimi %82-98 civarında elde edilmiştir. Çalışma ile anaerobik şartlar altında karışık kültürlerin atıksulardan reaktif boya gideriminde etkili olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur [37].

Karışık anaerobik bakteri topluluklarının kesikli denemelerde iki azo tekstil boyasının (mono azo boya ve diazo boya) renk giderimi üzerine etkileri laboratuvar ölçekli havasız çamur yataklı reaktörde (HÇYR) araştırılmış ve başlangıç karbon kaynağı olarak asetat kullanıldığında 24 saat HBS'de her iki boya için de %88'den daha yüksek giderim verimi elde edildiği tespit edilmiştir [38].

Kapdan ve Öztekin (2003), fakültatif anaerobik bakterileri kesikli beslemeli reaktörde 1-5 mg/l aşu konsantrasyonu ile kullanarak, Reaktif Orange 16 boyasının rengini oda sıcaklığında (19 °C) ve nötr pH'da %90 verimle gidermişlerdir. 50-300 ml/saat aralığında farklı debilerin, 50-600 mg/l arasında boya konsantrasyonlarının test edildiği çalışmada, 350 mg/l boya konsantrasyonu ve 200 ml/saat besleme debisinde en yüksek verim elde edilmiştir [13].

Işık (2004), pilot ölçekli HÇYR'de renk ve KOİ giderimi üzerine tuzluluk konsantrasyonunun etkisini araştırdığı çalışmada, tuz konsantrasyonunun artmasının metan ve KOİ giderim verimini etkilediğini ancak, renk gideriminde olumsuz bir etki oluşturmadığını belirlemiştir. Çalışmada 20 saat HBS kullanılmış, tuzluluk konsantrasyonu artırıldığında KOİ giderim verimi %80'den %18'e düşerken renk giderimi %100 olarak gözlenmiştir [7].

Talarposhti ve diğerleri (2001), mezofilik HÇYR'e 1000 mg/l boya verilmesi halinde %90 giderim verimi elde ederken, girişteki boya konsantrasyonunun artırılmasının verimi düşürdüğünü ve bu olumsuzluğun HBS'nin artırılması ile giderildiğini tespit etmişlerdir [1].

Santos ve diğerleri (2005), HÇYR kullanarak farklı HBS'lerinde sentetik hazırlanmış tekstil endüstrisi atıksuyunu arıtmışlar ve HBS'nin 100 saatten 6 saate inmesi halinde KOİ giderim verimi %80'den %59'a düşerken, renk gideriminin %90'dan %96'ya yükseldiğini tespit etmişlerdir [39].

Manu ve Chaudhari (2002), 24-28 °C sıcaklık ve 10 günlük HBS kullanarak 100 mg/l Orange II ve Reaktif Black 3HN'nin anaerobik olarak %99 üzerinde bir verimle giderildiğini tespit etmişlerdir. KOİ giderimi ise boyasız atıksuyun beslenmesi halinde %95 iken, Orange II'li atıksuda %92 ve Reaktif Black 3HN'li atıksuda %94 civarında olmuştur. 400 mg/l'ye kadar boya konsantrasyonlarında metanojenik aktivite etkilenmezken, bu konsantrasyonun üzerinde inhibisyon meydana gelebileceği belirtilmiştir [6].

Şen ve Demirel (2003), yatak malzemesi olarak ponza taşı kullanılan akışkan yataklı anaerobik reaktörde pamuklu tekstil atıksuyunun artırılabilirliğini incelemişler ve giriş atıksuyuna

2 g/l kadar C kaynağı verilmesinin renk giderme verimini artırdığını tespit etmişlerdir. 24 saatlik HBS ve 3 kg KOİ/m³-gün'lük organik yükleme ile %82 KOİ, %94 BOİ ve %59 renk giderim verimi elde edilen çalışmada 2 g/l'nin üzerindeki C kaynağı ilavesinin renk giderimine herhangi bir katkısının olmadığı görülmüştür [5].

Sponza ve diğerleri (2000), indigo boyar maddesi kullanan tekstil endüstrisi atıksuyundan anaerobik ve granül çamur kültürlerinde %100 renk giderimini sağlamışlar, ancak 20 gün gibi düşük çamur yaşlarında KOİ gideriminin 50 günlük çamur yaşlarına göre daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmada yüksek çamur yaşlarında %70 KOİ gideriminin sağlandığı rapor edilmiştir [9].

Yapılan çeşitli çalışmalarda, anaerobik kolon reaktör, HÇYR reaktör ve anaerobik ardışık kesikli reaktör kullanarak etkili renk gideriminin sağlandığı tespit edilmiş ve anaerobik üniteden sonra aerobik ünite ile KOİ ve toksik maddelerin gideriminin sağlandığı vurgulanmıştır [1, 40, 41].

Kapdan ve Alparslan (2004), mevcut bir aerobik tesis ile anaerobik-aerobik ardışık reaktör sisteminin renk giderimini mukayese etmişler ve anaerobik-aerobik ardışık sistem ile renk gideriminde %60'lık bir iyileşme sağlandığını tesbit etmişlerdir. Çalışmada mevcut sistemin hidrolik bekleme süresi 36 saat iken ardışık sistemin hidrolik bekleme süresinin 10 saat olduğu ifade edilerek, aynı performansın elde edilmesinde ardışık sistemin daha avantajlı olduğu vurgulanmıştır [26].

Işık ve Sponza (2004), sentetik olarak hazırlanmış pamuklu tekstil atıksuyunu HÇYR/aerobik tam karışimli reaktör (TKR) düzeninde ardışık reaktör sistemi kullanarak toplam %92 KOİ giderimi ve tam renk giderimi ile artmışlardır. Çalışmada, anaerobik reaktör 2,8 günlük bir hidrolik bekleme süresine sahip olup %67 KOİ giderimi sağlarken, aerobik reaktörde 10 günlük bekleme süresinde %77 KOİ giderimi sağlanmıştır. Ayrıca, anaerobik adımda meydana gelen aromatik aminler, aerobik kademede %50 civarında giderilmiştir [12].

Panswad ve Luangdilok (2000), tekstil atıksularından 4 farklı boyar maddenin (bisazo vinilsülfolil, anthraquinon vinilsülfolil, anthraquinon monoklorotriazenil ve oksazin) giderimi için anaerobik/aerobik AKR (ardışık kesikli reaktör) sistemini kullanmışlar ve 1000 mg KOİ/l karbon kaynağı ile 20 mg/l boyar madde konsantrasyonunu ilk üç boya için ortalama %64 civarında gidermişlerdir. Oksazin boyasının renginin güvenli bir şekilde tespit edilemediği çalışmada boya gideriminde anaerobik fazın etkili olduğu ifade edilmiştir [33].

Kapdan ve diğerleri (2003), 1000-8000 mg KOİ/l ve 50-400 mg/l arasında boyar madde konsantrasyonu içeren tekstil endüstrisi atıksuyunun, 12-72 saat HRT'ye sahip ardışık anaerobik-aerobik sistem ile oda sıcaklığında (19-22 °C) fakültatif mikroorganizmalar kullanarak arıtılabilirliğini araştırmışlar ve en yüksek verimi 18 saat HRT'de 3000 mg/l başlangıç KOİ konsantrasyonu ve 100 mg/l boyar madde konsantrasyonu ile elde etmişlerdir. Bu durumda, anaerobik reaktörde %85 renk giderimi elde edilirken, aerobik şartlar altında renk giderimi %15 gibi önemsiz değerlerde bulunmuş ve buna karşılık aerobik aşamada %90 KOİ giderim verimi elde edilmiştir [8].

5. SONUÇ

Tekstil atıksularının aerobik yöntemlerle arıtılması; aşırı çamur üretimi, havalandırma için enerji ihtiyacı ve renk gideriminde yeteri kadar başarılı olamaması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, yüksek KOİ'ye sahip tekstil endüstrisi atıksularından boyar madde gideriminde anaerobik şartlar daha etkin rol oynamaktadır. İzole edilmiş mikroorganizmalarla renk gideriminde daha olumlu sonuçlar elde etmek mümkündür. Çizelge 1'de tekstil boyar maddelerinin gideriminde farklı anaerobik proseslerin performansları verilmiş olup, elde edilen verimlerin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Ancak, anaerobik koşullarda oluşan boyaların parçalanma ürünleri (aromatik aminler) tam olarak mineralize olamamakta ve canlılar için toksik etki meydana getirmektedir. Anaerobik reaktörün ardından atıksuların aerobik proseslerden

Color Removal from Textile Wastewater with Anaerobic ...

geçirilmesi, anaerobik şartlar altında meydana gelen bu aromatik aminlerin zararsız hale gelmesini sağlamaktadır. Aerobik prosesten önce anaerobik bir reaktör kullanımı, renk gideriminde %90'dan daha fazla verim elde edilmesi, enerji üretimi için metan eldesi, daha az çamur oluşumu gibi avantajlara da sahip olmaktadır. Ayrıca, anaerobik arıtma aerobik arıtmadan önce bir ön arıtım yapılmasını sağlayarak daha yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmesini sağlamaktadır.

Çizelge 1. Tekstil boyar maddelerinin gideriminde farklı anaerobik proseslerin performansı

Boya	Boya Tipi	Reaktör Tipi	Boya Kons.mg/l	HBS	Renk Giderimi	Kaynak
Congo Red Direct Black 38	Azo	Kesikli (Esherichia coli)	100	5 gün	%98 %72	[27]
Congo Red Direct Black 38	Azo	Kesikli (Pseudomonas sp.)	100	5 gün	%100 %83	[27]
Red RBN	Azo	Kesikli (Proteus mirabilis)	100	20 saat	%95	[35]
Acide Orange 7 Direct Red 254	Monoazo Diazo	HÇYR	60	24 saat	%92	[38]
Reaktif Red RB Reaktif Black B Remazol Blue	Reaktif	Kesikli	953.2 864.9 1031.3	24 saat	%94.9 %91 %63.6	[37]
Reaktif Orange 16	Reaktif	Kesikli	350	6 saat	%80-98	[13]
Reaktif Black 5 Direct Red 28 Direct Black 38 Direct Brown 2 Direct Yellow 12	Azo	HÇYR	250	20 saat	~%100	[7]
Basic Yellow 28 Basic Yellow 21 Basic Red 18.1 Basic Violet Red 16 Basic Red 46 Basic Blue 16 Basic Blue 41	Azo	HÇYR	1000	5 gün	%90	[1]
Orange II Reaktif Black 3HN	Reaktif	Kesikli	100	10 gün	%99	[6]
Reactive Red 195, Sumifix Supra Br Red 3BF	Monoazo	Anaerobik –Aerobik AKR	100	18 saat	%85	[8]
Bisazo vinilsülfonil, anthraquinon vinilsülfonil, anthraquinon monoklorotriazenil		Anaerobik –Aerobik AKR	20	18 saat	%63 %64 %66	[33]
Tekstil atıksuyu	İndigo	Kesikli	100	13 gün	~%100	[9]
Tekstil atıksuyu	Reaktif	Akışkan yataklı	20	24 saat	%59	[5]

KAYNAKLAR

- [1] Talarposhti A.M.,Donnelly T.,Anderson G.K., "Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor ", Wat. Res. Vol. 35, No. 2, 425-432, 2001.
- [2] EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: "Profile of the textile industry", EAA/310-R-97-009, September 1997.
- [3] Uzal N.,Yılmaz L.,Yetiş Ü., "İndigo boyama atıklarının ön arıtımı: Kimyasal çöktürme ve ön filtrasyon süreçlerinin karşılaştırması", 6. Ulusal Çevre Müh. Kongresi, Kasım 2005, 429-437.
- [4] Işık M., Sponza D.T., "Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorising simulated textile wastewater", Process Biochemistry, 40, 1189–1198, 2005.
- [5] Şen S.,Demirer G.N., "Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bedreactor", Water Research, 37 , 1868–1878, 2003.
- [6] Manu B.,Chaudhari S., "Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes", Bioresource Technology, 82, 225-231, 2002.
- [7] Işık M., "Efficiency of simulated textile wastewater decolorization process based on the methanogenic activity of upflow anaerobic sludge blanket reactor in salt inhibition condition", Enzyme and Microbial Technology, 35, 399–404, 2004.
- [8] Kapdan İ.K.,Tekol M.,Sengul F., "Decolorization of simulated textile wastewater in an anaerobic-aerobic sequential treatment system", Process Biochemistry, 38, 1031-1037, 2003.
- [9] Sponza D.,Işık M.,Atalay H., "İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi", DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Mühendislik Dergisi, Cilt: 2 Sayı: 3, 23-34 Ekim 2000.
- [10] Sarıoğlu M., Dean C., "Tekstil atıksularından renk giderimi için UASB (Yukarı akışlı çamur yatağı) reaktörünün kullanılması örneği", İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 3-5 Haziran 1998, 37-42.
- [11] Santos A.,Bisschops I.A.E.,Cervantes F.J.,et al., "Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30 °C) and thermophilic (55 °C) treatments for decolourisation of textile wastewaters", Chemosphere, 55, 1149–1157, 2004.
- [12] Işık M., Sponza D.T., "Simüle tekstil atıksuyunun anaerobik/aerobik arıtımı", Ekoloji Dergisi, 14, 53, 1-8, 2004.
- [13] Kapdan İ.K.,Oztekin R., "Decolorization of textile dyestuff Reactive Orange 16 in fed-batch reactor under anaerobic condition", Enzyme and Microbial Technology, 33, 231–235, 2003.
- [14] Selcuk H., "Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes", Dyes Pigments, 64, 217–222, 2005.
- [15] Kim T.H.,Park C.,Shin E.B.,et al., "Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride", Desalination, 161, 49–58, 2004.
- [16] Daneshvar N.,Sorkhabi H.A.,Tizpar A., "Decolorization of Orange II by electrocoagulation method", Separat. Purific. Technol.,31, 153–162, 2003.
- [17] Rathi A.,Rajor H.K.,Sharma R.K., "Photodegradation of Direct Yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe⁺²", J. Hazard. Mater., 102, 231–241,2003.

- [18] Bali U.,Atalkaya E.C.,Sengul F., "Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study", *J. Hazard. Mater.*, 114, 159–166, 2004.
- [19] Tan BT.,Teng TT.,Omar AK., "Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride. ", *Water Res.*, 34, 597–601, 2000.
- [20] Chu W.,Ma C."Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics", *Water Res.*, 34, 3153–3160, 2000.
- [21] Tan L,Sudan RG., "Removing color from a groundwater source", *J Am Water Works Assoc.*, 84, 79–87, 1992.
- [22] Kapdan K.I.,Kargi F., "Simultaneous biodegradation and adsorption of textile dyestuff in an activated sludge unit", *Process Biochem.*, 37, 973–981, 2002.
- [23] Ketelsen H.,Windel M.S., "Adsorption of brilliant blue FCF by soils", *Geoderma*, 90, 31–145, 1999.
- [24] Al-Degs Y.,Kharaisheh MAM.,Allen SJ.,et.al., "Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent", *Water Res.*, 34, 927–935, 2000.
- [25] Nicolet L.,Rott V., "Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants", *Water Sci Technol.*, 40, 191–198, 1999.
- [26] Kapdan İ.K.,Alparslan S."Tekstil endüstrisi atıksularından anaerobik-aerobik arıdırık reaktör sisteminde KOI ve renk giderimi", *ÇEVRE 2004 I. Ulusal Çevre Kongresi Cumhuriyet Üniversitesi*, Ekim 2004, 217-223.
- [27] Işık M., Sponza D.T., "Effect of oxygen on decolorization of azo dyes by *Escherichia coli* and *Pseudomonas sp.* and fate of aromatic amines", *Process Biochemistry*, 38, 1183-1192, 2003.
- [28] Chung KT.,Stevens SE., "Degradation of Azo Dyes by Environmental Microorganisms Helminths", *Environ Toxicol Chem.*, 12, 2121-2132, 1993.
- [29] Razo-Flores E.,Luijten M.,Donlon BA.,et.al., "Biodegradation of selected azo dye under methanogenic conditions", *Water Sci Technol.*, 36 (6/7), 65-72, 1997.
- [30] Zissi U.,Lyberatos G.,"Azo dye biodegradation under anoxic conditions", *Water Sci Technol.*, 34 (5/6), 495-500, 1996.
- [31] Hu TL., "Kinetic of azo reductase and assessment of toxicity of metabolic products from azo dyes by *Pseudomonas luteola*", *Water Sci Technol.*, 43(2) 261-269, 2001.
- [32] Sponza D.T.,Işık M., "Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process", *Enzyme Microb Technol.*, 31(2) 102-110, 2002.
- [33] Panswad T.,Luangdilok W., "Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions", *Wat. Res.*, 34, 17, 4177- 4184, 2000.
- [34] Cervantes F.J.,Van der Zee F.P.,Lettinga G., et.al., "Enhanced decolourisation of Acid Orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators", *Water Sci. Technol.*, 44, 123–128, 2001.
- [35] Chen KC.,Huang WT.,Wu JY.,Houng JY., "Microbial decolorization of azo dyes by *Proteus mirabilis*", *J Ind Microbiol Biotechnol.*, 23(1), 686-690, 1999.
- [36] Sani RK.,Banerjee UC., "Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia sp.* ", *Enzyme Microb Technol.*, 24, 433-437, 1999.
- [37] Çetin D. ve Donmez G., "Decolorization of reactive dyes by mixed cultures isolated from textile effluent under anaerobic conditions", *Enzyme and Microbial Technology*, 2005.
- [38] Br'as R.,Ferra M.I.A.,Gomes A.,et. al., "Monoazo and diazo dye decolourisation studies in a methanogenic UASB reactor", *Journal of Biotechnology*, 115, 57–66, 2005.

- [39] Santos AB.,Bisschops I.A.E.,Cervantes F. J., et.al., "The transformation and toxicity of anthraquinone dyes during thermophilic (55 °C) and mesophilic (30 °C) anaerobic treatments", *Journal of Biotechnology*, 115, 345–353, 2005.
- [40] Van der Zee FP.,Lettinga G.,Field JA., "Azo dye decolorization by anaerobic granular sludge", *Chemosphere*, 44, 1169-1176, 2001.
- [41] Lourenço ND.,Novais JM.,Pinheiro HM., "Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor", *J.Biotechnol.*, 89, 163-174, 2001.