

**T.C.**  
**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANO BOYUTTAKİ DEMİR (II-III) OKSİT  
KATALİZÖRLÜĞÜNDE ATIK AKTİF ÇAMURUN  
DEZENTEGRASYONU**

**Tezi Hazırlayan**  
**Damla URAT**

**Tez Danışmanı**  
**Prof. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**AĞUSTOS 2021**  
**NEVŞEHİR**



**T.C.**  
**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANO BOYUTTAKİ DEMİR (II-III) OKSİT  
KATALİZÖRLÜĞÜNDE ATIK AKTİF ÇAMURUN  
DEZENTEGRASYONU**

**Tezi Hazırlayan**  
**Damla URAT**

**Tez Danışmanı**  
**Doc. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**AĞUSTOS 2021**  
**NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA danışmanlığında Damla URAT tarafından hazırlanan " **Nano Boyuttaki Demir (II-III) Oksit Katalizörlüğünde Atık Aktif Çamurun Dezentegrasyonu** " başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

.../.../20..

## JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Şahlan ÖZTÜRK

Üye : Prof. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA

Üye : Doç. Dr. Oğuzhan GÖK

## ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun.....tarih ve..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.../.../20..

Prof. Dr. Şahlan ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Damla URAT

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince tüm bilgilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda desteğini benden esirgemeyen ve tezimde büyük emeği olan, aynı zamanda kişilik olarak da bana çok şey katan Sayın Hocam Prof.Dr. Serkan ŞAHİNKAYA'ya,

Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi BAP birimine ABAP20F32 numaralı projeye desteklerinden dolayı teşekkür ederiz,

Maddi ve manevi olarak her zaman desteklerini hissettiren değerli AİLEME, teşekkür ederim.



# NANO BOYUTTAKİ DEMİR (II-III) OKSİT KATALİZÖRLÜĞÜNDE ATIK AKTİF ÇAMURUN DEZENTEGRASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Damla URAT

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2021

## ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında çamur dezentegrasyonunda basit ve etkili bir kimyasal oksidasyon metodu olan ve nano boyuttaki demir (II, III) oksit kullanılarak Modifiye Fenton prosesi ile atık aktif çamurun parçalanması incelenmiştir. Çalışmada Fenton prosesinin temel işletme parametreleri olan reaksiyon ortamının optimizasyon çalışmaları yapılmış ve pH = 3, katalist demir  $[Fe^{2,3+}] = 8$  g/kg TS ve hidrojen peroksit  $[H_2O_2] = 80$  g/kg TS optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada zamana bağlı olarak optimize edilmiş bu şartlarda, çözülmüş fazdaki protein ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonlarının yükselişi de araştırılmıştır. Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre çKOİ artışının sıfırıncı derece kinetik modeline ve çözülmüş protein artışının ise birinci derece kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, nano boyuttaki demir (II, III) oksit dozunu demir kaynağı olarak Fenton prosesinde atık aktif çamurun parçalanması için kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *Atık aktif çamur; çamur parçalama; demir (II, III) oksit; Fenton prosesi.*

**Tez Danışman:** Prof. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA

**Sayfa Adeti:** 69

# **DISINTEGRATION OF WASTE ACTIVE SLUDGE USING NANO SIZED IRON (II-III) OXIDE CATALYST**

**(M. Sc. Thesis)**

**Damla URAT**

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**August 2021**

## **ABSTRAT**

Within the scope of this thesis, the disintegration of waste activated sludge by the modified Fenton process, which is a simple and effective chemical oxidation method in sludge disintegration and using nano-sized iron (II, III) oxide, was investigated. In the study, optimization studies of the reaction medium, which are the basic operating parameters of the Fenton process, were carried out and optimum conditions were determined as pH = 3, catalyst iron  $[Fe^{2,3+}] = 8$  g/kg TS and hydrogen peroxide  $[H_2O_2] = 80$  g/kg TS. In this study, the rise of protein and chemical oxygen demand (COD) concentrations in the dissolved phase was also investigated under these time-optimized conditions. According to the results of the study, it was determined that the increase in soluble COD fits the zero-order kinetic model and the increase in dissolved protein fits the first-order kinetic model. As a result, it was determined that nano-sized iron (II, III) oxide dose can be used as an iron source for the degradation of waste activated sludge in the Fenton process.

**Keywords: Waste activated sludge; sludge disintegration; iron (II, III) oxide; Fenton process**

**Thesis Supervisor: Prof. Dr.Serkan ŞAHİNKAYA**

**Page Number: 69**



## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	İ
ABSTRAT .....	İİ
TABLolar LİSTESİ .....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	VII
BÖLÜM 1	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Arıtma Çamuru .....	3
2.2. Çamur Arıtma Yöntemleri .....	4
2.2.1. Çamur stabilizasyonu .....	4
2.2.2. Anaerobik Çürütme .....	6
2.2.3. Aerobik Çürütme .....	8
2.2.4. Çamur Minimizasyonu .....	9
2.2.4.1. Arıtma Çamurlarının Kaynağında Minimizasyonu .....	10
2.2.4.2. Çamur Minimizasyon Tekniklerinin Dayandığı Metotlar .....	11
2.2.4.3. Çamur Minimizasyonunda Kullanılan Teknolojiler .....	12
2.2.5. Çamur Dezentegrasyonu .....	14
2.2.5.1. Flok Yapısının Bozulması Ve Hücre Dezentegrasyonu .....	15
2.2.5.2. Çözünmüş Maddelerin Ve Küçük Partiküllerin Salınımı .....	17
2.2.5.3. Biyokimyasal Reaksiyonlar .....	18
2.2.5.4. Atık Çamur Dezentegrasyon Yöntemleri .....	18
2.2.5.4.1. Mekanik Dezentegrasyon .....	18
2.2.5.4.2. Fiziksel Dezentegrasyon .....	20
2.2.5.4.3. Biyolojik Dezentegrasyon .....	25

2.2.5.4.4. Kimyasal Dezentegrasyon .....	25
2.2.6.Fenteon Prosesi.....	28
2.2.6.1. Fenton Sisteminin Avantajları .....	30
2.2.6.2. Fenton Prosesi Etkileyen Faktörler.....	30
2.2.6.3. Fenton Prosesin Çeşitleri .....	32
2.2.6.3.1. Foto-Fenton Proses .....	32
2.2.6.3.2. Elektro-Fenton Proses.....	33
2.2.6.3.3. Fenton Benzeri Proses .....	34
2.3. Araştırmanın Amacı Ve Kapsamı.....	36
<b>BÖLÜM 3</b>	
<b>MATERYAL VE YÖNTEMLER .....</b>	<b>37</b>
3.1. Atık Aktif Çamur (AAÇ).....	37
3.2. Deneysel Kurgu .....	38
3.3. Analitik Metodlar .....	38
<b>BÖLÜM 4</b>	
<b>BULGULAR .....</b>	<b>40</b>
4.1. Başlangıç pH'ının Çamur Parçalama Üzerine Etkisi.....	40
4.2. Demir Konsantrasyonunun Etkisi.....	44
4.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Çamur Parçalanma Üzerine Etkisi .....	47
4.4. Kinetik Çalışma .....	49
<b>BÖLÜM 5</b>	
<b>TARTIŞMA SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>52</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>54</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>69</b>

## TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3. 1. Atık Aktif Çamurun Karakterizasyonu.....	37
Tablo 4. 1. Kinetik Modellerin Sonuçları.....	50



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1. Geçiş metal iyonları ile aktifleştirilmiş çamur dezentegrasyon .....	16
Şekil 4. 1. pH'ın çamur parçalamaya etkisi.....	43
Şekil 4. 2. pH'ın çamurun fiziksel özelliklerine etkisi.....	43
Şekil 4. 3. Demir dozunun çamur parçalamaya etkisi.....	45
Şekil 4. 4. Demir dozunun çamurun fiziksel özelliklerine etkisi.....	46
Şekil 4. 5. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozunun çamur parçalamaya etkisi.....	48
Şekil 4. 6. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozunun çamurun fiziksel özelliklerine etkisi.....	49
Şekil 4. 7. Zamana bağlı olarak çKOİ ve protein konsantrasyonlarındaki artışlar.....	50
Şekil 4. 8. KOİ ve proteinin 1. Derece kinetik grafiği.....	51

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAÇ	: Atık Aktif Çamur
AKM	: Askıda Katı Madde ( mg/l)
ATT	: Atıksu Arıtma Tesisi
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı (mg/l)
çKOİ	: Çözülmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/l)
DD	: Dezentegrasyon Derecesi (%)
KES	: Kapiler Emme Süresi
KM	: Katı Madde
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/l)
MW	: Mikrodalga
NTU	: Nefelometrik Bulanıklık Birimi
PD	: Parçalanma Derecesi
TKM	: Toplam Katı Madde ( %)
TKOİ	: Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/l)
TOK	: Toplam Organik Karbon (mg/l)
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde ( mg/l)
UKM	: Uçucu Katı Madde (%)
US	: Ultrasonik
UV	: Ultraviyole

## 1.BÖLÜM

### GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve sanayileşme ile beraber nüfusta yaşanan artış ve hızlı kentleşme, tüm dünyada olduğu gibi insan faaliyetlerinin çevre üzerindeki baskısını ülkemizde de hızla artırmaktadır [1]. Bu gerçekleşen süreç ile birlikte üretimin ve pazarlama faaliyetlerinin çoğalması, doğal kaynakların çok daha fazla kullanımına olanak sağlamıştır. Doğal kaynakların kullanımını kaçınılmaz hale getirilmesi, tüketim eğiliminin sürekli artmasıyla birlikte oluşan atıkların hem zararlı içerikte olmalarıyla hem de miktarları nedeniyle çevre ve insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmıştır. Doğal çevrenin korunması çevre bilincinin gelişmesi ile birlikte önem kazanmıştır. Çevre bilincinin gelişmesi çevre koruma politikalarının dünyadaki tüm ülkelerin öncelikleri arasında zamanla artarak ön sıralara yerleşmektedir. Bununla birlikte atık miktarının azaltılması, atıkların çevre ile uyumlu hale getirilerek bilinçli bir şekilde uzaklaştırılmasını vurgulayan atık yönetimi de çevre koruma politikaları arasında ağırlıklı bir yer tutmaktadır. Bu nedenden dolayı çevresel ve yasal zorunluluklar [2] çamurun arıtımı ve uzaklaştırılmasını zorunlu kılmaktadır.

Arıtma işlemleri sonucunda oluşan çamurun biyolojik arıtma sistemlerinde arıtılması ve bertaraf edilmesi yaklaşık olarak toplam atıksu arıtma maliyetinin yarısını oluşturmaktadır [3]. Çamur arıtımı, inşaat-ekipman ilk yatırım maliyetinin %60'nı ve işletme maliyetinin de %40'nı oluşturduğu için; az ve stabil çamur çıkaran tesisler kurmak; çamur arıtımının ilk yatırım ve işletme maliyetlerini düşürecektir. Atık yönetimi konusunda arıtma çamurlarının da ele alınması ve etkin bir çamur minimizasyonuna yer verilmesi çamur arıtım ve bertaraf maliyetlerinin azaltılması açısından son derece önem taşımaktadır.

Çamur minimizasyonunun amacı, çamurun katı kütlelerinde bir azalma meydana getirmektir. Çamur minimizasyon yöntemleri ile arıtma sonucunda meydana gelen çamur miktarı azalmakta ve çamur oluşumu baştan engellenmektedir. Böylece çamur toplam kütlelerinde azalma sağlanmaktadır. Çamur miktarının kaynağında minimize edilmesi sonucunda taşıma maliyetleri azalmakta ve bertaraf işlemleri kolaylaşmaktadır. Dezentegrasyon yöntemleri, çamur minimizasyonu açısından alternatif sağlayan önemli bir yöntem olarak görülmektedir. Yüksek miktarlarda üretilen çamurun atıksu arıtma

tesislerinde sorun yaratmaya başlaması çamurun arıtılmasının alternatif çözümlerinin de maliyeti artırmasından dolayı dezentegrasyon metotları ön arıtım yöntemi olarak çamur minimizasyonu ve dolayısıyla ekonomik açıdan önem kazanmıştır.

Dezentegrasyon prosesi, mekanik, kimyasal, fiziksel, termal ve biyolojik proseslerin uygulaması ile gerçekleştirilir. Daha iyi sonuçlar elde etmek için bu metotların birleşimi uygulanmaktadır [4]. Çamura uygulanan gerilmeler sayesinde çamur flok yapısı bozulmakta, mikroorganizma hücre duvarları parçalanmakta ve hücre içeriğindeki organik çamur bileşenleri sıvı faza geçmektedir. Dezentegrasyon sonucunda, çamur katılarının organik madde içeriği en aza inmekte, dolayısıyla daha düşük miktarda ve daha stabil bir çamur eldesi mümkün olmaktadır. Arıtma çamurlarına anaerobik stabilizasyondan önce dezentegrasyon yöntemlerinin ön arıtım işlemleri olarak uygulanması sonucunda çamurun hidrolizinin hızlandırılması ile hem çamur miktarında azalma meydana gelmekte hem de anaerobik çürütücünün veriminin artırılması ile daha küçük hacimler kullanılmasına olanak sağlanmaktadır [5].

Son yıllarda atık çamur miktarının en aza indirilmesi ve daha fazla biyogaz üretiminin sağlanması amacıyla gerçekleştirilen farklı dezentegrasyon metodları üzerinde araştırmalar yapılmaktadır [6,7]. Bunlar mekanik, fiziksel, biyolojik ve kimyasal dezentegrasyon yöntemleridir.

Bir kimyasal dezentegrasyon yöntemi olan Fenton dezentegrasyonu; asidik şartlarda demir (II) tuzunun ( $Fe^{2+}$ ) katalizörlüğünde hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek, redoks reaksiyonları sonucunda bilinen en güçlü ikinci oksidant olan hidroksil radikalinin ( $OH^*$ ) üretilmesine dayanan ileri oksidasyon prosesidir [8]. Fenton dezentegrasyonunun tercih edilmesinin nedeni ise; karmaşık bir sistem olmaması, ekonomik oluşu ve reaksiyon zamanının kısa olmasıdır.

Çalışmanın amacı; çamur dezentegrasyonunda ucuz, basit ve etkili bir kimyasal oksidasyon metodu olan ve nano boyuttaki demir (II-III) oksit kullanılan modifiye Fenton prosesi ile atık çamur parçalama performansının incelenmesidir.

Çalışmanın kapsamı; literatürde nadiren çalışılmış olan bir alternatif çamur parçalama yöntemi geliştirilebilmek üzere ileri oksidasyon proseslerinden, işletilmesi basit ve etkili olan Fenton prosesiyle çamur dezentegrasyonunu sağlamaktır.

## 2. BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER

Ülkemizde evsel ve endüstriyel atıksuların biyolojik ve kimyasal yöntemlerle arıtımı henüz % 10'lar düzeyinde olmakla birlikte yıllık arıtma çamuru oluşumu 2,38 milyon ton düzeyine ulaşmış bulunmaktadır [9]. Önümüzdeki 10 yılda gerek uluslararası zorlamalar gerekse çevre bilincindeki artışa bağlı olarak, arıtılan atıksu oranının % 50 düzeyine yükseleceği ve bunun sonucu olarak yıllık toplam arıtma çamuru miktarının 12 milyon ton civarında olacağı beklenmektedir [9]. Bu durum çamur arıtımında hızlı, verimli, düşük maliyetli ve atığı az olan proseslerin geliştirilmesi ve yaygın kullanımının önemini gittikçe artırmaktadır.

#### 2.1. Arıtma Çamuru

Arıtma çamuru evsel ve/veya endüstriyel kullanımdan sonra meydana gelen atıksuların arıtımı sonucu ortaya çıkan sıvı ya da yarı katılaşmış ve ağırlığının %2,5-12 oranında katı madde içeren atıklardır. Atıksuların arıtımı sonucunda oluşan çamur; ön çökeltim, biyolojik ve kimyasal çamurlar olarak üç sınıfta toplanabilir [10]. Atıksulardaki koloidal ve çözünmüş formlarda bulunan çökelemeyen maddeleri çökebiyen biyolojik yumaklara dönüşme işlemine aktif atık çamur prosesi, çökeltiyerek sistemden ayrılan biyolojik yumaklara ise “aktif çamur” denir [11].

Arıtma çamurları, su ve atıksu arıtma tesislerinin işletilmesi sırasında kaçınılmaz olarak ortaya çıkan atık ürünlerdir. Atıksu arıtma tesislerinde atık çamurlar, ön çökeltim çamuru ve atık aktif çamur olmak üzere iki grupta incelenmektedirler. Ön çökeltim çamurunun Toplam Katı Madde (TKM) ve Uçucu Katı Madde (UKM) içerikleri sırasıyla % 2 – 8 ve % 60 – 80 aralığındadır. Protein içeriği ise toplam katı maddenin % 1,5 – 4'ü kadardır. Aktif çamurun TKM ve UKM içerikleri sırasıyla % 0,83 – 1,16 ve % 59 – 80, protein içeriği ise % 3,4 – 4 aralığındadır [10].

Çevresel açıdan büyük problem oluşturan atık çamur, aktif çamur prosesi sonucu oluşmakta ve arıtma tesislerine ekonomik açıdan büyük sorun teşkil etmektedir. Öyleki bir arıtma tesisinin toplam maliyetinin hemen hemen yarısı, ortaya çıkan bu çamurun arıtım ve bertarafına harcanmaktadır [12]. İşgenç ve Kınay, [9] atıksu arıtma



tesislerinde ortaya çıkan çamur miktarının sulardaki kirlilik düzeyi, kullanılan aktif atık çamur prosesi ve uygulanan susuzlaştırma yöntemine göre değişiklik gösterdiğini, genel olarak elde edilen çamur miktarının 1 ton arıtma çamuru/1000 m<sup>3</sup> atıksu düzeyinde olduğunu belirtmiştir.

## **2.2. Çamur Arıtma Yöntemleri**

Çamuru arıtmanın temel amacı, su içeriğini azaltarak çamurun hacmini azaltmak, içindeki patojenleri yok etmek ve çamuru stabilize etmektir. Genellikle % 90'ın üzerinde bir orana sahip olan çamurun aşırı nem içeriği, çamur hacmini ve bertaraf masrafını büyük ölçüde arttırmaktadır. Çamur dehidrasyonu, sonraki çamur arıtma ve bertaraf maliyetini azaltmak için en etkili yöntemlerden biridir. Örneğin 300.000 eşdeğer nüfusa (IE) hizmet veren bir atıksu arıtma tesisi (ATT) için sabit, değişken ve yakma maliyetlerinde yıllık 950.000 € tasarruf sağlanması beklenebilir [13]. Dolayısıyla çamur şartlandırma, susuzlaştırma taşıma, bertaraf ve kullanım maliyetlerini mümkün olduğunca en aza indirmek için çok önemlidir [14] .

Çamur arıtımında genellikle kademeli olarak yoğunlaştırma, stabilizasyon, şartlandırma, susuzlaştırma ve uzaklaştırma gibi işlemler kullanılmaktadır. Atıksu arıtımıyla elde edilen çamurdaki su içeriğinin yoğunlaştırılması sonraki işlemlerdeki maliyeti azaltmaktadır [15]. Organik katı madde içeriği tam olarak azaltılmadan düzenli depolama alanlarına gelen çamur büyük sorun teşkil ettiğinden, nihai uzaklaştırma işlemi öncesi anaerobik stabilizasyon yöntemine tabi tutulması önerilmektedir. Anaerobik stabilizasyon, çamur stabilizasyonunda %60'lık organik madde azaltımı sağlayan ve sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemin verimliliğini (işlem hızını) artırabilmek için hidroliz aşamasını hızlandıran dezentegrasyon işlemi, ön arıtma sırasında kullanılmaktadır. Bu yolla oluşan çamur miktarı kısıtlanırken, biyogaz miktarı ve prosesin verimliliği de önemli ölçüde artmaktadır [16, 17, 18, 19].

### **2.2.1. Çamur stabilizasyonu**

Çamurdaki zararlı organizmaların giderilmesi koku oluşumunun engellenmesi ve organik madde içeriğinin azaltılması için uygulanan proseslere çamur stabilizasyonu denir [20]. Atıksu arıtımında açığa çıkan arıtma çamurlarının direkt olarak uzaklaştırılması mümkün değildir.

Organik madde ve patojen mikroorganizma konsantrasyonunu azaltan dikkat çekici

proseslerden biri olan stabilizasyon işleminin nihai bertaraf öncesinde uygulanmaktadır. Bu işlemlerin arasında en yaygın olan ise aerobik ve anaerobik çürütme, alkali stabilizasyon ve kompostlaştırma gibi prosesleri olan biyolojik stabilizasyondur [20, 21]. Anaerobik stabilizasyon çalışmaları ön arıtma prosesleri ile ilgilidir. Küçük çamur yaşlarına sahip olan atık çamurlarda çürütme performanslarını artırmak için anaerobik stabilizasyon prosesleri ile ultrases ve oksidasyon yöntemlerinin birlikte kullanıldığı ön arıtma işlemleri de mevcuttur ve en ideal ön arıtma işleminin saptanması için bir takım araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

Örneğin Gavala ve arkadaşları [22] 70°C'de ön arıtma prosesinin etkisini araştırdıkları çalışmalarında, ön çöktürme ve biyolojik arıtma çamurları üzerindeki mezofilik ve termofilik anaerobik stabilizasyon prosesleri arasındaki farkları incelemişlerdir. Evsel atıksu arıtma tesisinden alınan ön çökeltme ve biyolojik atık çamuru karışımını 37-55°C işletilen kesikli reaktörde 20 günlük bekletme süresi boyunca KOİ gideriminin ve metan üretiminin aynı olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Buna ek olarak ön çökeltme çamurlarına uygulanan termofilik çürütme sonucunda elde edilen metan potansiyeli ve üretiminde pozitif artış gözlemişlerdir. Fakat biyolojik arıtma çamurlarına uygulanan ön arıtmanın termofilik ve mezofilik çürütmeye üretilen metan düzeyini olumsuz etkilediğini saptamışlardır. Araştırmada elde edilen bulgular ışığında uygulanan ön arıtma süresi ve sıcaklığının etkisinin çamurun çökeltme ve biyolojik veya her ikisinin karışım oranına bağlı olduğu söylenebilir.

Bir başka çalışmada Nickel ve Neiss [23] anaerobik atık çamurların stabilizasyonunda tam ölçekli ultrases sistemi kullanımını ön arıtma amacıyla incelemişler ve düşük frekanslı ultrasesin sürtünme kuvvetleri aracılığıyla hidroliz aşamasını hızlandırılabilirliğini saptamışlardır. Bu durum evsel çamurların anaerobik çürümesindeki metan üretimini arttırılarak stabilizasyonun geliştirmektedir. Farklı bekleme sürelerinin dezintegrasyona olan etkisinin incelendiği bu çalışma sonucunda UKM gideriminin en kısa bekletme süresinde gerçekleştiği ve ultrases ön arıtmayla anaerobik ayrışmanın önemli şekilde iyileştirildiği belirlenmiştir.

Weemaes ve arkadaşları [24] biyolojik çamurların ön arıtma sürecindeki anaerobik çürümeye oksidasyon etkisini inceledikleri çalışmalarında, ön çökeltme ve biyolojik çamuru ozonla oksitlendirerek kesikli reaktörde işlemişlerdir. Araştırmanın sonucunda

çamurun TOK içeriğinde %28' lik oranında bir azalma saptanırken ÇOK değerinde artış gözlenmiştir.

### **2.2.2. Anaerobik Çürütme**

Atıksu arıtma tesislerinde kullanılan en verimli ve en eski yöntemlerden birisi çamurun anaerobik olarak arıtılmasıdır. Anaerobik çürütme, çamurun stabilizasyonu için kullanılan ve çamur içerisinde bulunan organik ve inorganik maddelerin oksijensiz ortamda mineralize olarak (bozunarak) metan ve karbondioksite dönüştürülmesidir. Bu bozunma işlemi kompleks organik maddelerin hidrolizi, çözünmüş organiklerin düşük moleküler ağırlıklı organik asitlere dönüşümü ve organik asitlerin metan ve karbondioksite dönüştürülerek biyogaz oluşması olmak üzere 3 aşamada gerçekleştirilir [21, 25].

Bu ilginin artmasının temel amacı çamur stabilizasyonu sonucunda kolay susuzlaştırılabilen, çevre için bir sorun teşkil etmeyen biyokatı adı verilen bir maddeye dönüştürülmesi, aerobik arıtımda oluşan çamurdan daha az miktarda çamur oluşması ve bunun yaratmış olduğu çevre sorunları, oluşan çamurun yenilenebilir enerji kaynağına dönüştürülmesi sonucunda ekonomik kazanç sağlanabilmesidir. Özellikle içerisinde organik madde miktarı yüksek ve katı madde miktarı düşük yoğun atıksuların arıtılması maliyetli olduğundan anaerobik çürütme proseslerinin gelişmesine neden olmuştur [26, 27].

Ön çökeltim ve son çökeltimden gelen karışık atık aktif çamur örneklerine iki kademeli anaerobik çürütme işlemi uygulanan çalışmalarında Rubio-Loza ve Noyola [28] iki kademeli termofilik ve mezofilik koşulların etkisini test etmişlerdir. İlk kademede 2-3 günlük bekletme süreli termofilik koşullarda işletilen reaktörden alınan örnekler ile ikinci kademede 10 ve 13 günlük bekletme süreli mezofilik koşullarda işletilen bir reaktörden alınan örnekleri karşılaştırmışlardır. Çalışma sonuçlarına göre ilk kademedeki kısa bekleme süreli koşulların bile tek kademedeki klasik anaerobik çürütmeye göre patojen mikroorganizma gideriminde daha başarılı sonuçlar gözlemlendiğini belirlemişlerdir. Buna ek olarak A sınıfı biyokatı elde etmek için iki kademeli anaerobik çürütme işleminin kullanılabileceğini bu yolla göstermişlerdir.

Erden ve Filibeli [29] ise katı madde indirgenmesi ile metan üretimi açısından tek ve çift kademeli anaerobik çamur çürütme yöntemini karşılaştırmışlardır. Çalışma

sonuçlarına göre tek kademeli termofilik çürütme sonrasında katı madde gideriminin olmasına karşın ikinci kademedeki mezofilik koşullardaki çürütme sonrası metan üretimiyle beraber beraber daha fazla katı madde giderimi gerçekleşmiştir.

Dumas ve arkadaşları [30] çalışmalarında anaerobik klasik mezofilik çürütme yöntemi ve bununla birleştirilmiş yüksek sıcaklıkta işletilen aerobik sistemden elde edilen çamur çürütme farklarını incelemiştir. Buna göre işleme süresi 180 gün, bekleme süresi 44 gün olan çamura 65 °C'lik yüksek sıcaklık altında işletilen aerobik sistem ile elde edilen çamur çözünürlüğü artmış ve %30 oranında daha fazla KOİ giderimi gözlenmiştir.

Astals ve arkadaşları [31] yaptıkları çalışmada sırasıyla 15 ve 20 gün süresince termofilik ve mezofilik koşullarda işletilen anaerobik çürütücülerin verimliliğini karşılaştırmışlardır. Çalışma sonucunda mezofilik çürütücülerde susuzlaştırılabilirlik ve biyogaz üretimi açısından en yüksek verime sahip olmasına rağmen termofilik çürütücülerde indikatör gideriminin mikrobiyolojik açıdan daha verimli olduğu saptanmıştır.

Konuya ilişkin bir diğer çalışmada, uçucu yağ asidi üretimi, organik madde giderimi ve mikrobiyal aktivite üzerine biyoreaktörlerde iki aşamalı anaerobik membran organik yükleme miktarının etkisini inceleyen Wijekoon ve arkadaşları [32] artan organik yükleme miktarıyla hidrolitik ve metanojenik biyolojik aktivitenin arttığını belirlemiştir.

Genel anlamda çamurun stabilizasyonu için kullanılan anaerobik çürütmenin bilinen avantaj ve dezavantajları aşağıda sunulmuştur.

Anaerobik çürütmenin avantajları:

- Proses stabilitesinin sağlanması
- Biyokütle atığının bertaraf maliyetinin düşüklüğü
- Besi maddesi sağlama maliyetinin düşüklüğü
- İnşa alanı gereksiniminin azlığı
- Enerjinin korunması ile ekolojik ve ekonomik fayda sağlanması
- İşletme kontrolü gereksiniminin minimize edilmiş olması

- Oluşan gazın hava kirlenmesi açısından kontrol edilebilir olması
- Köpük probleminin olmaması
- Havasız şartlarda biyolojik olarak parçalanamayan maddelerin parçalanabilmesi
- Atıksudaki mevsimsel değişikliklerde arıtmanın stabilitesinin sağlanabilmesi [33].

Anaerobik çürümenin dezavantajları:

- Biyokütle gelişimi için uzun başlangıç evresinin gereksinimi
- Seyreltik atıksularda yeterli alkalitenin üretilmemesi
- Bazı durumlarda çıkış suyunda istenilen standart değerlerin sağlanamaması
- Seyreltik atıksuların arıtılması durumunda oluşan biyogaz miktarının az olması ve elde edilen enerjinin sistemi ısıtmaya yetmemesi
- Aşırı sülfatlı atıksularda koku probleminin olması
- Nitrifikasyonun mümkün olmaması
- Metanojenlerin toksit maddelere ve çevre şartlarına aşırı duyarlı olması
- Düşük sıcaklıklarda kinetik hızların daha da düşük olması
- Biyokütlenin maksimum aktivitesi için gerekli olan azot konsantrasyonunun daha fazla olması [33].

### 2.2.3. Aerobik Çürütme

Atıksu arıtma tesislerinden arıtım sonucunda oluşan çamur katı madde miktarının azaltılması, mikroorganizma, kirlenici ve diğer organik materyaller gibi flok oluşturan yapıların giderilmesini amaçlayan yeterli oksijen düzeyine sahip biyolojik stabilizasyon yöntemine aerobik çürütme denir. Bu yöntemde sıcaklık, bekletme ve karıştırma süresi ve ortam pH'ı gibi faktörler denetim altında tutulmalıdır. Aerobik çürütme yoluyla %35-50 oranında uçucu katı madde (UKM) giderilebilirken oksitlenemeyen %20-25'lik kısım biyolojik olarak ayrışmayan organik bileşikler olarak kalmaktadır. Bunlar kendi reaksiyonlarını gerçekleştirmede ihtiyaç duydukları enerjiyi protoplazmalarını tüketerek sağlayamayan organik bileşiklerdir [21].

Çevreye verilen zararın en aza indirilmesi, aerobik çürütücünün dezavantajlarını minimum seviyeye indirip daha yüksek bir stabilizasyon seviyesine ulaştırmak amacıyla klasik çürütme işlemi yerine birtakım modifikasyonlar da kullanılmaktadır. Biyolojik stabilizasyon yöntemi olan ve Jewell tarafından isimlendirilen Ototermal Termofilik Aerobik Çürütme İşlemi (ATAD) bunlar arasından önemli örneklerden biridir [6, 34].

Tchobanoglous ve arkadaları [21] aerobik çürütmenin avantaj ve dezavantajlarını şu şekilde açıklamışlardır:

Aerobik çürütmenin temel avantajları;

- İşletme kolaylığı,
- Düşük yatırım maliyeti
- Çürütme son ürününün ekonomik değeri olan, kokusuz, humus benzeri, biyolojik olarak kararlı bir malzeme olmasıdır

Aerobik çürütücünün dezavantajları;

- Enerji geri kazanımı yoktur.
- Bu proses sürekli havalandırma gerektirdiği için enerji masraflarından dolayı daha maliyetli olabilir.
- Çürümüş çamurun susuzlaştırma karakteri daha zayıf olabilir.
- Proses sıcaklık, yer, tank geometrisi, giriş çamurundaki katı madde miktarı, karıştırma/havalandırma ekipmanlarının kalitesi ve tank yapı malzemesinin türü gibi çeşitli parametrelerden büyük oranla etkilenir.

#### **2.2.4.Çamur minimizasyonu**

Atıksu arıtma tesislerinin inşaatlarının (AAT) hızlı artışı sonucunda biyolojik çamur üretimi sürekli olarak artmakta ve üretilen çamurların yönetimi küresel olarak büyük bir sorun haline gelmektedir [35,36]. Örneğin, 2010 yılında Pekin'in yıllık çamur arıtma maliyeti inşaat için 24,2 milyon USD, işletme ve bakım için ise 12,3 milyon dolar olması çamurun arıtılması ve bertarafı, AAT'lerin işletme maliyetlerinin yaklaşık %60'ını oluşturmaktadır. Ayrıca atık çamurların hacminin azaltılması maliyetlerin indirgenmesinin yanı sıra depolamayla ilgili giderek katı hale getirilen yönetmeliklere

uyuma gerekçesiyle de giderek önemini artıran bir sorundur [37]. Artan atıksu arıtma ihtiyacının sonucunda oluşan çamurun arıtımı için susuzlaştırma, yakma, tarımsal faaliyetlerde kullanma, düzenli depolama gibi farklı çözümler üretilmiştir. Fakat çamur minimizasyonu yöntemlerinden depolama çözümü çamur yönetiminde giderek dezavantaj oluşturan bir çözüm yolu gibi görülmektedir. Bu nedenle çamur minimizasyonu günümüz koşullarında çıkan çamur hacminin azaltılmasında daha etkili ve rantabil bir yöntemdir.

Çamurun katı kütlesinde meydana gelebilecek olan azalma atık minimizasyonu olarak ifade edilmektedir. Yapılan arıtma işlemleri sonucunda çamuru üretip daha sonra arıtmaktansa, çamuru biyolojik arıtma sistemlerinde arıtmak ve bertaraf etmek toplam atıksu arıtma maliyetinin yarısını oluşturmakta ve çamur üretimini azaltmak için en ideal çözüm yolu olarak görülmektedir [38]. Bu çerçevede incelendiğinde atıksu arıtımı sonrasında oluşan arıtma çamuru miktarının azaltılması amacıyla uygulanan ön işlemlere dezentegrasyon, çamur oluşumunu baştan engelleyerek toplam kütle ve hacimde belli oranda azalmayı sağlayan tekniklere de kaynaktan azaltma yöntemleri denilmektedir [39].

Arıtma çamurlarındaki katı maddelerin mekanik, kimyasal, termokimyasal, biyolojik ve oksidatif tekniklerle çözünmüş hale geçirilmesi dezentegrasyon yöntemleri ile sağlanmaktadır. Anaerobik stabilizasyondan önce kullanılan dezentegrasyonda, çamura uygulanan işlemler sayesinde mikroorganizma hücre duvarları parçalanmakta, çamurun mevcut flok yapısı bozulmakta ve hücre içerisindeki organik çamur bileşenleri sıvı faza geçmektedir. Bu süreç sonucunda ise organik madde içeriği aza inmekte, düşük miktarda stabil bir çamur elde edilmekte ve oluşan biyogaz miktarı yükselmektedir [17, 18, 19].

#### **2.2.4.1. Arıtma Çamurlarının Kaynağında Minimizasyonu**

Klasik aktif çamur prosesi, biyolojik atıksu arıtma tesislerindeki evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında en yaygın yöntemlerden biridir fakat çok fazla miktarda çamur üretmesi en büyük dezavantajdır [40]. Klasik aktif çamur prosesinden günlük 15-100 L/kg BOİ<sub>5</sub> miktarda fazla üretilen çamurun %95'inden fazlasının su içermekte olduğu Liu ve Tay [41] tarafından belirtilmiştir. Bu nedenle son yıllarda aktif çamur

prosesinde aşırı biyokütle üretimini azaltan bir dizi metodun incelendiği pekçok çalışma yapılmıştır [42].

Atıksu arıtma tesislerinde fazla miktardaki çamur üretiminin üretim prosesinde azaltılması; (a) ayrıştırma metabolizması, (b) hücre sindirimi ile gerçekleşen gizli büyüme ve (c) mikrofaunanın parçalanması olmak üzere 3 temel prensibe dayandırılmıştır [43]. Bu fazla miktardaki çamur sorununu çözmek için 3 önemli girişim söz konusudur;

- 1) Ozon, termal veya mekanik arıtma gibi kimyasal ya da fiziksel arıtımı kullanarak çamur dezentegrasyonu ve/veya mineralizasyon ile fazla çamurun ön arıtımı ve arıtılmış çamurun havalandırma tankına döndürülmesi
- 2) Metabolik ayrıştırıcılar kullanarak proses içinde çamur büyümesini sınırlamak
- 3) Aktif çamurun periyodik olarak ORP şartlarında ve besin olmayan şartlar altında anoksik bir bölgeye maruz bırakıldığı “oxic-settling-anaerobic aktif çamur prosesi” (OSA prosesi) ile aşırı çamur üretimini azaltmak [44].

#### **2.2.4.2. Çamur Minimizasyon Tekniklerinin Dayandığı Metotlar**

Çamur minimizasyonu, farklı özelliklerdeki atıksuların arıtılması amacıyla kullanılmakta ve organik kirleticileri karbondioksit, su ve biyokütleyle dönüştürmeyi amaçlamaktadır. Arıtılmış sudan ayrılan aşırı çamur kütlelerinin uzaklaştırılması arıtma tesisinin toplam işletme maliyetinin %25-65’ini oluşturduğu için [45]. Bu çamuru azaltmak için birtakım yöntemler geliştirilmiştir. Çamur yaşının kontrolüyle gerçekleştirilen çamur üretiminin minimizasyon metodu olan içsel metabolizma, nitrofenol, aminofenol gibi ayrıştırıcılar kullanılarak mikroorganizmaların substratı daha fazla tüketmesiyle [41], kriptik şartlar altında ortaya çıkan net biyokütle büyümesindeki azalma metodu olan liziz-kriptik büyüme [46,47] aktif çamur proseslerinde protozoa ve metazoa gibi daha yüksek yapıları organizmaların çamur üretimini azaltma amacıyla kullanıldığı metod olan bakteri parçalama, [48] ayrıştırma, yaşamsal fonksiyonları devam ettiren metabolizma ve bakteri parçalama mekanizması [47] çamur minimizasyon tekniklerinin dayandığı metotlar arasında sayılabilir.



### 2.2.4.3. Çamur Minimizasyonunda Kullanılan Teknolojiler

Atıksuyun biyolojik olarak arıtılmasında çamur minimizasyonu, çamurun nerede ve nasıl üretilmekte olduğuna göre farklı prosesler içerebilir. Arıtma tesisinde su, çamur veya nihai atık hattında çamur minimizasyonu bunlara örnek verilebilir. Bu proseslerden çamur hattında gerçekleştirilen anaerobik arıtım öncesindeki ön arıtma metodu olarak dezentegrasyon yöntemlerinin kullanılması yaygın biçimde tercih edilmektedir. Bu yöntemlerden kimyasal (ozon ve/veya klor), termokimyasal, mekanik ve enzimatik yöntemlerle [49, 50] aşırı çamur üretiminin azaltılması biyokütle parçalanması prensibine dayanmaktadır. Çamur minimizasyonu ile ilgili yöntemler kısaca aşağıda sunulmuştur.

**1. Ozonlama:** Aşırı çamur üretiminin azaltılmasında ve çamur çöktürülmesinde fayda sağlayan bir uygulamadır [12]. Son yıllarda anaerobik çamur çürütmesinden önce bir ön arıtım tekniği olarak katıların hidrolize etmek ve biyogaz üretimini artırmak için uygulanmaktadır. Bu uygulamada kullanılan ozon, mikroorganizmaların hücre duvarını yıkan, dezenfeksiyon ve arıtma için kullanılan bir kimyasal oksidant olarak işlem görür [51]. Ancak, seçici bir oksitleyici olmadığından farklı maddelerle reaksiyona girerek aktif çamurun oksidasyon verimini azaltan ozon, bu süreçte parçalanamayan organikler nedeniyle toksisite problemleri yaratmakta dozlama optimizasyonu seçimini zorlaştırmaktadır [12].

**2. Klorlama:** Yüksek maliyetli ozon kullanımının getirdiği dezavantajları azaltabilmek üzere Saby ve arkadaşları [52] tarafından önerilen klor kullanımı, ozon kullanımına göre daha yüksek miktar gerektirmesine karşın, aşırı çamur üretimini % 65 düzeyde azaltmaktadır. Ancak çamur özelliğindeki bozulma, trihalometan oluşumu ve aktif çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacında artış [53] nedenleriyle sahip olduğu dezavantajlı durumun, klasik çökeltme havuzları yerine membran uygulamasıyla giderilebileceği Liu, [12] tarafından gösterilmiştir.

**3. Membran biyoreaktörler (MBR):** Arıtım teknolojileri arasında önemli bir potansiyele sahip olan bu sistemler, konvansiyonel aktif çamur proseslerine kıyasla avantajlara sahiptir [54]. Biyolojik arıtım metodlarından biri olan aktif çamur prosesini, membran ayırma prosesiyle birleştiren sistemlerdir [55]. Reaktör, konvansiyonel bir aktif çamur prosesine benzer şekilde işletilmekte olup, bu arıtma

teknğinde son çöktürme tankına ve kum filtrasyonu gibi üçüncül arıtma işlemlerine gerek duyulmamaktadır. Arıtımı zor atıklarda uygulanması, düşük çamur üretimi, yüksek kalitede çıkış suyu dezenfeksiyonu, daha az kirlenmiş çamur miktarı ve reaktör için ihtiyaç duyulan alanın küçük olması gibi avantajları olan MBR'nin elektrik tüketimi ve membran ömründeki sınırlılıklar nedeniyle dezavantajları mevcuttur [56].

**4. Kimyasal ayrıştırıcılar:** aktif çamur miktarının azaltılması için bir takım kimyasal ayrıştırıcı dozlaması kullanıldığı için umut verici bir yöntem olarak düşünülebilir. Son yıllarda yapılan araştırmalar 2,4-dinitrofenol (dNP), paranitrofenol (pNP), pentaklorofenol (PCP) ve 3,3',4',5 tetraklorsalisilanid (TCS), karbonilsiyanit-p-trifluoromethoksifenilhidrazon, kresol, aminofenol gibi kimyasal ayrıştırıcıların çamur azaltımına etkisi üzerine odaklanmışlardır. Kimyasalların aşırı çamur üretiminin azaltılmasındaki verimini besi ortamı, çamur pH'ı, bakterilerin metabolik ayırıcılara olan duyarlılığı, mikroorganizmaların fizyolojik ve aktif olma durumu gibi birçok faktör etkilemektedir [12]. Bununla beraber bu ayrıştırıcıların etki ettiği mekanizma, çamur verimi ve proses şartları üzerindeki etkileşimi ile ilgili çok az şey bilinmekte ve sürekli dozlama ve doz değişmesi ile ilgili daha yeni araştırmaların yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Dolayısıyla kimyasal ayrıştırıcıların uygulamaları sınırlıdır ve çevresel etkileri uzun dönemde araştırılmalıdır [53].

**5. Oksik çöktürmeli anaerobik prosesi-OSA (Oxic-settling-anaerobic):** Aktif çamurun oksik ve anaerobik ortama maruz bırakılarak gerçekleştirilen klasik aktif çamur prosesinin modifiye edilmiş şeklidir. Bu aşamada geri devir çamur hattı üzerine anaerobik bir reaktör yerleştirilen OSA sistemi bir tam karışimli oksik tank, ardından bir çöktürme tankı ve OSA sisteminin geri devir çamuru üzerine yerleştirilmiş bir anaerobik tanktan sıralanmasıyla oluşturulmuştur [53]. Sistemde mikroorganizmalar için gerekli besin olan ATP dış kaynaklı organik substratın oksidasyonundan sağlanmaktadır. Süreç boyunca ortaya çıkan anaerobik şartlar ATP tükenmesine neden olduğu için enerji gereksinimi karşılanması katabolik metabolizmanın aktive edilmesine neden olur. Sonuç olarak maksimum enerji ayrımı, minimum çamur üretimi [41]. KOİ gideriminde ve çamurun çökebilme

kapasitesinde iyileşmeyi [50] beraberinde getirmektedir. OSA prosesi sonucundaki çamur azalmasının ana nedeni olarak anaerobik hidroliz-asidojenik faz ve içsel metabolizma olarak görülmektedir [53].

### **2.2.5.Çamur dezentegrasyonu**

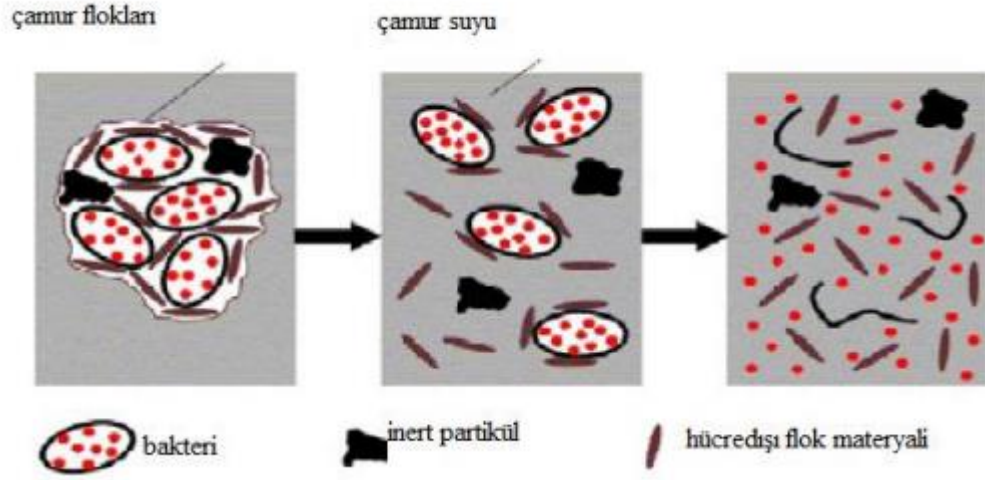
Fiziksel, kimyasal veya biyolojik kuvvetler uygulanarak yaratılan dış gerilmeler yoluyla arıtma çamuru yapısında oluşturulan deformasyondur ve çamurun pek çok özelliğini değiştirmektedir [5, 57]. Canlı bakteri hücrelerinden oluşan atık aktif çamurun çürümesi sürecindeki verimlilik üzerinde belirleyici olan hız sınırlayıcı hidroliz aşamasını ortadan kaldırmak ve stabilizasyon derecesini arttırmak amacıyla bir ön arıtma işlemi olarak geliştirilmiştir [58]. Kullanılan bu yöntemler ön arıtma niteliğinde olup çamur çürütme prosesinin ayrışma hızını ve ayrışma derecesini artırır. İşlem sırasında çamurdaki flok yapısı ve mikrobiyal hücre duvarları deformasyona uğratıldığından hücrede korunan maddeler sıvı faza geçerek çözünmekte ve partikül boyutunda dikkat çekici düşüşler gözlenmektedir [5, 59].

Dezentegrasyon, sıklıkla çamur çürütme işlemleriyle karıştırılıyor olmasına karşın daha ileri bir teknik olarak sadece organik maddelerin indirgenmesi işlemidir. İndirgenme işlemi partikül hacmindeki azalmaya bağlı olarak artan yüzey alanıyla birlikte çamur içindeki katıların daha kolay hidroliz olmasını yani sıvı faza geçmesini sağlamaktadır [5, 6, 57]. Kombinasyon formlarına dayanarak, çamurdaki sıvı; serbest su, interstisyel su, yüzey suyu ve iç su olarak dört parçaya ayrılabilir ve bunların üçü, bağlı su olarak tanımlanabilir. Bu durum çamur susuzlaştırma prosesini büyük ölçüde sınırlar [60]. Ayrıca, çamurdaki mikroorganizmalar tarafından salgılanan hücre dışı polimerik maddeler (EPS) olan polisakarit, protein ve benzerleri, yüksek su tutma kapasiteleri sebebiyle çamurun susuzlaştırma performansını olumsuz yönde etkiler [61]. Bu süreçte sıvı faza geçemeyen partiküller yoğun miktarda inorganik madde içerdiğinden, dezentegrasyon işleminden geçen çamurların susuzlaştırılması sonrasında daha yüksek katı madde içeriklerine neden olur [62]. Buna ek olarak dezentegrasyon işlemi sonrası arıtma çamurundaki sıvı içerik, organik bileşenleri de barındırmaktadır. Yağ asitleri, aminoasit ve nükleik asit gibi hücre içi çözülmüş organik bileşenleri içeren sıvı; karbon, azot, fosfor gibi bileşikler açısından oldukça zengindir. Biyolojik proseslerde kolaylıkla parçalanabilen bu karbon bileşikleri, denitrifikasyon veya ileri biyolojik fosfor giderimi

proseslerinde ihtiyaç duyulan karbon kaynağı olarak da kullanılabilir [5, 59]. Dezentegre edilen çamurların içeriğindeki organik maddelerin maksimum düzeyde parçalanması, anaerobik çürümedeki stabilizasyon derecesini arttırmakta, klasik anaerobik çürümeye kıyasla % 30 – 40 oranında çamur miktarını azaltabilmekte ve daha stabil hele gelen çamurun anaerobik çürüme uygulamasında biogaz üretimi artmaktadır [59, 63]. Farklı bir dezentegrasyon yöntemi olarak da oksidasyon prosesleri kullanıldığında ise katı fazda bulunan biyokatılar anaerobik çürüme sırasında kalıcı KOİ' nin oksitlenmesi sonucunda BOİ'ye dönüşümünde iyi bir besin kaynağı olarak kullanılmakta ve sonucunda anaerobik çürüme işleminde daha fazla biyogaz üretimi (enerji elde edilmesi) sağlanmaktadır [59]. Dezentegrasyon işleminin çamur üzerindeki değişiklikleri; flok yapısının bozulması ve parçalanması, çözülmüş maddelerin ve küçük partiküllerin salınımı ve biyokimyasal prosesler olmak üzere üç farklı gruba ayrılmaktadır [5].

#### **2.2.5.1. Flok yapısının bozulması ve hücre dezentegrasyonu**

Mikroorganizmaların parçalanması ve flok yapılarının bozulmasına neden olan dışsal kuvvet uygulaması dezentegrasyon işlemindeki yüksek ve düşük enerji girişlerine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Düşük enerji girişlerinde flok yapısında bozulma meydana gelirken hücre parçalanması olmamakta ve buna bağlı olarak partikül boyutu hızlı bir şekilde küçülmektedir. Bunun tersine yüksek enerji girişlerinde ise hücrelerin parçalanması meydana geldiği için dezentegrasyon derecesi yükselmektedir [5]. Flok yapısının bozulması ve hücre dezentegrasyonunun çamur karakteristikleri üzerine etkilerini; hidroliz, dezenfeksiyon, çökeltme, susuzlaşma ve flokülasyon özelliklerinin iyileşmesi olarak açıklamıştır. Araştırmacılara göre dezenfeksiyon işlemi aşağıdaki işlemlerin sağlanması ile mümkün olabilmektedir;



Şekil 2. 1. Geçiş metal iyonları ile aktifleştirilmiş çamur dezentegrasyonu [64].

- Dezenfeksiyon sağlanmak,
- Flok yapısını bozmak,
- Flokların partikül boyutu azaltarak yüzey alanını artırmak,
- Çamurdaki organik katı maddenin önemli miktarının sıvı faza geçirilmesini sağlamak
- Çürütücülerdeki köpük problemini giderilmek [5, 59].

Dezentegrasyon işlemleri sonucunda sırayla aşağıdaki durumlar meydana gelmektedir;

- Mikroorganizmaların hidrolizi daha kolay gerçekleşir,
- Flok yapılarının bozulması sonucunda çamurun çökeltme özellikleri iyileşir,
- Flokların partikül boyutu küçülür, bunun sonucunda da dezentegre olmuş çamur daha fazla flokülant tüketir,
- Çamurdaki katı partiküller yüksek oranda inorganik madde içerdiğinden susuzlaştırma işleminden sonra çamurun katı madde içeriği artar,
- Çamurun viskozitesi önemli ölçüde azalır [5].

Yoğun susuzlaştırma ve kaynak geri kazanımı sağlayan çamur dezentegrasyonun yararı genel olarak şunlardır:

- Floklardaki sert hücre duvarlarının, hücre dışı (extracellular) polimerik maddelerin (EPS) parçalanması ve geçiş suyunun serbest suya dönüşümünü [5].
- Biyolojik sıvılardan karbon, azot ve fosfor salınımını [65].
- Biyolojik oksijen ihtiyacının (BOİ) kimyasal oksijen ihtiyacına (KOİ) oranı, yani B/K'nın artışını [13].
- Denitrifikasyon için karbon kaynağının geri kazanımını [13] sağlar.

#### **2.2.5.2. Çözünmüş maddelerin ve küçük partiküllerin salınımı**

Dezenteğrasyon işlemi ile bozulan flok yapısı sonucunda hücreler daha küçük partiküllere ayrılmakta ve organik çamur bileşenleri sıvı faza geçmektedir. Küçük partiküller ve kolloidal bileşenler kendini çevreleyen suyun yoğunluğuna benzer nitelikte bir yoğunluğa sahip olduğu için sıvı fazdan ayrılamazlar. Biyolojik olarak kolay parçalanabilir bir yapıya sahip olan bu bileşenlerin daha kolay hidrolize olmasının sebebi, yüzey/ hacim oranının yüksek olmasıyla bağlantılıdır. Organik maddelerin hidrolizi sonucunda sıvı faza geçen çamurun üst suyundaki (süpernetant) organik bileşenlerin konsantrasyonları artar. Bu artış ile birlikte çamur süpernetantında ek bir organik madde yükü oluşturmaktadır. Atıksu arıtma sisteminde geri devir akımı, atık çamurun süpernetantının arıtma prosesine geri devrettirilmesi işlemidir. Dezenteğrasyona uğramış ve uğramamış çamurun geri devir akımının organik yükünün hesaplanmasında UAKM (Uçucu askıda katı madde), KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı), Kjeldahl-Azotu, PO<sub>4</sub>-P (fosfor) gibi parametreler kullanılmaktadır [5].

Ön çöktürme çamuru bakteri içermediğinden dolayı biyolojik parçalanabilirlikte çok fazla bir artış gözlenmezken dezenteğrasyon prosesi, atık çamurun biyolojik parçalanabilirliğini önemli ölçüde artırmaktadır [66]. Biyolojik proseslerde daha kolay ve hızlı bir şekilde ayrışmakta olan karbon bileşikleri, aerobik ve anaerobik çürütme işlemleri sırasında kısa sürede yüksek miktarda parçalanma sağlamaktadır. Karbonun kısıtlı olduğu denitrifikasyon proseslerinde veya biyolojik fosfor gideriminin yapıldığı atıksu arıtma işlemleri sırasında, dezenteğrasyon sonucu elde edilmiş kolay ayrışabilir karbon kaynağı kullanılabilir. Buna ek olarak ön arıtım amaçlı kullanılan dezenteğrasyon işlemindeki azot ve fosfor konsantrasyonlarının artışı sayesinde,

kullanılacak olan amonyak sıyırması, fosfor kristalizasyonu gibi yöntemlerle bu bileşenlerin geri kazanımı da mümkün olmaktadır [5].

### **2.2.5.3. Biyokimyasal reaksiyonlar**

Dezenteegrasyon prosesi sırasında ya da sonrasında meydana gelen bu reaksiyonlar çamurun parçalanabilirliği üzerinde olumsuz etkilere sahiptirler. Özellikle çamurda bulunan ve kolay ayrışabilen bileşiklerin oluşması ve salınması devam etmesine karşın, zor ayrışan bileşiklerin de oluşmasına sebep olmaktadır [67].

### **2.2.5.4. Atık Çamur Dezenteegrasyon Yöntemleri**

Son yıllarda atık çamur miktarının en aza indirilmesi ve daha fazla biyogaz üretiminin sağlanması amacıyla gerçekleştirilen farklı dezenteegrasyon metodları üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan dezenteegrasyon teknikleri; ısıt arıtım, mikrodalga, donma erime, ultrasonikasyon (ultrases) vb. metodları içeren *fiziksel*, basınçlı homojenizatör, bilyeli değirmen ve vurgulu elektrik alan uygulamalarını içeren *mekanik*, Fenton kullanımıyla ileri oksidasyon, ozonlama, asit, alkali (baz) vb. kullanımını içeren *kimyasal*, termal ve enzim kullanımıyla termokimyasal ön arıtma gibi *biyolojik* olmak üzere dört ana başlık altında toplamak mümkündür [6, 7, 68] Ek olarak ısıt ve kimyasal arıtma gibi metodların birlikte uygulanmasını içeren karışık teknikler de kullanılmaktadır [68].

#### **2.2.5.4.1. Mekanik dezenteegrasyon**

Mikrobiyal hücreleri içeren çamurun çürütülmesi sırasında hücre içinde bulunan organik maddelerin dışarı çıkmasını engelleyen fiziksel bariyer bulunmaktadır. Anaerobik çürütme prosesi öncesi çamurun mekanik olarak arıtılması hücre duvarlarının parçalanmasında kullanılan bir arıtma yöntemidir [35]. Dolayısıyla mekanik dezenteegrasyon çeşitli makinalar aracılığıyla sisteme basınç ya da enerji vererek katı maddelerin hücre duvarını parçalamasını sağlayan yöntemleri kapsamaktadır [25]. Mekanik dezenteegrasyonda kullanılan yöntemler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- **Karıştırıcı bilyeli değirmenler;** yaklaşık 1m<sup>3</sup> hacminde içerisi 0,2-0,3 mm çapında taş malzemelerden oluşan öğütücü bilyeyle dolu, düşey ya da yatay monte edilebilen silindirik veya konik bir değirmenden ve bu değirmen

içerisinde bulunan karıştırıcıdan oluşmaktadır [6]. Bu karıştırıcının görevi değirmenin içerisinde rotasyonu sağlamaktır. Uygulanan rotasyon sırasında bilyeler birbirine çarparken oluşan kayma ve basınç gerilmelerinin etkisiyle mikroorganizma dezentegrasyonu gerçekleşmektedir [69].

- **Yüksek basınçlı homojenizasyon ünitesi;** çok kademeli 300 m/s hızındaki bir yüksek basınç pompası ve bir homojenizasyon valfindan oluşur. Yüksek basınç pompası valf ile çamura güç uygulamakta ve çamur partikülleri içerisine kavitasyon baloncukları oluşturmaktadır. Bu baloncuklar çamur dezentegrasyonu için gerekli sıcaklık ve basınç artışına sebep olan koşulları yaratırlar. Bu proses ile mineralize çamur miktarının %23 oranında azaltılabileceği ve anaerobik çürüme işleminde oluşan metan gazı miktarının %30 oranında artırılabilceği deneysel olarak gösterilmiştir [6, 70].
- **Mekanik jet tekniği;** çözünmüş hava flotasyonu işlemine benzer bir şekilde çalışmakta ve bu yöntemde çamur 50x10<sup>5</sup> Pa (509858,1 kg/m<sup>2</sup>) ile basınçlandırılır, ardından basıncın ortadan kaldırılmasını sağlayan bir ağızdan 30–100 m/s hızla çıkarak bir plakaya çarpması sonucu parçalanmaktadır [6, 69].
- **Yüksek performanslı elektrik akımı tekniği;** bir elektro-hidrolik teknik olup, çamura 10 milisaniyeden daha küçük periyotlarda verilmekte olan elektrik akımı, megawatt aralığındadır ve katı ve sıvı ortamlarda şok dalgalar oluşturarak hücre dezentegrasyonunu gerçekleştirir [69].
- **Lysate santrifüj yoğunlaştırıcı;** hücre dezentegrasyonunun santrifüj eksenine dahil edilen lysate halkaları ile gerçekleştirildiği ve yoğun çamur deşarj noktasına bir dezentegrasyon ünitesi yerleştirilen yöntemdir. Bu uygulamayla çamurun öğütülmesi değil, hücre yapısının parçalanması sağlanmakta, daha az ilave enerji gereksinimi duyulmakta ve buna bağlı olarak oldukça düşük dezentegrasyon derecelerine ulaşılmaktadır [71]. Tam ölçekli bir lysate santrifüj yoğunlaştırıcı kullanarak yapılmış bir çalışmada dezentegrasyon düzeneği monte edilmiş olan santrifüj kullanımıyla özgül biyogaz üretiminin, büyük ölçekli bir arıtma tesisinde % 7,5 orta ölçekli bir arıtma tesisinde ise % 26 oranında arttığı ifade edilmiştir. Lysate santrifüj yoğunlaştırıcı kullanımıyla, gerekli enerji maliyeti, bertaraf maliyeti ve santrifüjün çalışma periyodu göz önünde



bulundurulduğunda 100.000 tasarım nüfusuna sahip bir arıtma tesisi için 40.000 Euro/yıl tasarruf sağlayabilmektedir [72].

#### 2.2.5.4.2. Fiziksel dezentegrasyon

Fiziksel dezentegrasyonda sisteme basınç veya enerji uygulanması sonucunda katı maddelerin gerilip deforme olarak hücre duvarlarında yıkım gerçekleşir. Fakat bu ön arıtmanın en önemli dezavantajı yüksek maliyeti ve proses kontrolünün zor olmasıdır [25]. Fiziksel dezentegrasyonda kullanılan yöntemler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- ***Işınlama***; mikrodalga (MW) ışınlaması, atık aktif çamurların anaerobik çürütülmesi için yeni bir ön arıtma metodudur. MW ışınlaması, elektromanyetik spektrumda 300 GHz – 300 MHz aralığına karşılık gelen 1 mm – 1 m dalga boyu aralığında gerçekleşmektedir. Eskicioğlu ve arkadaşları [73] tarafından MW'nin anaerobik çürütücünün verimi üzerine etkilerinin saptanması amacıyla yapılan çalışmada, 1250 W güçte, 2450 MHz frekansta, 96°C'de MW ışınlamasının kesikli mezofilik anaerobik çürütücüde, çözülmüş KOİ'yi artırdığı saptanmıştır. Prosesin %16 oranında fazla metan üretimine neden olduğu ancak termofilik anaerobik çürütücülerde metan üretimine önemli katkı sağlamadığı belirtilmiştir. Büyük bir arıtma tesisi için kurulacak MW reaktörünün büyüklüğü, ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksekliği, yüksek güç ihtiyacı ve süreç sırasındaki yüksek enerji sarfiyatı bu metodunun dezavantajları arasında sayılabilir. Ayrıca araştırmacılar mikrodalga ışınlamasıyla sağlanan ön arıtmada çamurun klasik ısı sensörleri veya ısı çiftleri ile sıcaklığının ölçümünün, manyetik alan ile girişime neden olduğuyla sıcaklık ölçümünü zorlaştırdığı ve hassaslığı azalttığını belirtmişlerdir.
- ***Donma ve Erime***; çok yüksek enerji tüketimi gerektiren aktif çamurun dondurulması ve eritilmesi, çamurdaki flok yapısı geri dönülmez şekilde kompakt hale getirilerek su miktarının azaltılması ve susuzlaştırmanın iyileştirilmesine imkân sağlayan dezentegrasyon işlemidir [7].
- ***Termal dezentegrasyon***; biyolojik ayrışmada hücre duvarını parçalayarak hücre içeriğinin kullanılabilir hale gelmesidir. Termofilik koşullar, (yüksek sıcaklık kullanımı) mezofilik sindirime göre daha yüksek biyogaz üretimi ve sindirilebilirlik içerir. Çamura, ön arıtma işleminde 90 ila 200°C arasında

uygulanan yüksek sıcaklıklar çürüme sürecinde biyokimyasal tepkime oranlarını artırdığı için çürümenin hidroliz oranını hızlanmaktadır. Sıcaklık artışı hücre duvarlarını ortadan kaldırmak için tasarlanır ve proteinleri biyolojik olarak parçalamak için uygun hale getirir [74]. Termal dezentegrasyon yöntemini etkileyen en önemli unsur sıcaklıktır [75, 76, 77] ve optimum sıcaklık aralığı yaklaşık olarak 170-200 °C arasındadır [13, 17, 75]. Su banyoları, basınçlı termal sistemler ya da mikrodalga ısıtıcılar bu amaçla kullanılmaktadır. Bu yöntem anaerobik stabilizasyonda biyogaz üretiminin artmasını, organik maddelerin çözünür hale gelmesini, patojen mikroorganizmaların azalmasını ve çamur özelliklerinin değişmesini sağlamaktadır [76, 78, 79, 80]. Farklı çalışmalarda termal dezentegrasyonun etkileri literatürde çokça irdelenmiştir.

Yaklaşık 175°C sıcaklıkta yürütülen ve anaerobik çürütücüyle sonlandırılan termal dezentegrasyon işlemi sonucundaki çamur üretimindeki azalma %50-70'le boyutunda gözlenebilmektedir [81, 82]. 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise biyolojik parçalanabilirlik düzeyinde tam tersine azalma gözlenir [83]. Bu nedenle termal dezentegrasyon çalışmaları en düşük 60-100°C [75, 84] sıcaklık aralığında, ortalama 100-175°C [76] ve en yüksek 175-225°C [85] sıcaklık aralığında yapılmıştır.

Termal dezentegrasyondaki enerji ihtiyacı anaerobik çürütücüdeki biyogaz üretimiyle sağlanabilmektedir [81]. Arıtma çamuruna 60 dakika boyunca 170 °C'deki ısı arıtma uygulaması, biyogaz oluşumunu %45-61 oranında artırırken [78, 86] 30 dakika boyunca uygulanması halinde biyogaz üretiminde %40-50 oranında artış olduğu belirtilmiştir [87, 88, 89]. Yine benzer bulgu Doğan ve arkadaşlarının [90] yapmış oldukları çalışmalarında saptanmıştır. Araştırmacılar mikrodalga ışınlarına maruz bırakılan arıtma çamurunda çözünmüş KOİ' nin ciddi düzeyde arttığını belirtmişler ve mikrodalga arıtımı geçirmiş arıtma çamurunun, anaerobik çürütme sonunda kontrol çamuruna göre su verme özelliklerinin iyileştiğini, toplam gaz ve metan gazı üretiminin arttığını belirtmişlerdir.

Çamur bileşenleri üzerine termal etkilerin incelendiği çalışmalarında Bougrier ve arkadaşları [88] ham çamur için %78 olan UAKM/AKM oranının termal yöntemle arıtılmış çamurda %66'ya düştüğünü bulmuşlardır. Yine çamur bileşenleri üzerine (proteinler, karbonhidratlar, lipidler) termal arıtımın etkisini inceledikleri çalışmalarında

Bougrier ve arkadaşları [91] 190 °C'de arıtılan çamurda lipit parçalanma verimliliğinin %67'den %84'e, karbonhidratlarda %5'den %82'ye ve proteinlerde ise %35'den %46'ya yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Aktif çamurdaki organik maddeler üzerine termal etkileri inceledikleri bir başka çalışmada Eskicioğlu ve arkadaşları [92] mikrodalga ve geleneksel ısıtmanın aktif çamur flok yapısındaki hücre içi ve dışı biopolimerlerden protein ve şekerin oluşan parçalanma üzerine olumlu etkiye sahip olduğunu saptamışlardır. Yine termal dezentegrasyonun çamurdaki partiküler maddelerin hidrolizinin arttığını buldukları çalışmalarında Li ve Noike [93] organik asitlerin gaz haline geçirilerek kolaylıkla metana dönüşebildiği organik madde üretmişlerdir. Bununla birlikte termal veya ultrasonik arıtmadan birinin kullanılarak stabilizasyon veriminin artırılmasını amaçlayan çalışmalarda dezentegrasyona prosesine girmiş çamurun anaerobik çürüme sonucu metana dönüşüm mekanizması ve kinetikleri tam olarak açıklanamadığı Nah ve arkadaşları [94] tarafından ifade edilmiştir. Termokimyasal ön arıtmanın en önemli dezavantajı, çamurun yüksek sıcaklıklarda ve pH'da gerçekleştirilmesi ve anaerobik çürütücüye çamuru vermeden önce bu şartların anaerobik mikroorganizmalar üzerine toksik etki yapmaması için pH ve sıcaklık dengelemesinin gerekliliğidir. Ayrıca bu proses için alkali şartlarda çözme prosesinin tüm dezavantajları da geçerli olmaktadır [95].

- **Ultrasonik parçalama (US);** önemi son yıllarda artmakta olan güçlü ses kullanımı, hücre içi maddelerin salınımını sağlamak üzere hücre parçalanmasını amaçlayan fiziksel bir prostestir ve ses ile desteklenen bir kimyasal oksidasyon yöntemidir. Ultrases ile ön arıtma yöntemi arıtma tesislerinde geri devir hattı ve atık çamur hattında uygulamaktadır. Bu metot sonucunda mikro boyutta oluşan türbülanslar ve jet akımları çamur floklarını dağıtmakta ve mikrobiyal hücrelerin membranlarını parçalayarak hücre sel bileşenlerin katı fazdan sıvı faza geçişini sağlamaktadır. Yüksek voltaj sağlayan bir jeneratör (20 ile 40 kHz aralığında), elektriksel gücü mekanik güce çevirerek piezoelektrik materyal olarak kullanılan seramik kristal ve sıvıya güç transfer eden bir probtan oluşmaktadır. Çözünebilir organik madde ve karbonhidratları açığa çıkarmak üzere uygulanan ultrasonik frekanslar, çamurun flok yapısını bozmakta, güç ve uygulama süresinin verimini doğrudan etkilemektedir. Ultrasonik arıtımı, radikallerin kullanıldığı kimyasal reaksiyonlar, piroliz, yanma ve kayma kuvvetlerinin

oluşturduğu bir bileşim olarak ifade etmek mümkündür. Düşük frekans uygulaması basınç dalgalarına benzer mekanik ve fiziksel bir etki yaratmakta, yüksek frekans uygulaması ise radikaller tarafından oksidasyonu sağlamaktadır [6]. Amaç ultrasonik dalgaların kavitasyon etkisiyle hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlamak olan US prosesinde önce mikrokabarcıklar oluşur, büyür ve sonra yok olur. Kabarcık içi sıcaklığın 2000°K'in üzerine çıktığı düşünülen yok olma aşamasında, reaktif serbest radikaller oluşur. Yapılmış olan çalışmalarda 500-600 kHz yüksek ultrases frekanslarında maksimum hidroksil radikallerinin üretimi ile en iyi sonuçların elde edildiği belirtilmiştir [96, 97,98].

Sisteme verilen enerji, ultrasonik frekansı ve giriş çamurunun pH düzeyi ve katı madde içeriği gibi özellikler US arıtma mekanizmasını etkileyen önemli faktörlerdir. Hücre dezentegrasyonu ile sisteme verilen enerji miktarı doğru orantılıdır [98]. Yani sisteme verilen enerji artırıldığında dezentegrasyon derecesi de artmaktadır. Zhang ve arkadaşları [99] yapmış oldukları çalışmada 30 dk süreyle 25 kHz frekansla ve 0,5 W/MI güçle uygulanan ultrasonik işlemin katı madde kütlesini %23,9 oranında azalttığını, çamur floklarını % 30,1 oranında dezentegre ettiğini ve çamurdaki canlı aktivitesini %95,5 oranında düşürdüğünü ifade etmişlerdir.

Tiehm ve arkadaşları [100] yapmış oldukları çalışmalarında çamura uygulanan 41, 207, 360 ve 1068 kHz frekanslarda, dezentegrasyon derecesini sırasıyla %13,9, %3,6, %3,1 ve %1 bulmuşlar ve bunun sonucunda 41 kHz den daha düşük frekanslarda çamur dezentegrasyon veriminin oldukça yüksek olduğu sonucuna varmışlardır. Bu durum düşük frekansta çamur numunesinin bulanıklığındaki büyük artış ve çamur partikül boyutundaki belirgin azalma ile gösterilmiştir. Çamur hücrelerinin parçalanması kavitasyon, güçlü hidro mekanik kayma kuvvetleri ve sonokimyasal reaksiyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Başka bir çalışmada Wang ve arkadaşları [63] ise benzer şekilde US çamur dezentegrasyonunda en yüksek verimin 20 kHz gibi düşük frekansta elde ettiklerini vurgulamıştır.

Güçlü hidromekanik kayma kuvvetleri ultrases dalgalarının çamura yayılmasından sonra meydana gelir. Sonokimyasal reaksiyonların en yüksek verimi 100 kHz'den daha yüksek frekanslarda gözlemlenir [97, 101]. Yüksek frekanslarda gözlemlenen çamur dezentegrasyon verimindeki azalma güçlü kayma kuvvetlerinin başlatılmasına izin

vermeyen daha küçük kavitasyon kabarcıklarına sebep olmaktadır [100]. Yüksek frekanslar radikallerle oksidasyonu desteklerken düşük frekanslar basınç dalgaları gibi fiziksel ve mekanik fenomeni destekler [102].

US sürelerinin etkisi de literatürde sıklıkla çalışılmış konulardan birisidir. Çünkü preselerde farklı düzeydeki enerji girişleri sonikasyon süresiyle orantılıdır. Uzun süreli US süreleri daha yüksek enerji girişi anlamına gelmekte ve sonucunda ise yüksek çKOİ salınımı gerçekleşmektedir. Tiehm ve arkadaşları [100] kısa sonikasyon etkisine maruz kalan aktif çamurda bakteri hücrelerinden ziyade sadece flokların parçalandığını belirtmiştir. Sonikasyon süreleri uzadığında ise hücre duvarları parçalandığı için çamur katıları dezentegre edilmekte ve çözülmüş organik bileşikler sıvı hale geçmektedir. Wang ve arkadaşları [63] %3 katı içeriğe sahip çamura yönelik, 20 kHz frekansta ve 0,768 W/ml ultrases yoğunluğundaki farklı sonikasyon sürelerinin çKOİ salınımı üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmalarında; 5 dk. Sonikasyonu 15 dk.'ya çıkartıldığında çKOİ salınımının 2,581'den 7,509 mg/L'ye çıktığını gözlemlemişlerdir. Bunun yanısıra dezentegrasyon 20 dk ve daha uzun sürdürüldüğünde çKOİ salınımında önemli ölçüde yavaşlama saptamışlar ve son çKOİ konsantrasyonu 8,912 mg/L düzeyinde saptamışlardır [63,103]. Buradan hareketle verili düzeyde enerji tüketimlerinde, kısa arıtma sürelerinde yüksek US kullanımı çKOİ düzeyinde artış, uzun arıtma süresinde düşük US kullanıldığında ise daha düşük gözlenmektedir [104]. Benzer sonuçlar Zhang ve arkadaşları [105] ve Huan ve arkadaşları [106] tarafından da ifade edilmiş, düşük yoğunluktaki uzun uygulama sürelerinin, yüksek yoğunluktaki kısa uygulama sürelerinden daha etkili olduğunu saptanmıştır.

US çamur dezentegrasyonunda bir diğer önemli değişken çamurda gözlenen sıcaklık artışıdır. Tiehm ve arkadaşları [107] çalışmalarında, uygulanan 64 sn'lik arıtım süresi boyunca çamurun sıcaklığının 15°C'den 45°C'ye çıktığını Chu ve arkadaşları [108] ise 120 saniyelik sonikasyon süresince ortaya çıkan anlamlı sıcaklık artışlarının sonikasyon süresi ve yoğunluğuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Benzer bulgu Xu ve arkadaşları [109] tarafından da saptanmış ve kimyasalların parçalanmasında, yüksek frekanslı US düşük frekanstan daha avantajlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Benabdallah El-Hadj ve arkadaşları [110] ise çamurun ön arıtımında kullanılan ultrasesin KOİ giderim ve biyogaz üretim verimliliğini önemli ölçüde artırdığını saptamışlardır.

Görüldüğü gibi son yıllarda yaygın olarak incelenmiş olan bu metodun en önemli dezavantajı elbette ki, yoğun enerji kullanımınıdır. Çamur çözünürlüğünün artırılmasında başarılı olmasına rağmen, anaerobik çürütücülerde metan artışı ile sistemin kullandığı enerjiyi karşılamak bazen mümkün olamamaktadır. Bu nedenle son yıllarda, US çamur parçalama metodu termal ve alkali çamur parçalama metotları ile birlikte uygulanarak, süreç verimi geliştirilmeye çalışılmaktadır.

#### **2.2.5.4.3. Biyolojik Dezentegrasyon**

Biyolojik çamur dezentegrasyon yönteminde enzimler ya kendiliğinden üretilir ya da dışarıdan sisteme enzim ilavesi yapıldığından bu yöntem enzim aktivitesine dayanan bir ön arıtma prosesidir. Biyolojik çamur dezentegrasyon yöntemi mekanik dezentegrasyonla birlikte kullanılabilir ve bu dezentegrasyona ek bir hidroliz yaratmaktadır. Bunun nedeni ise enzimlerin hücre içi sıvısında da bulunmasıdır. Biyolojik dezentegrasyon, konusunda henüz yeterli bir araştırma yapılmamış olmasına rağmen oldukça etkin bir yöntemdir. Fakat kullanılan enzimlerin maliyeti çok yüksektir [67]. Biyolojik dezentegrasyonda kullanılan yöntemler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

#### **2.2.5.4.4. Kimyasal Dezentegrasyon**

Aktif çamurda bulunan alifatik asit, polisakaritler ve amino asitler gibi daha küçük yapıları çözünür bileşiklerin oluşumunda, kompleks yapıların ise hidrolizinde ve ayrışmasında, kimyasal yöntemler kullanılarak gerçekleştirilen işlemlerdir [74]. Kimyasal dezentegrasyon, ozon arıtımı, alkali çamur dezentegrasyonu ve Fenton prosesi olarak üç farklı şekilde uygulanabilir.

- **Asidik-Bazik Çamur Dezentegrasyonu:** Asidik ön arıtma, en az kullanılan bir kimyasal ön arıtım metodudur. Bu ön arıtım metodu pH değeri, çamurun ayrıştırılma derecesi ve susuzlaştırılabilir özellikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır [111]. Bazik ortam şartları, hidrolizin gelişmesine, yağ, hidrokarbon ve proteinlerin parçalanıp alifatik asitler, polisakaritler ve aminoasitler gibi daha küçük ve çözünebilir maddelere dönüşümüne uygun ortam sağlamaktadır [112]. Yapılan çalışmalarda bazik ön arıtma sistemlerinin kullanıldığı ve bu sistemlerde kirece göre NaOH'ın daha yüksek bir çözünürlük verimine sahip olduğu belirlenmiştir [113]. Atık çamura uygulanan NaOH konsantrasyonu ve çamurun askıda katı madde (AKM) yüzdesindeki artış,

çamurda çözünebilir KOİ değerinde yükselmeye sebep olmaktadır [114]. Çamurun dezentegrasyon derecesinde çözünebilir KOİ artışı bir belirteçtir. NaOH kullanılarak gerçekleştirilen atık çamurun çürütülmesi işleminde, başlangıç hidroliz hızlarının yüksek olduğu, fakat ikinci hidroliz seviyesinde katı madde içeriğindeki KOİ'nin hidrolizinde NaOH'ın çok etkili olmadığı tespit edilmiştir [115, 116, 117]. Ray ve arkadaşları [118] çalışmalarında, ön arıtım yapılmış atık aktif çamur örneklerini, farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak ve farklı alıkonma süreleriyle işletilen tek kademeli yüksek hızlı anaerobik çürütücüde 35 °C sıcaklıkta bazik ortamda arıtım uygulamışlar ve ön arıtma işleminin NaOH ile bazik ortamda arıtımı yapılmayan çamura kıyasla organik madde indirgenmesinin ortalama %25- 35, gaz üretiminin ise %29-112 oranında artırdığını belirtmişlerdir [6].

- **Termo-kimyasal dezentegrasyon işlemi;** Termal ve termokimyasal ön arıtma 50–225 °C arasında ve asidik, nötral ve bazik şartlarda yapılmış çalışmalar mevcuttur [75, 95, 119] ve optimum sıcaklık 170–200 °C arasındadır [75]. Hidrolizinin 50–90 °C sıcaklıkta ve bazik şartlarda (pH 8–11) gerçekleştirilmesini amaçlan çalışmalarında Vlyssides ve Karlis [95], atık çamur çözünürlüğün pH 11'düzeyinde ve 90 °C'de hidrolizi sonucunda en yüksek düzeye ulaştığını belirtmişlerdir. Bu şartlarda ön arıtmanın uygulanmadığı klasik anaerobik çürütücülere kıyasla % 46 daha fazla uçucu katı madde giderimi sağlanmış ve giderilen kg UKM için 0,28 L metan üretilmiştir. Anaerobik stabilizasyon öncesi termal ön arıtım uygulanan başka bir çalışmada katı madde (AKM) çözünürlüğünün 115-150°C'de yaklaşık %15, 180°C'de ise %30'a seviyesine ulaştığı bildirilmiştir [17]. 160 – 180°C aralığındaki sıcaklığın en ideal sıcaklık olduğu gösteren Perez-Elvira ve arkadaşları [7], 180°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise biyolojik olarak parçalanamayan (kalıcı) bileşikler meydana geldiğini belirtmiştir.
- **Ozon Arıtımı;** Ozon oksidasyonu, direkt ozon reaksiyonları ile ve indirekt olarak ·OH radikalleri gibi ikincil oksitleyicilerin tepkimeleri ile gerçekleşmektedir. Uygulamada direkt ve indirekt oksidasyon reaksiyonları bir arada oluşmakla birlikte bazı etkenlere (sıcaklık, pH ve oksitlenen materyalin tipi gibi) bağlı

olarak 259 çeşit reaksiyon daha baskın olarak gerçekleşmektedir. ·OH radikallerinin ozon oksidasyonundaki rolünün belirlenmesine yönelik olarak Rc değeri, kullanılmakta ve bu değer ozonun ·OH radikallerine oranı olarak tanımlanmaktadır. Bakteriler genel olarak, bir hücre duvarı, bir stoplazmik membran ve stoplazmadan meydana gelmektedir. Hücre sıvısı yüksek konsantrasyonda bikarbonat iyonları içermekte olup nötral pH düzeyindedir. Bu durumda ozonun radikal hareketi hücre içerisinde inhibe edilir. Diğer yandan, çok sayıda protein içermesinden dolayı stoplazmik membran, ozon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için bir alan sağlar. Kalıntı ozon stoplazmik membranı geçtiğinde, ozon reaksiyonları için seçilen alan stoplazma ve kromozom olur böylece nükleik asitler ozon tarafından parçalanarak ozon dezintegrasyonu gerçekleşir. Bu anlatılan mekanizma Esherichia Coli bakterisi üzerinde yapılan birçok çalışma neticesinde belirlenmiştir. Ozon dezintegrasyonu ile etkisini kaybetmiş biyokatılar biyolojik parçalanma için oldukça iyi bir besin kaynağıdır. Bu biyokatıların anaerobik çürümede kullanımı çürüme verimini (daha çok biyogaz eldesi, daha stabil çamur oluşumu) yükseltmektedir [59]. Ozon ile arıtma işleminde, mikroorganizmaların hücre duvarları parçalarına ayrılır ve hücre içi bileşenleri açığa çıkar, biyolojik olarak daha az bozunan organik bileşiklerle tepkimeye girerek onları daha küçük bileşiklere oksitleyerek reaksiyona girer [5]. Arıtma çamuru dezintegrasyonu için en önemli parametre uygulanan ozonun dozudur. Çamur çözünürlüğünün ve anaerobik çürüme işlemlerinde başarımın artırılması için uygun ozon/doz aralığının 0,05-0,1 g O<sub>3</sub>/ g KM olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [44].

- **Fenton Dezintegrasyonu:** Asidik şartlarda demir (II) tuzunun (Fe<sup>2+</sup>) katalizörlüğünde hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek, redoks reaksiyonları sonucunda bilinen en güçlü ikinci oksidant olan hidroksil radikalinin (OH·) üretilmesine dayanan ileri oksidasyon prosesidir. Fenton dezintegrasyonunun oksidasyon kapasitesi, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip OH· radikallerini oluşturan hidrojen peroksidin demir katalizörü ile dekompozisyonuna bağlıdır [8]. Demir kaynağı olarak, Fe<sup>2+</sup> kullanıldığı zaman klasik Fenton prosesi olarak adlandırılırken; Fe<sup>3+</sup> ve Fe<sup>0</sup> kullanıldığında modifiye Fenton Prosesi olarak

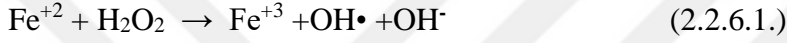


isimlendirilmektedir [120].

### 2.2.6.Fenteon Prosesi

Hidrojen peroksitin oksitleme etkisi ve Fe (II) tuzunun katalizörlüğünde uygulanan bir ileri oksidasyon prosesidir. Atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan bu yöntem son zamanlarda çamurun arıtılmasında da kullanımı yaygınlanmıştır [121].

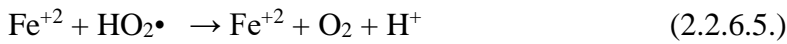
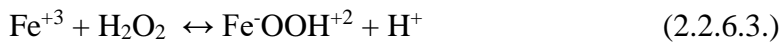
Fenton prosesinin çamur ön arıtımında uygulanması, aktif çamurun bir kısmının karbondioksit ve suya mineralizasyonu ve çamurun büyük bir kısmının biyolojik olarak daha kolay bozunabilir organiklere dönüştürülmesi fikrine dayanmaktadır. Bu proseste oluşan reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır [50].



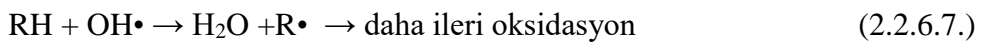
Fenton prosesinde  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in ayrışmasını başlatan demir iyonu, sulu çözeltilerdeki kompleks kataliz reaksiyonları sonucunda hidroksil radikalleri oluşumunu sağlamaktadır.



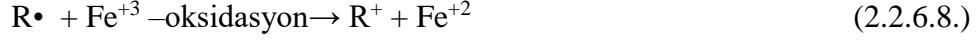
Zincirleme reaksiyon sonucu oluşan demir iyonları hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır.



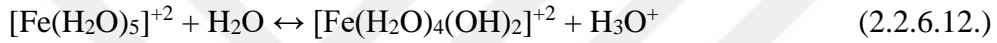
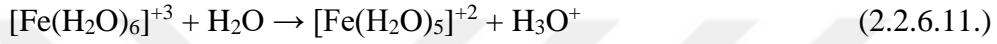
Bu reaksiyonlarda oluşan hidroksil radikalleri, organikleri ileri düzeyde okside ederek iyi reaktif özellik gösteren organik radikallerin üretilmesini sağlamaktadır;



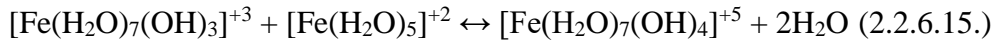
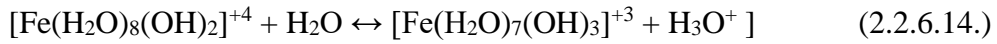
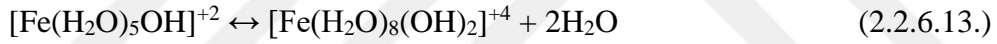
Proseste  $Fe^{+3}$  oluşan organik serbest radikalleri okside edilebilir,  $Fe^{+2}$  konumuna indirgeyebilir veya dimerize edilebilir.



Proses, demir iyonlarının hidrojen peroksitle reaksiyona girilmesiyle devam eder [122].



Böylece demir hidroksit kompleksler oluşturulur. pH 3 ve 7 arasında oluşan kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.



Bu kompleksler, Fenton prosesinin koagülasyon kabiliyetini meydana getirmektedir [13]. Bu yaklaşımla incelendiğinde Fenton prosesi, Bidga, [123] tarafından belirtildiği üzere dört aşamada gerçekleşmektedir:

- pH ayarlama,
- oksidasyon reaksiyonu,
- nötralizasyon-koagülasyon,
- çöktürme.

Fenton prosesinin diğer dezentegrasyon yöntemlerle karşılaştırıldığında bir takım avantajlara sahip olduğu söylenebilir. Bunların başında maliyet avantajı gelmektedir. Çünkü proseste kullanılan demir ve hidrojen peroksitin maliyeti ucuzdur. Bir diğer

avantaj ise teknolojik karmaşık olmayan bir süreç gerektirmesidir. Son olarak ise homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmamasıdır [123].

#### **2.2.6.1. Fenton sisteminin avantajları**

Toksik özellik göstermeyen demir tuzunun katalitik düzeyde kullanımı ve ekonomikliği, kullanılmayan demirin kolay eliminasyonu, yine toksik özellik göstermeyen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin H<sub>2</sub>O ve O<sub>2</sub> gibi doğal maddelere dönüşmesi, OH• radikallerinin etkin bir mineralize özellik göstermesi Fenton sisteminin avantajları arasında sayılabilir. Buna ek olarak Kaplan [120], proseste pH ve reaktif oranlar hususunda optimal koşulların sağlanması durumunda fenton reaksiyonunun hiçbir dezavantaja sahip olmamasının da önemli bir tercih etkeni olduğunu belirtmiştir.

#### **2.2.6.2. Fenton Prosesi Etkileyen Faktörler**

Fenton prosesini etkileyen faktörler aşağıda sırasıyla sunulmuştur.

**1.pH;** işletme sırasında Fenton prosesi kullanılarak kirleticilerin parçalanmasında pH etkin bir parametredir [94,119]. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum pH 3 olarak bulunmuştur [13]. Fenton proseslerinde pH değeri optimum pH'dan daha düşük olduğunda [Fe<sup>+2</sup>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+2</sup> oluştuğu için daha az miktarda hidroksil radikali üretilmekte, daha yüksek pH'larda ise Fe<sup>+2</sup> komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır [124].

**2.Demir iyonu (Fe<sup>+2</sup>/ Fe<sup>+3</sup>) konsantrasyonu;** Fenton reaksiyonunda katalisit olarak kullanılan demir iyonu (Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup>) konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızı artar ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üzerindeki ayrıştırma etkisi yüksektir. Demir iyonunun başlangıçtaki miktarı ve değeri, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyonu sonucunda oluşan OH• radikalleri miktarına etki etmesi nedeni ile önemlidir [124]. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Fe<sup>+2</sup> iyonu kullanılarak gerçekleştirilen Fenton reaksiyonu sonucu oluşan OH• radikallerinin hız ve miktarı ile Fe<sup>+3</sup> iyonu kullanılarak gerçekleşen Fenton–benzeri reaksiyonu karşılaştırıldığında daha fazladır. Bu sebeple Pignatello'e [125] göre Fenton reaksiyonunun verimi yüksek ve süresi daha kısa olmaktadır. Buna ek olarak Fenton prosesinde parçalanma hızı, demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla ilişkili biçimde artar.

**3.Hidrojen Peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Konsantrasyonu:** Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artması sonucunda çoğunlukla kirleticilerin parçalanma hızı artış göstermektedir [94]. Kakarla ve arkadaşları [126]'nin yaptığı çalışmada %30-35 ticari kalite seviyesindeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonun iyileştirme uygulamaları sırasında %5-20 seyreltilmiş düzeye oranla daha iyi verimle sonuçlandığını gösterilmiştir. Bununla beraber egzotermik Fenton uygulamaları boyunca güvenli bir çalışma ortamının olmadığını belirtmişlerdir. Bununla beraber fazla miktarda kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> KOİ'nin artmasına neden olduğu ve hidroksil radikalleriyle tepkimeye girdiği için önerilmemektedir [50].

**4.Demir iyonu/Hidrojen Peroksit Oranı (Fe / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):** Organik maddelerin parçalanmasında önemli rol oynayan OH• radikallerinin inhibisyonu ve reaksiyona girme eğilimlerinde azalma nedeniyle bu oran önem arz etmektedir [120]. Demir iyonu reaksiyon başında yüksek, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı az ise reaksiyon hızlı, süresi kısa ve degradasyon oranı yüksektir. Tam tersi bir oran söz konusu olduğunda ise reaksiyon yavaş, süre uzun ve degradasyon oranı azalır. Çünkü Fe<sup>+2</sup> iyonu Fe<sup>+3</sup> iyonuna yükseltgenir ve zincir reaksiyonla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ayrışması yavaşlar [124]. Neyens ve Baeyens'e [13] göre OH• ve Fe<sup>+2</sup> iyonları arasındaki reaksiyon, OH• ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> arasındakine göre 10 kat daha hızlıdır.

**5.Sıcaklık:** Fenton prosesinde etkili bir diğer parametredir. Sıcaklık ile ilgili yapılan çalışmalarda optimum sıcaklık 30°C olarak bulunmuştur [119] . Prosesde sıcaklığın 10°C'dan 40°C'ye artmasıyla parçalanma veriminde bir değişiklik olmadığı fakat 40°C'nin üzerinde çıkıldığında hidrojen peroksitin yüksek sıcaklık nedeniyle parçalanmasının artmasından dolayı sisteme soğutma işlemi yapılması gerekmektedir.[127]

**6.Kirletici Konsantrasyonu:** Fenton prosesin için çoğunlukla daha düşük kirletici konsantrasyonu uygundur. Endüstriyel atıksularda genelde Fenton prosesinde oksidasyondan önce seyreltme işlemi yapılması gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda Fenton prosesi kullanılarak p-klorofenolün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı ve p-klorofenolün parçalanması sonucu oluşan klor iyonunun 50 mm olması durumunda parçalanma veriminin azaldığı sonucuna ulaşılmıştır [122, 128].

**7.Tamponlayıcı Tipi:** Fenton prosesinde pH ayarlamada en az verim fosfat ve sülfat tamponu ile sağlanırken en yüksek verimi asetat tamponu sağlamaktadır bu sebepten dolayı kullanılan tamponlayıcının tipi önemlidir [122, 129].

**8.UV etkisi:** UV ışını bir yandan Fenton reaksiyonundaki OH• radikallerinin oluşumuna, bir diğer yandan ise Fe<sup>+3</sup> iyonunun indirgenmesi ile Fe<sup>+2</sup> katalistin tekrar oluşumuna öncülük eder [124].

### **2.2.6.3. Fenton Prosesin Çeşitleri**

#### **2.2.6.3.1. Foto-Fenton Proses**

Fenton prosesinin UV ışığı kullanılarak gerçekleşmesi işlemi foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır [130]. Fenton prosese göre foto-fenton proses, daha çok hidroksil radikali üretmektedir ve organik kirleticinin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırmaktadır [131]. Bu şartlarda Fe<sup>3+</sup> komplekslerinin fotolizi ile Fe<sup>2+</sup> iyonlarının yeniden üretimi gerçekleşir ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyon zinciri oluşmaktadır [130]. Fotokimyasal olarak indirgenen Fe<sup>+2</sup> ve Fenton reaksiyonlarında tekrar yükseltgenen Fe<sup>+3</sup> iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az miktarda Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup> iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır [131].

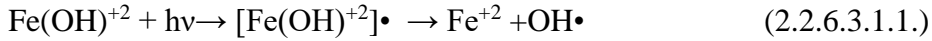


Foto-Fenton proseslerinde 400 nm'ye yakın fotonları kullanabilirler ve genellikle laboratuvar ölçekli çalışmalar yapılmasına rağmen büyük ölçekli endüstriyel uygulamaları hakkındaki çalışmalar sınırlıdır. Etkin pH aralığının küçük olmasından dolayı dikkatli bir pH takibi gerektirir ve atık çamurunun bertarafı günümüzde problem oluşturmaktadır [130].

#### **Foto-Fenton sisteminin avantajları**

Fenton sisteminin tüm avantajlarını kapsamaktadır fakat bunlara ek olarak sistemin avantajları şunlardır:

- Diğer türlere kıyasla OH• radikalleri üretiminin verimi Fe(OH)<sup>2+</sup> iyonunun fotolizinden daha etkilidir.

- Sistemde gerçekleşen adımların her ikisinde de OH• radikali oluşmaktadır. Bu sebeple ortamdaki OH• radikali miktarı arttığından organik kirleticilerin dekompozisyonu verimli artacaktır.
- Aromatik yapıdaki bileşikler bakteriler tarafından yok edileceğinden foto-fenton prosesinde organik kirliliğin tamamının mineralize olması gerekmektedir. Fakat toksik yapıdaki organik maddeler bakteriler tarafından tamamen yok edilememektedir [120].

### 2.2.6.3.2. Elektro-fenton Proses

Son yıllarda, su ve atıksu arıtımında elektrokimyasal teknolojilerin uygulamasında bir artış gözlenmiştir. Elektrokimyasal proses, anodik yüzeylerde meydana gelen direkt oksidasyon ve elektrokimyasal proseslerde oluşan güçlü oksidantlarla gerçekleşen indirekt oksidasyon olmak üzere iki oksidasyon faaliyetine sahiptir [132].

Elektro-fenton prosesinde indirgenen katodik oksijen sonucunda elektrokimyasal hidrojen peroksit oluşumu gözlenir ve ortama Fe<sup>+2</sup> iyonunun ilavesi edilmesiyle oksidasyon işlemi gerçekleşir.



Gerçekleşen bu işlem karmaşık bir reaksiyondur ve hidroperoksit radikal (HOO•) ile süperoksit anyonik radikal (O<sub>2</sub>•) oluşumunu içerir.

### Elektro-Fenton sisteminin avantajları

Elektro-fenton sisteminin avantajları şunlardır:

- İhtiyaç halinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'i devamlı bulunduğu ortamda üretebilir aktarma ve depolama işlemine gerek duymaz.
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinin seyreltilmiş olması güvenilir bir çalışma ortamı sağlar.
- Elektro-fenton prosesi yüksek olmayan bir sıcaklık ve basınçta gerçekleşir.
- Katotta Fe<sup>2+</sup>'nin yeniden üretildiği gözlemlenir.

Prosesin önlenebilen dezavantajları şunlardır:

- Katot ara yüzeyinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> birikimi veya bazen bozunma gözlemlenir.

- Yüksek derişimlerde H<sub>2</sub> gazı açığa çıkar ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretimi sırasında akım verimi düşer [120].

### 2.2.6.3.3. Fenton benzeri proses

Fenton prosesinde reaksiyon başlatmak için Fe<sup>+2</sup> kullanılırken, Fenton-benzeri prosesde reaksiyonu başlatmak için Fe<sup>+3</sup> kullanılır. Fenton zincir reaksiyonlarında Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> kullanıldığından iki prosesi birbirinden ayırmak güçtür. Fakat aralarındaki en büyük fark Fenton oksidasyon prosesinde optimum pH=3'te H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radikalleri hızlı bir şekilde üretilirken, Fenton-benzeri oksidasyon prosesinde optimum pH=4,5 ve altında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radikalleri üretimi yavaştır [133].

Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonun, benzer organik uzaklaştırma verimine sahip olduğunu Rivas ve arkadaşları [127] çalışmalarında göstermişlerdir. Fakat buna karşılık olarak Kim ve arkadaşları [35] Fenton reaksiyonunun daha yüksek KOİ uzaklaştırma verimine ve BOİ<sub>5</sub>/KOİ oranına sahip olduğunu belirtmişlerdir [133].

Fenton reaksiyonları, asidik çözeltilerde demirin katalizörlüğünde hidrojen peroksidin dekompozisyonu sonucunda serbest hidroksil radikallerinin oluşuma dayanmaktadır. Fotofenton reaksiyonları organik kirleticilerin ayrışmasına yol açar ve demirin katalizlenmesi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ayrışması ile asidik çözeltide hidroksil radikalleri üretir [133]. Tokumura ve arkadaşları [134] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, foto-Fenton prosesinin çamur ön arıtımında uygulanabilirliği araştırılmıştır. pH 3'de ve 3 adet 15 W'lık UV florsan lamba eşliğinde farklı MLSS, Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında yapılan çalışmada, 10 saatlik reaksiyon süresince en yüksek çözülmüş KOİ/ toplam KOİ oranının ve çözülmüş toplam organik karbonun sağlandığı şartlar 40 mg/L Fe<sup>+2</sup> ve 4 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'dir. Ayrıca ön arıtma sonucunda MLSS değerleri de azalmıştır.

Çamur susuzlaştırmada kullanılan Fenton prosesi ile ilgili Dewil ve arkadaşları [135] yapmış oldukları çalışmalarında Fenton işleminin atık aktive çamurun kurutma performansı üzerindeki etkisine bakmışlardır. Çalışmanın sonucunda, Fenton işleminin, çamur keki kıvamını olumlu yönde etkilediği ve dolayısıyla mekanik susuzlaştırmayı ve susuzlaştırılan çamurun kuruma özelliklerini geliştirdiğini göstermiştir. Diğer bir çalışmada ise Büyükkamacı [136] yüksek Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu susuzlaştırma verimliliğinin daha fazla artmasına olanak sağladığını göstermiştir.

Lu ve arkadaşları [109] yaptıkları çalışmalarında atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamurun susuzlaştırılabilirliği üzerine Fenton reaktifi'nin etkilerini incelemişler ve aktif çamura 3000 mg/l  $H_2O_2$ 'nin eklenmesi sonucunda çamurun filtre edilebilirlik özelliği azalırken,  $Fe^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  iyonlarının eklenmesi sırasıyla % 55,4 ve % 85,5 oranda spesifik filtrasyon direncini artırmışlardır. Çamurun  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $Fe^{3+}/H_2O_2$  ve  $Fe^{3+}$  kimyasallarının kullanılarak arıtılması %80 oranında çamurun filtre edilebilirliğini azaltmıştır. Çalışmada, Fenton reaktifinin, çamurun fazla miktarda susuzlaştırılmasını sağladığı kanıtlanmış ve diğer kimyasallara ( $Fe^{3+}/H_2O_2$  ve  $Fe^{3+}$ ) göre  $Fe^{2+}/H_2O_2$  kullanılarak arıtılan çamurun, susuzlaştırılabilirlik veriminin daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Khoufi ve arkadaşları [137] yapmış oldukları çalışmalarında elektrokimyasal proses ile Fenton oksidasyonunun bileşkesi olan elektro-fenton metodunu, zeytinyağı atıksularında fenol bileşiklerinden kaynaklanan zehirliliğin giderilmesinde ve organik yükün azaltılmasında bir ön arıtım metodu olarak uygulamışlardır. Çalışmanın sonucunda, bu prosesin toplam polifenolik bileşiklerini % 65,8 oranında giderdiğini ve zehirlilik oranını %100'den %66,9'a düşürüldüğü gösterilmiştir ve bu giderimler neticesinde anaerobik arıtımın performansının arttığı belirtilmiştir.

Yu ve arkadaşları [138] çalışmalarında kanalizasyon çamurunun çözünürlüğünü ve dezenfekte olma özelliğini, bir ileri oksidasyon yöntemi olan Fenton reaktifi ve mikrodalga arıtma yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Bu yöntemde çamur, 70°C sıcaklıkta ve %0,04  $H_2O_2$ 'den fazla ağırlıkta kimyasalın kullanımıyla arıtım gerçekleştirilmiştir. Bu arıtım sonucunda, fekal koliform konsantrasyonları bakımından patojenlerin giderimi patojen saptama sınırının (1000 cfu/l) altında bulunmuştur. Çalışmada Fekal koliformların çamurdan uzaklaştırılması işleminin, 70°C sıcaklıkta ve %0,08  $H_2O_2$  ağırlığında veya daha yüksek değerlerde  $H_2O_2$ 'nin kullanımı ile gerçekleştirildiği belirtilmektedir bununla birlikte uygulanan bu sıcaklıkta,  $H_2O_2$  konsantrasyonunun artması ile çamurdaki çözünmüş oksijen ihtiyacının da arttığı gözlemlenmiştir.

Filibeli ve Kaynak [6] yapmış oldukları çalışmada, Fenton prosesinin, çamur dezentegrasyon derecesini artırdığını anaerobik çürüme öncesinde bir ön arıtım işlemi olarak kullanıldığında stabilizasyonun derecesini artıracığını belirlemişlerdir. Evsel



nitelikli arıtma çamuruna artan dozda hidrojen peroksit uygulamışlar ve KOİ, azot ve fosfor değerlerini artırdığı sonucuna ulaşmışlardır.

Fenton prosesin biyolojik arıtma çamurlarının minimizasyonu açısından değerlendirilmesini amaçlayan Felibeli ve Erden Kaynak [139] deneysel çalışmalarında  $Fe^{+2}$  ve  $H_2O_2$  dozlarındaki artışın çamur filtrasyonlarını geliştirdiği sonucuna ulaşılmış. Dezentegrasyon için en uygun oranların ise  $Fe^{+2}/H_2O_2$  oranı 0.067 ve  $H_2O_2$  dozu ise 60 g/kg KM olarak belirlenmiştir. Fenton prosesi uygulanmış çamurların anaerobik çürüme ile daha fazla metan gazı üretimine olanak sağladığı ve çürüme performansını artırdığı ortaya konmuştur.

Foto-Fenton uygulamasının en önemli dezavantajı, atık çamur içerisinde UV veya görünür ışığın yayılmasının çok zor olmasıdır. Bu durum hem süreç verimini etkiler hem de çamur arıtmanın maliyetini artırmaktadır.

### **2.3. Araştırmanın amacı ve kapsamı**

Atıksuların biyolojik arıtımı sırasında yan ürün olarak üretilen atık aktif çamurun modifiye Fenton prosesi ile parçalanma verimi çözülmüş fazdaki kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonundaki artışla değerlendirileceği çalışmayla daha ucuz, basit ve etkili bir kimyasal oksidasyon metodu ortaya konulmaya çalışılacaktır. Modifiye Fenton prosesi ile atık çamurun parçalanarak çözünürlüğünün artırılması; çamur çürütücülerde günler alan biyokimyasal hidroliz safhasının kimyasal yollarla birkaç saat içinde gerçekleştirilmesini sağlayabilecektir. Bu durum çamur çürütme prosesinde ciddi zaman ve sermaye ekonomisi sağlayacaktır. Bilimsel açıdan bakıldığında ise fonton prosesi literatürde örneğine nadiren rastlanan çalışma konularındandır. Dolayısıyla küresel ölçekte bakıldığında sonuçları olabilecek ve nitelikli yayın çıkartılabilecek bir çalışma konusudur.

Önerilen proje çalışmasının kapsamı,

- İşletilmesi basit ve etkili Fenton ileri oksidasyon prosesi ile çamur dezentegrasyonu,
- İşletme şartlarının çamur parçalama verimine etkilerini belirlemek,
- Atıksu arıtma tesislerinde çamur ön arıtımı için gelişmiş ve literatürde eşine rastlanmayan bir alternatif geliştirebilmektir.

## 3.BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Atık Aktif Çamur (AAÇ)

Atık aktif çamur Nevşehir Atıksu Arıtma Tesisi'nden temin edilmiştir. Atık aktif çamur numuneleri, çöktürme havuzundan havalandırma havuzuna gelen çamur geri devir hattından alınmıştır. Arıtma tesisinden temin edilen atık aktif çamur % 3 KM içeriğine sahiptir. Bu atık aktif çamur % 1 KM içeriğine indirildikten sonra çalışmalara başlanmıştır. Kullanılan atık aktif çamurun özellikleri Çizelge 3.1. de sunulmuştur.

**Tablo 3. 1.** Atık Aktif Çamurun karakterizasyonu

Parametre	Değer
pH	7,22
Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (tKOİ), mg/L	8950
Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (çKOİ), mg/L	40
Toplam Katı Madde (TKM), mg/L	9800
Uçucu Katı Madde (UKM), mg/L	7050
Askıda Katı Madde (AKM), mg/L	8075
Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM), mg/L	5990
Çözünmüş Protein, mg/L	20
Bulanıklık, NTU	12,4
Kapiler Emme Süresi (KES), s	8,2

Atık aktif çamurun mikrobiyal aktivitelerinin korunması amacıyla +4°C'de buzdolabında saklanmış olup her gün 5 dk akvaryum pompası kullanılarak havalandırılmış ve oda sıcaklığına geldikten sonra çalışmalarda kullanılmıştır.

### 3.2. Deneysel Kurgu

Bu tez çalışması kapsamında ucuz, basit ve yüksek verimde çamur çürütme performansının gerçekleştirilebilmesi amacıyla ön arıtma metodununun seçilmesi ve bu süreçteki optimum değerlerin belirlenmesi için deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Tablo 3.1.'de verilen özelliklere sahip çamur modifiye Fenton prosesi ile kimyasal çamur parçalama deneyleri, jar testi cihazında yürütülmüş ve çalışma 250 mL atık aktif çamur kullanılarak beherlerin içinde gerçekleştirilmiştir. Buzdolabından çıkarılan %1 KM içeriğine sahip atık çamur, oda sıcaklığına gelene kadar bekletildikten sonra deneysel çalışma başlatılmıştır. Bu amaçla öncelikle Fenton Prosesi'nde pH optimizasyonunu belirleyebilmek amacıyla nano Fe (2, 3) tozu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sabit seçilerek (Katalizör Demir Miktarı 8 gram/kg TS; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ise 80 gram/kg TS) pH'ı sırasıyla 0, 2, 3, 4, 5 ve 6 düzeyine ayarlanmıştır. Daha sonra Demir dozunun optimizasyonu belirleyebilmek amacıyla pH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sabit seçilerek (pH 3; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ise 100 gram/kg TS) Fe (2,3) sırasıyla 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 ve 15 gram/kg TS düzeyine ayarlanmıştır. Deneysel çalışmalarda anılan değerler Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün toplam eklenen miktarı değil, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içindeki demirin 250 mL çamura eklenen miktarıdır. Son aşamada ise H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun optimizasyonunu belirleyebilmek amacıyla nano Fe (2,3) ve pH sabit seçilerek (Katalizör Demir Miktarı 8 gram/kg TS; pH ise 3) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sırasıyla 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100 ve 150 gram/kg TS düzeyine ayarlanmıştır. Bu dozlama işlemlerinden sonra 1 saat boyunca 90 rpm'de jar testi cihazında karıştırılmıştır. Reaksiyon süresinin sonunda ise reaksiyon karışımının pH'ı nötralize edilmiş ve içeriğinden numuneler alınarak analizler gerçekleştirilmiştir.

### 3.3. Analitik Metodlar

Alınan numunelere Toplam Katı Madde (TKM), Uçucu Katı Madde (UKM), Askıda Katı Madde (AKM), Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM), pH, sıcaklık, Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (çKOİ), Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (tKOİ), Kapiler Emme Süresi (KES), protein konsantrasyonu ve bulanıklık analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar boyunca yapılan bu analizlerin standart prosedürleri aşağıda sunulmuştur.

- **pH:** Numunelerin pH değerleri, Standart Metotların 4500 - H<sup>+</sup> - B nolu prosedürüne uygun olarak Hach Lange Multi Parametre ölçer ile

ölçülmüştür[140].

- **TKM ve UKM:** Sırasıyla, Standart Metotların 2540 D ve 2540 E nolu prosedürlerine uygun olarak belirlenmişlerdir [140].
- **AKM ve UAKM:** Sırasıyla, Standart Metotların 2540 D ve 2540 E nolu prosedürlerine uygun olarak belirlenmişlerdir [140].
- **KES:** Standart Metotların 2710 G nolu prosedürüne uygun olarak ölçülmüştür. KES analizleri ise Ofite marka KES metre (ABD) ile gerçekleştirilmiştir [140].
- **Bulanıklık:** EPA'nın 180.1 nolu metoduna uygun olarak nefelometrik ölçüm yapan Velp marka TB1 model türbidimetre ile ölçülmüştür [141].
- **tKOİ ve çKOİ:** tKOİ çamuru doğrudan kullanarak Standart metodlara göre yapılmıştır. çKOİ ise alınan numunenin membran filtre kâğıdından süzülmesinden sonra, Hach Lange (Almanya) marka spektrofotometre kullanarak kolorimetrik metotla ölçülmüştür [140].
- **Protein:** Protein konsantrasyonunun tayini için Lowry ve ark. (1951) tarafından belirlenmiş Folin-Lowry metodunun modifiye hali olan Modifiye Lowry Metodu kullanılmıştır. Bu analiz için Pierce Marka kolormetrik deney kiti ile Thermo marka UV – VIS spektrofotometrede ölçülmüştür. Protein analizlerinde protein standardı olarak bovin serum albümin kullanılmıştır [140].
- **DD %:** Dezentegrasyon prosesi sonunda indirgenbilirlik özelliğini değerlendirmek amacıyla dezentegrasyon derecesi (DD) parametresi % olarak hesaplanmıştır. Dezentegrasyon dereceleri Müller ve Pelletier'in [142] yöntemine göre aşağıda verilen formülden hesaplanmıştır.

$$DDKOİ = (\text{çKOİ} - \text{çKOİ}_0) / (\text{çKOİ}_{\text{NaOH}} - \text{çKOİ}_0) \times 100 \quad (3.3.1.)$$

burada;

DDKOİ : Dezentegrasyon Derecesi

çKOİ : Dezentegre edilmiş çamurun üstsuyundaki çKOİ değeri, mg/L

çKOİ<sub>0</sub> : Orjinal (dezentegre edilmemiş) çamurun üstsuyundaki çKOİ değeri, mg/L

çKOİ<sub>NaOH</sub> : Kimyasal olarak 1mol/L NaOH ile oda sıcaklığında, 20±1 °C, 24 saat boyunca dezentegre edilmiş çamurun üstsuyundaki çKOİ değeri, mg/L [88].

## 4. BÖLÜM

### BULGULAR

Atık aktif çamur bünyesindeki floklar içinde bulunan bakteri hücrelerinin parçalanması ve flokların dağıtılması için bu çalışmada Fenton prosesi kullanılmıştır. Fenton prosesinde kullanılan işletme parametreleri konsantrasyonlarının optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu parametreler reaksiyon karışımının başlangıç pH'ı, katalistik demir ile hidrojen peroksit konsantrasyonlarıdır. Oda sıcaklığında ve reaksiyon (oksidasyon) aşamasında 1 saatlik sürede 90 rpm karıştırma hızında optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Atık arıtma çamurunun optimizasyonun sağlandığı koşullarda parçalanma kinetiği incelenmiştir.

Bu çalışmada temel olarak çamurun parçalanma verimi, parçalanma derecesi (PD) parametresi çözünmüş fazdaki KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak değerlendirilmiştir. Çözünmüş fazdaki protein konsantrasyonundaki artış hücreler arası polimerik maddeler ile hücre içi polimerik maddelerden kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı bakteri hücrelerinin parçalanması ve flokların dağıtılması proteinin çözünmüş fazdaki konsantrasyonunun artışı ile ilişkilendirilmiştir [143]. Çamurda oluşan bulanıklık artışı ise parçalanmış hücreler ve dağıtılan floklar tanecik boyutundaki küçülmenin bir göstergesidir [144]. Bu nedenle bulanıklık verisi KES verilerini desteklemek için değerlendirilmiştir.

#### 4.1. Başlangıç pH'ının çamur parçalama üzerine etkisi

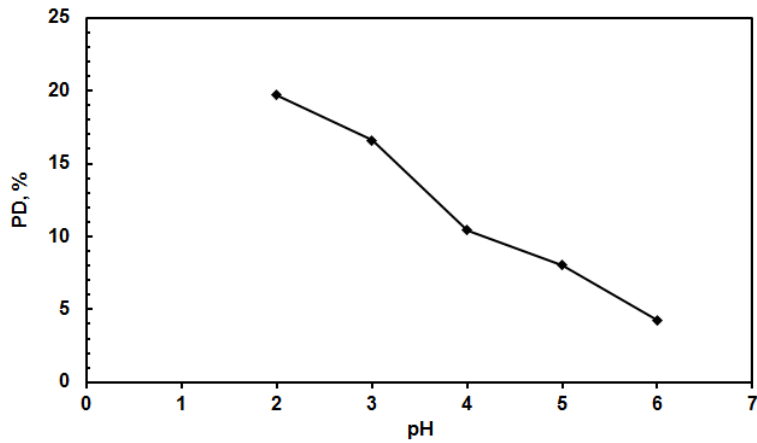
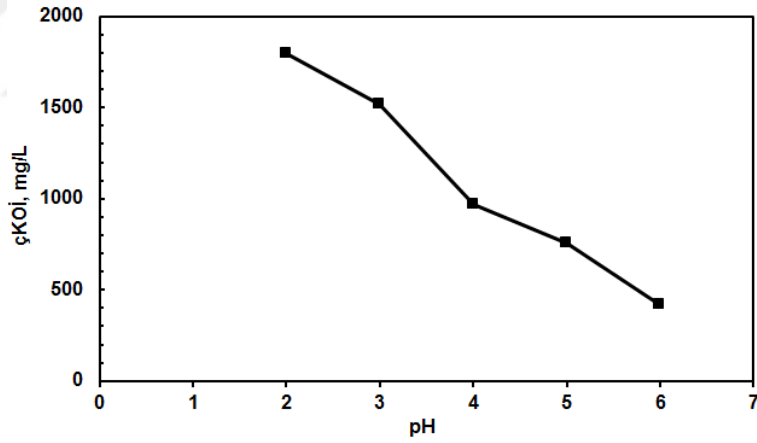
Ortam pH'ı Fenton prosesinin etkinliğini belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Ortamın pH'ı reaksiyona giren katalistik demirin iyonik türünü ve ortamdaki çözünürlüğünü belirlemektedir [145]. Ayrıyeten kuvvetli asidik ortamda hidrojen peroksit  $H_3O_2^+$  olarak katalistik demir ile daha yavaş reaksiyona girdiği için stabilize olabilmektedir [146]. Bundan dolayı oksidasyon veriminde ortam pH'ı ile ilişkilendirilmektedir. Katalistik demir dozu 8g/kg TS ve  $H_2O_2$  dozu 80 g/kg TS'de sabit tutularak başlangıç pH'ının çamur parçalanma verimine etkileri denenmiştir. Reaksiyon ortamının başlangıç pH'ı etkileri şekil 4.1'de gösterilmiştir.

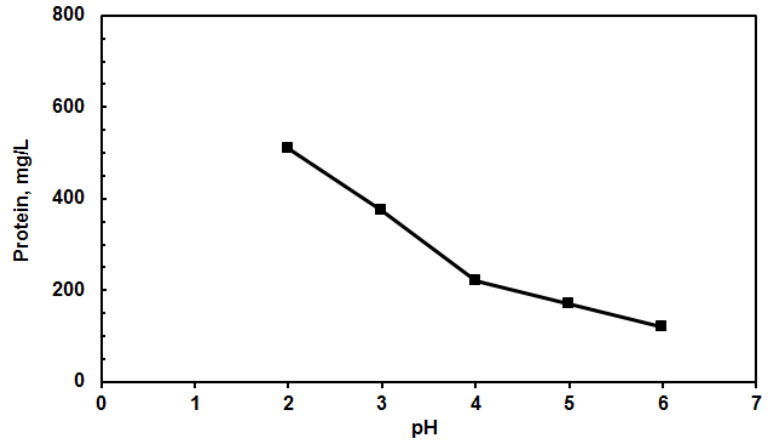
Yapılan çalışmalar sonucunda pH 2’de maksimum çamur parçalama verimi elde edilmiştir. Şekil 4.1.’den anlaşıldığı gibi 45 mg/L’den 1795 mg/L’ye yükselen çözülmüş fazdaki KOİ konsantrasyonu pH 2 de maksimum çamur parçalanma verimine ulaşmıştır. Bundan dolayı PD değeri %19,7 olarak Eşitlik 2’ye uygun hesaplanmıştır. Çözülmüş protein konsantrasyonu Modifiye Fenton prosesindeki kuvvetli asidik koşullarda 20 mg/L’den 510 mg/L’ye yükselmiştir. Bu sonuçlara uygun olarak Bulanıklık değeri de pH 2’de maksimum olmuştur. Bu çalışmada nano demir tozları katalist demir kaynağı olarak kullanılmıştır. pH optimizasyon çalışmasının gerçekleştirildiği en düşük pH değeri olan 2’de çamur parçalanması maksimum olmuştur. Bunun nedeni, hem kuvvetli asidik şartlarda katı (toz) halde reaksiyon çözültisine eklenen nano boyuttaki Fe(II, III) oksit’in maksimum çözünürlüğünün sağlanması, hem de kuvvetli asidik şartların biyokütlenin parçalanmasına maksimum düzeyde pozitif katkı yapmasıdır [36]. Katalist demir ve hidrojen peroksit ilavesi olmadan sadece kuvvetli asidik pH’ın çamurun parçalanmasına etkisinin belirlenebilmesi için yapılan deneyde pH 2’de 1 saat bekletildikten sonra çamurun PD değeri %7,2 olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda Fenton oksidasyon sürecinin etkili bir parçalama mekanizması olduğu elde edilmiştir Şahinkaya [145] tarafından yapılmış olan çalışmada asidik şartlarda pH’ın etkisi üzerine benzer bir sonuç bulunmuştur.

Diğer yandan toz haldeki nano Fe(II, III) oksitte iki farklı türde demirin bulunmasının sebebi, katı fazdan sıvı faza çözüldüğünde hem ferik hem de ferro demir olarak bulunmaktadır. [147]. Şekil 4.1.’de anlaşıldığı gibi çamurun parçalanmasında başlangıç pH’ının 2’den pH 3’e çıkarılması sonucunda hafif bir düşüş gerçekleşmiştir ve çamur parçalama derecesi, % 16,6 olmuştur. pH’ın 4, 5 ve 6’ya ayarlandığında ise da PD değerleri sırasıyla % 10,4, 8 ve 4,3 olarak bulunmuştur. Ulaşılan sonuçlar doğrultusunda pH’ının yükseltilmesi çamur parçalama veriminde dramatik bir düşüşe neden olmuştur. Bunun nedeni yükselen pH ile metalik demirin çözünürlüğünün azalmasıdır [36, 148]. Reaksiyonda daha az çözülmüş demir olması, prosesin oksidasyon verimini düşürmüştür. Sonuç olarak, pH 2’de maksimum çamur parçalama verimi elde edilse

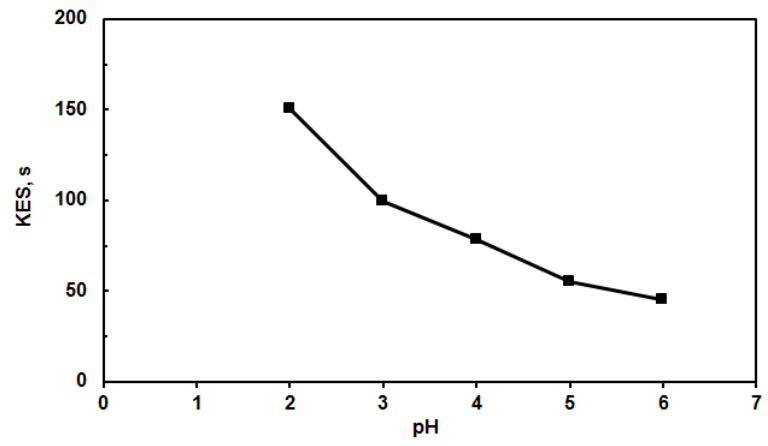
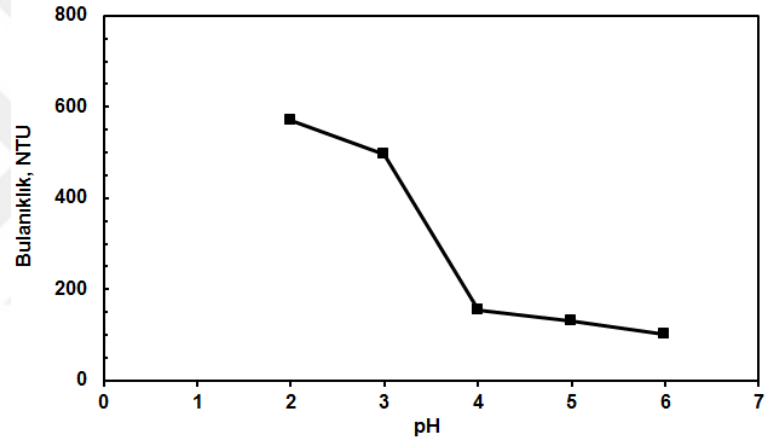
bile, pH 3 değerinde bir azalma gerçekleşmediği için, optimum pH 3 olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın asıl amacı, nano-modifiye Fenton prosesi kullanılarak çoğunlukla bakteriyal biyokütleden oluşan atık aktif çamurun parçalanarak çözünürlüğünün artırılmasıyla kendisinden sonra gelen çamur ürütme prosesinin veriminin yükseltilmesidir. Buna ilaveten bu proseste, şekil 4.2.'de gösterildiği gibi çamurun su verme özelliğine etkisi de araştırılmıştır. Buradan da anlaşılacağı gibi, çamur parçalanması artıkça parçalanmış çamurdaki tanecik boyutunu küçülmesi, çamurun su verme özelliği kötüleşmiştir [149]. Bulanıklık verisindeki artış çamur taneciklerinde küçülmeyi göstermektedir. Farklı bir sebep ise artan viskozitedir, bunun nedeni protein gibi, dağılan çamur floklarının hücreler arası bağ maddelerinin ve parçalanan bakteri hücrelerinin temel hücre içi yapıtaşlarının sıvı hale geçişidir [149]. Sonuç olarak çamurun çözünürlüğündeki gelişmeyle, çamurun su verme özelliği ters orantılı olarak kötüleşmiştir.





Şekil 4. 1. pH'ın çamur parçalamaya etkisi.



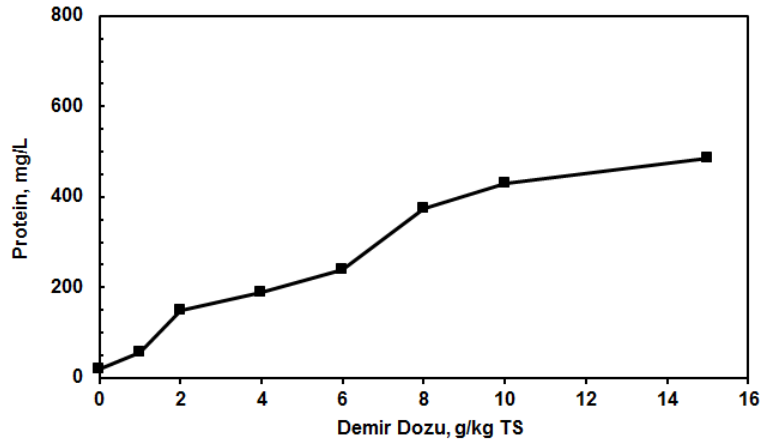
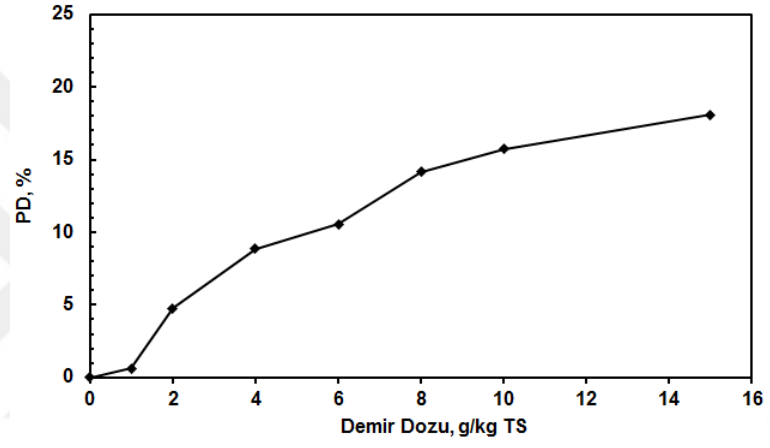
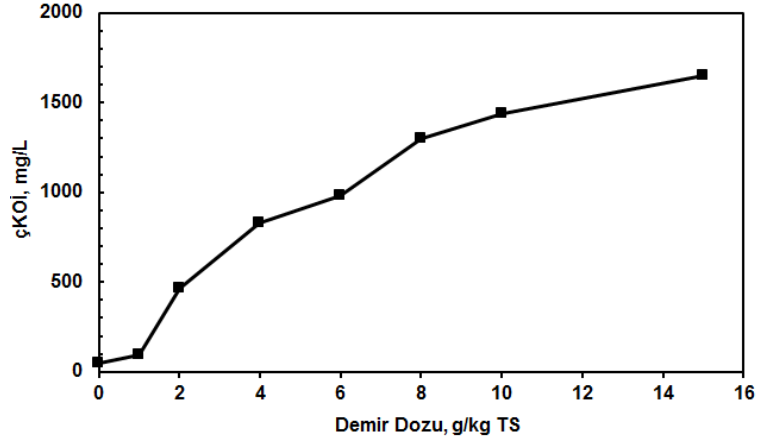
Şekil 4. 2. pH'ın çamurun fiziksel özelliklerine etkisi.



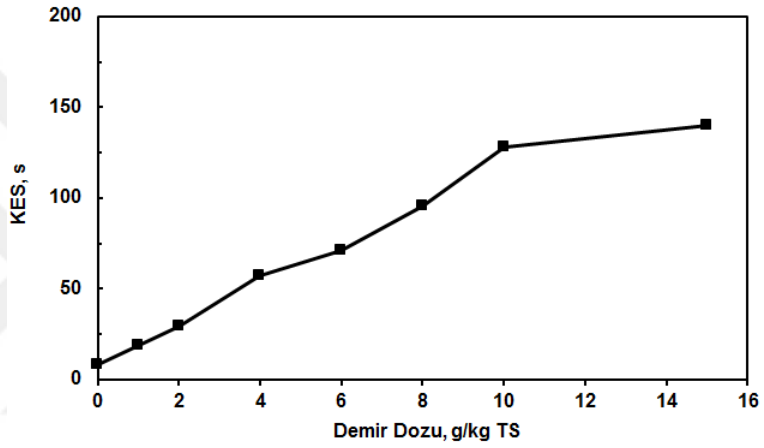
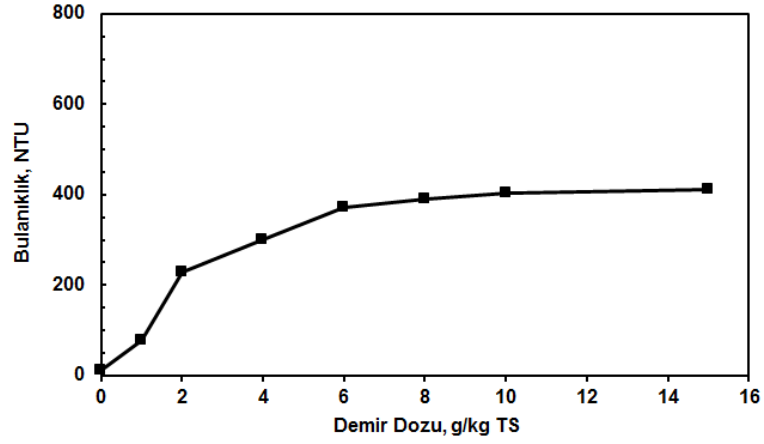
## 4.2. Demir Konsantrasyonunun Etkisi

Fenton prosesinde kullanılan bir diğere önemli parametrede katalist demirin konsantrasyonunun optimizasyonudur. Çünkü fazla miktarda demir kullanılması sonucunda, fazla demir serbest OH• radikalleri ile reaksiyona girerek süpürücü etkiye neden olmaktadır ayrıca çok fazla toksik karakterde olabilen kimyasal demir çamuru oluşturmaktadır bu da prosesin işletme maliyeti yükselmesine sebep olmaktadır [147,150,151]. Bir başka yönden az kullanılması durumunda daha az miktarda oksitleyici radikal üretilmekte bununla birlikte sürecin oksidasyon verimi azalmaktadır. Fenton oksidasyon prosesinde kullanılan demir çeşidi prosesinin verimine etmektedir. Yapılan literatür çalışmalarında, atıksuların arıtımında Fenton prosesinin kullanıldığı ve farklı demir çeşitlerinin denendiği çalışmalar mevcuttur. Çamur parçalama üzerine demir türünün etkisinin incelendiği çalışmalarda, katalist demirin sıfır değerlikli ferro iyonu hali ile sınırlı kalmıştır [36, 121, 152]. Bu sebepten dolayı, nano boyutta demir (II, III) oksidin, bu çalışmada kullanılması, literatüre farklı bakış açısı kazandırmaktadır.

Yapılan deneylerde demir dozunun optimizasyonu, 1 – 15 g/kg TS aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3.'te de gösterildiği gibi deneylerde, 100 g/kg TS değerinde pH 3'te ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu sabit tutulmuştur. Şekillerden de görüldüğü gibi, çamurun parçalanmasındaki artış demir dozundaki artışa bağlıdır. Hızla gerçekleşen bu artış 8 g/kg TS dozuna ulaşmıştır ve bu dozda elde edilen çözünmüş KOİ ve protein konsantrasyonları sırasıyla 1300 ve 375 mg/L olarak ölçülmüş, parçalama derecesi ise %14,1 olmuştur Demir dozunu 10 ve 15 g/kg TS'ye artırıldığında çamurun çözünürlüğü sınırlı seviyede artmıştır fakat radikal süpürme etkisi görülmemiştir. Radikal süpürme etkisinin görülmemesinin sebebi, metalik toz olarak dozlanan katalist demirin reaksiyon ortamında ilk başta çözünmesinden kaynaklanmıştır.



Şekil 4. 3. Demir dozunun çamur parçalamaya etkisi.



**Şekil 4. 4.** Demir dozunun çamurun fiziksel özelliklerine etkisi.

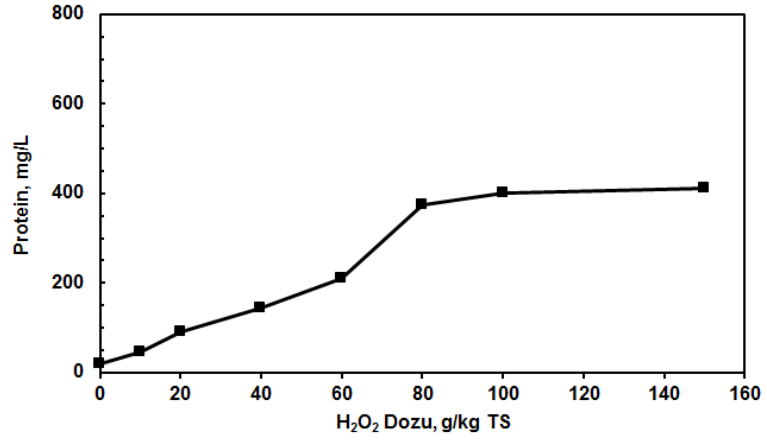
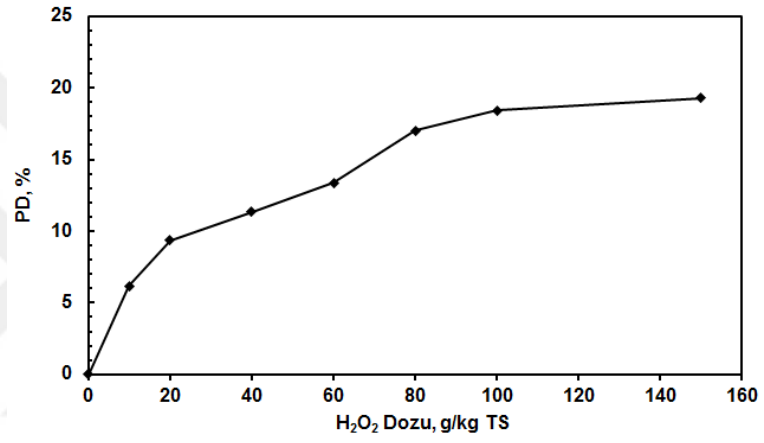
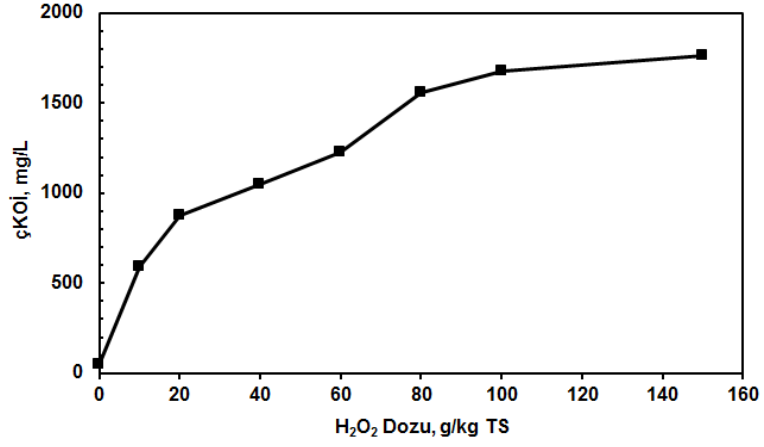
Şekil 4.4.'te ise demir dozunun çamurun su verme özelliğine ve bulanıklığa etkisi gösterilmiştir. Çamurun bulanıklık değeri, 6 g/kg TS demir dozuna kadar yükselmiş fakat demir dozu artıca bulanıklık değeri sabit kalmıştır. Bunun nedeni ise artan demirin flokülasyon etkisi ile çamurun parçalanma derecesindeki artışa rağmen bu parçacıklar bir araya gelerek tanecik boyutunun çok fazla küçülmemiş olmasıdır [153, 154]. KES değerleri ise, bulanıklığın aksine demir dozu arttıkça sürekli artmıştır. Şekil 4.3.'te gösterildiği gibi çamurun su verme özelliği kötüleşmiştir. Bunun nedeni sıvı fazdaki protein ve benzeri organik maddelerin çamurun parçalanması sırasında artan konsantrasyonudur [149, 155]. Çünkü hücre içi polimerik maddeler ve hücreler arası polimerik maddeler çamurun viskozitesini artırarak, çamurun su verme özelliğini kötüleştirmektedirler [149].

### 4.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun çamur parçalanma üzerine etkisi

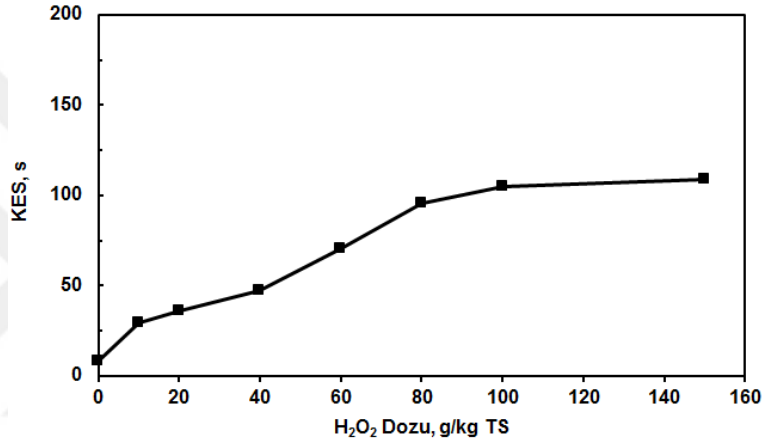
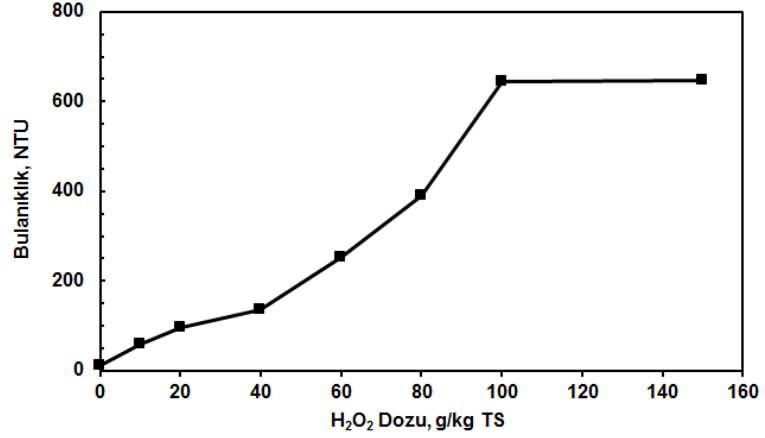
Fenton prosesinde üretilen hidroksil radikallerinin ana kaynağını hidrojen peroksid oluşturur. reaksiyon çözeltisinde fazla miktarda bulunan hidrojen peroksit, proses maliyetini artırmakta ve oksidasyon verimliliğini azaltmaktadır. Ayrıca atıksu KOİ sinde önemli bir artışa neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı hidrojen peroksit konsantrasyonunun optimize edilmesi çok önemlidir. Yapmış olduğumuz çalışmada Şekil 4.5. ve 4.6.'da sunulduğu gibi, 10 – 150 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS aralığında hidrojen peroksit dozunun çamur parçalamaya etkisi incelenmiştir.

Hidrojen peroksit dozundaki yükseliş Şekil 4.5.'te de görüldüğü gibi çamurun parçalanmasında da artışa neden olmuştur. Çamurun parçalanması 100 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS dozuna kadar hızla artarken, 100 ve 150 g/kg TS dozlarında önemli bir artışa neden olmamıştır. Bu hidrojen peroksit dozlarında çözünmüş fazdaki KOİ konsantrasyonunda da önemli bir artış olmamış, protein konsantrasyonunun da kısmen sabit kaldığı görülmüştür. Hidrojen peroksidin aşırı yüksek dozlarda reaksiyon ortamına verilmesi, Fenton prosesi sonucunda katı fazından sıvı faza geçen hücre yapısı maddelerinin okside olması ile sonuçlandığını göstermektedir [155]. 80 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS ve daha düşük dozlarda, hidrojen peroksit dozundaki artış reaksiyon ortamında, fazla miktarda hidroksil üretilmesine ve çamur parçalamaya veriminin artmasına neden olmuştur. Bundan dolayı 80 g/kg TS optimum hidrojen peroksit dozu olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.6.'da hidrojen peroksit dozunun bulanıklığa ve çamurun su verme özelliğine etkisi incelenmiştir. Hidrojen peroksit dozunun 0 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS den 100 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS dozuna yükseltildiğinde çamurun bulanıklığı artış göstermiş ve su verme özelliği kötüleşmiştir ve 150 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS'ye yükseltildiğinde ise, KES ve bulanıklık parametrelerinde önemli bir değişim olmamıştır. Bunun sebebi, Şekil 4.5.'te görüldüğü gibi çamurun sıvı fazındaki organik madde konsantrasyonu 100 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS dozuna kadar sürekli artarken, dozun 150 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS'ye yükseltilmesi sonucunda çamurun parçalanmasında önemli bir değişime neden olamamasıdır. Yani reaksiyon ortamındaki aşırı yüksek dozlarda (100 ve 150 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS'den) uygulanması sonucunda fazla parçalanmış H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hücrelerinden oluşan protein gibi organik maddeleri okside etmesidir. Bunun sonucunda yüksek dozda (150 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/kg TS ) çamurun su verme özelliği daha fazla kötüleşme olmamıştır.



Şekil 4. 5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun çamur parçalamaya etkisi.

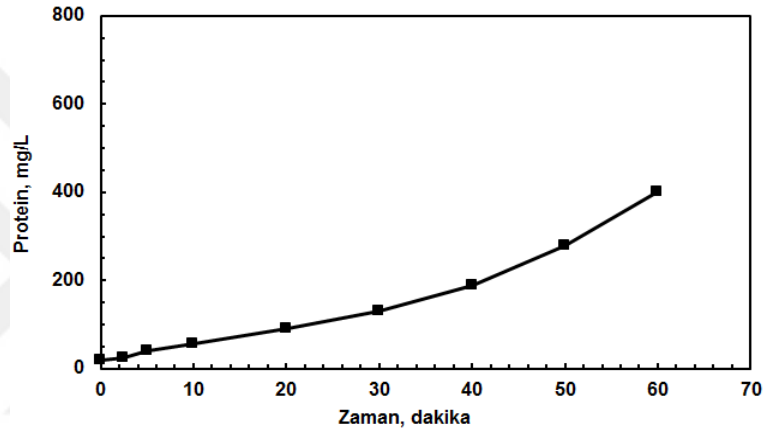
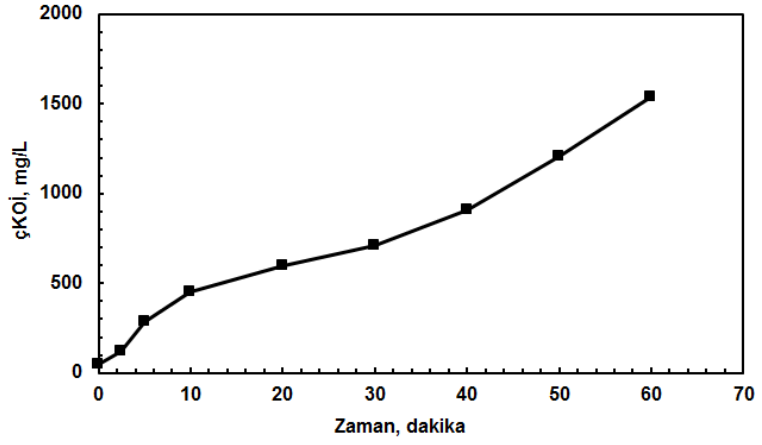


Şekil 4. 6. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun çamurun fiziksel özelliklerine etkisi.

#### 4.4. Kinetik çalışma

Kinetik çalışma, başlangıç pH'ı 3, katalist demir dozu 8 g/kg TS ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu ise 80 g/kg TS olarak optimize edilmiş şartlarda yapılmıştır. Kinetik çalışmada, protein ve KOİ konsantrasyonlarındaki artış dikkate alınmıştır. Şekil 4.7.'de anlaşılacağı gibi Optimum koşullarda sıvı fazdaki protein ve KOİ konsantrasyonları, 1 saatlik sürede ölçümler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7.'de gösterilen grafiklerde sunulan kinetik veriler, 0. derece, 1. derece ve 2. derece kinetiklere uygulanmış ve kinetik modellerin sonuçları ise Tablo 4.1.'de özetlenmiştir.

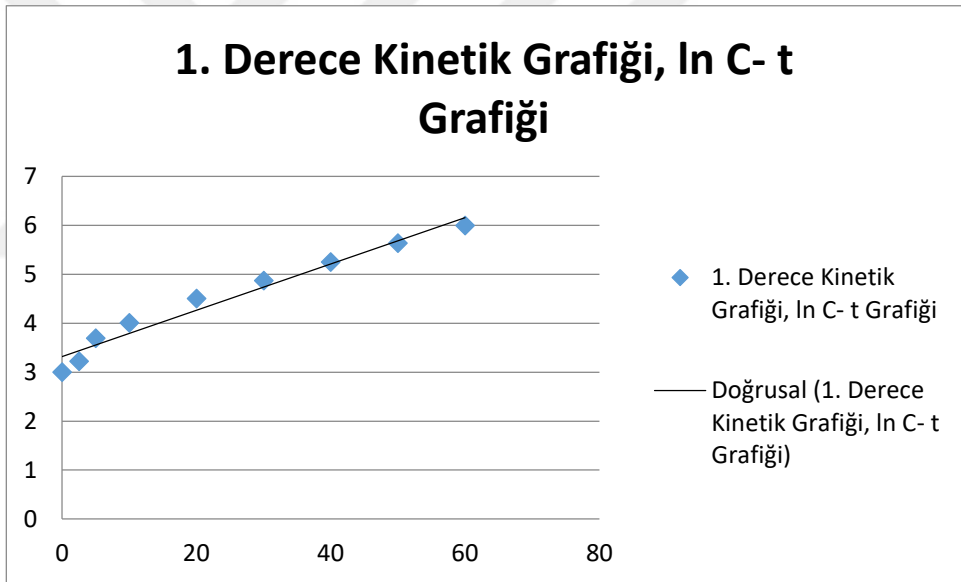
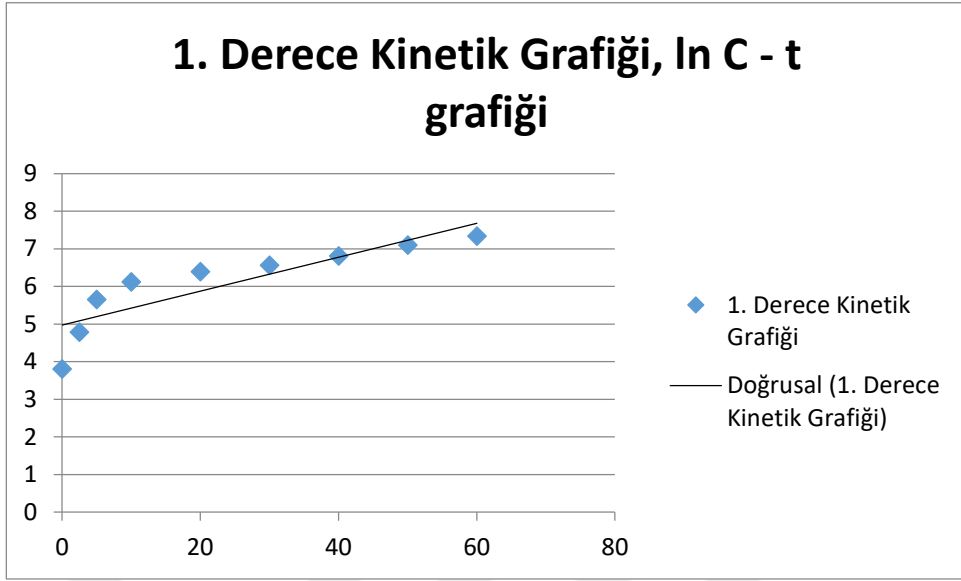
Atık aktif çamurun parçalanma mekanizması ile Fenton prosesinin tam olarak anlaşılmasında kinetik modellerin sonuçları önemlidir. Tablodan da anlaşılacağı gibi, 0. derece kinetik modeli çKOİ konsantrasyonundaki artış için geçerli iken, 1. derece kinetik modeli protein konsantrasyonu için ise geçerlidir.



Şekil 4. 7. Zamana bağlı olarak çKOİ ve protein konsatrasyonlarındaki artışlar.

Tablo 4. 1. Kinetik modellerin sonuçları.

Kinetik Modeller	Çözünmüş KOİ salınımı		Çözünmüş Protein salınımı	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
<b>0. Derece</b>	22,378	0,9758	5,7774	0,9438
<b>1. Derece</b>	0,0452	0,7521	0,0473	0,9645
<b>2. Derece</b>	-0,0002	0,3726	-0,0007	0,7218



Şekil 4. 8. KOİ ve proteinin 1. Derece kinetik grafiği



## 5. BÖLÜM

### TARTIŞMA SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında çamur dezentegrasyonunda ucuz, basit ve etkili bir kimyasal oksidasyon metodu olan ve nano boyuttaki demir (2,3) oksit kullanılarak modifiye Fenton prosesi ile atık çamur çürütme performansının verimi incelenmiştir. Yapılan çalışmada Fenton prosesinin temel işletme parametreleri olan reaksiyon ortamının optimizasyon çalışmaları yapılmış ve pH = 3, katalist demir  $[Fe^{2,3+}] = 8$  g/kg TS ve hidrojen peroksit  $[H_2O_2] = 80$  g/kg TS koşullarında optimum seviyeleri belirlenmiştir. Bu çalışmada zamana bağlı olarak optimize edilmiş bu şartlarda, çözülmüş fazdaki protein ve KOİ konsantrasyonlarının yükselişi de araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

Fenton prosesinin etkinliğini belirleyen ortam pH'ı Nano Fe (2,3) ve  $H_2O_2$  seviyelerinin sabit tutulduğu (Katalizör Demir Miktarı 8 gram/kg TS;  $H_2O_2$  ise 80 gram/kg TS) ve ölçülen analitik değişkenler çKOİ değerinin 1520 mg/L , protein konsantrasyonu 375 mg/L, bulanıklık seviyesi 495,1 NTU ve KES değeri 99.7 s, PD (%) ise 16,61055 olarak hesaplanmış bununla birlikte değerlerin pH 3 seviyesinde hızlı biçimde azaldığı geri kalan seviyelerde ise azalma hızının yavaşladığı görülmektedir.

Maliyeti ve verimliliği etkileyen katalizör demir miktarı Fenton prosesinde önemli bir parametredir. Oksidasyon kapasitesi ve kirleticiyi uzaklaştırma verimliliğini azaltmakta ve çamur toksisitesinin artmasına sebep olması nedeniyle optimum seviyeye getirilmesi gereken bir parametredir. Yapılan deney sonucunda ölçülen analitik değişkenler olan çKOİ değerinin 1300 mg/L, protein konsantrasyonu 375 mg/L, bulanıklık seviyesi 390 NTU ve KES değeri 95.7 s düzeyindedir, PD (%) ise 14,14141 olarak hesaplanmış ve 8 mg/L Nano Fe 2 3 seviyesinde hızlı biçimde azaldığı geri kalan seviyelerde ise azalma hızının yavaşladığı görülmektedir.

Reaksiyon çözeltilisinde fazla miktarda bulunan hidrojen peroksit, proses maliyetini artırmakta ve oksidasyon verimliliğini azaltmaktadır. Ayrıca atıksu KOİ sinde önemli bir artışa neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı hidrojen peroksit konsantrasyonunun optimize edilmesi çok önemlidir. pH ve Fe (2,3) seviyelerinin sabit tutulduğu şartlar

altında ölçülen analitik değişkenler olan çKOİ değerinin 1555 mg/L, protein konsantrasyonu 375 mg/L, bulanıklık seviyesi 390 NTU ve KES değeri 95.7 s düzeyindedir, PD (%) ise 17,00337 olarak hesaplanmıştır ve 80 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seviyesinde hızlı biçimde azaldığı geri kalan seviyelerde ise azalma hızının yavaşladığı görülmektedir.

Yapılan çalışmanı sonuçlarına göre çKOİ artışının sıfıncı derece kinetik modeline ve çözünmüş protein artışının ise birinci derece kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir.

Bu yüsek lisans tezinin sonucu olarak, Nano boyuttaki demir (II-III) oksit katalizörlüğünde atık aktif çamurun dezenteegrasyonu ile daha verimli bir çamur parçalanma metodu olan nano boyuttaki demir (II-III) oksit katalizörünün kullanılması önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

1. Shehu, M. S., Manan, Z. A., Wan Alwi, S. R., “Optimization of thermo-alkaline disintegration of sewage sludge for enhanced biogas yield”, *Bioresource Technology*, 114:69–74. doi: 10.1016/j.biortech.2012.02.135, 2012.
2. Chen, G. H., Yip, W. K., Mo, H. K., Liu, Y., “Effect of sludge fasting/feasting on growth of activated sludge cultures”, *Water Research*, 35 (4), 1029-1037, 2001.
3. Yasui, H., Shibata, M., “An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process”, *Water Science and Technology*, 30 (9), 11–20, 1994.
4. Ferrer, I., Ponsa, S., Vazquez, F., Font, X., “Increasing biogas production by thermal (70 °C) sludge pretreatment prior to thermophilic anaerobic digestion”, *Biochemical Engineering Journal*, 42, 186–192, doi: 10.1016/j.bej.2008.06.020, 2008.
5. Müller, J.A., Winter, A., Strümkmann, G., “Investigation and Assessment of Sludge Pre-Treatment Processes”, *Water Science and Technology*, 49 (10), 97–104, 2004.
6. Filibeli, A., Erden Kaynak, G., “Aritma çamuru miktarının azaltılması ve özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yapılan ön işlemler”, *İtü Dergisi (Su Kirlenmesi Kontrolü)*, 16(1-3), 3-12, 2006.
7. Perez-Elvira, S. I., Nieto Diez, P., Fdz-Polanco, F., “Sludge minimisation Technologies”, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5, 375–398, 2006.
8. Gökkuş, Ö., Çiner, F., “Dispers Sarı 119 ve Dispers Kırmızı 167 İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk ve KOİ Giderimlerinin İncelenmesi”, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25, 49-55, 2010.
9. İşgenç, M. F., Kınay E. H., “Türkiye’de Aritma Çamurları”, *I. Ulusal Aritma Çamurları Sempozyumu*, s. 519-528, İzmir, 2005.
10. Filibeli, A., “Aritma çamurlarının işlenmesi”, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir, 1996.
11. Artan, N., “Atif çamurda çözünmüş kalıcı ürün oluşumu modeli”, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi*, İstanbul, 1988. Erişim adresi: <http://hdl.handle.net/11527/16130>

12. Liu, Y., “Chemically reduced excess sludge production in activated sludge process”, *Chemosphere.*, 50, 1-7, 2003.
13. Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M., De heyder, B., “Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge”, *Journal of Hazardous Mat.*, 98, 275-293, 2003.
14. Wu, J., Lu, T., Bi, J., Yuan, H., Chen, Y., "A novel sewage sludge biochar and ferrate synergetic conditioning for enhancing sludge dewaterability", *Chemosphere*, 2019.
15. İleri, R., “Çevre Biyoteknolojisi”, *Değişim yayınları*, Adapazarı, 2000.
16. Chen, G. H., Yip, W. K., Hau K. M., Yu, L., “Effect of sludge fasting/feasting on growth of activated sludge cultures”, *Water Res*, 35, 1029–1037, 2001.
17. Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K., Bildan, M. L. S., “Effects of thermochemical pre-treatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge”. *Wat. Sci. Tech.*, **8**, 209-215, 1997.
18. Kopp, J., Müller, J., Dichtl, N., Schwedes, J., “Anaerobic digestion and dewatering characteristics of mechanical disintegrated excess sludge”, *Wat. Sci. Tech.*, 36(11), 129–136, 1997.
19. Baier, U., Schmidheiny, P., “Enhanced anaerobic degradation of mechanically disintegrated sludge”, *Wat. Sci. Tech.*, 36 (11), 137-143, 1997.
20. Ayol, A., Filibeli, A., Sır, D., Kuzkaya, E., “Arıtma çamurlarının biyolojik dezentegrasyonu: enzimatik arıtımın çamur minimizasyonu üzerine etkileri”, *7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji*, s. 24-27, İzmir, 2007.
21. Metcalf, L., ve Eddy, H.P., “Wastewater Engineering: Treatment ve Reuse 4”. Edition/revised George Tchobanoglous, Burton, F. L., Stensel, H. D., Mc Graw Hill, USA, 2003.
22. Gavala, H. N., Yenal, U., Skiadas, I. V., Westermann, P., Kahring, B., “Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature”, *Wat. Res.*, 37 (19), 4561-4572, 2003.

23. Nickel, K., Neiss U., “Ultrasonic disintegration of biosolids for improved biodegradation, *Ultrasonic Sonochemistry*”, 14, 450-455, 2007.
- 24 Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F., Verstraete, W., “Anaerobic digestion of ozonized biosolids”, *Water Research*, 34(8), 2330–2336, 1999.
25. Spinosa, L., Vesilind, P. A., “Sludge into biosolids: processing, disposal and utilization”, IWA Publishing, United Kingdom, 2001.
26. Türker, M., “Anaerobik Biyoteknoloji: Türkiye ve Dünya’daki Eğilimler”, *Anaerobik Arıtma Teknolojileri ve Moleküler Ekoloji Tanımlama Teknikleri Çalıştayı*, Ankara, 2006.
27. UNIDO., “Anaerobic Treatment”, *How to Staff Manufacturing Industries*, s. 18, Austria, 1992.
28. Rubio-Loza, L. A., Noyola, A., “Two-phase (acidogenic–methanogenic) anaerobic thermophilic/mesophilic digestion system for producing Class A biosolids from municipal sludge”, *Bioresource Technology*, 101 (2), 576-585, 2010.
29. Erden, G., Filibeli, A., “Ultrasonic pre-treatment of biological sludge: consequences for disintegration, anaerobic biodegradability, and filterability”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85, 145-150, 2009.
30. Dumas, C., Perez, S., Paul, E., Lefebvre, X., “Combined thermophilic aerobic process and conventional anaerobic digestion: Effect on sludge biodegradation and methane production”, *Bioresource Technology*, 101(8), 2629-2636, 2010.
31. Astals, S., Nollaardevol, V., Mataalvarez, J., “Anaerobic Co-Digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic condition: biogas and digestate”, *Bioresource Technology*, 110, 63-70, (2012).
32. Wijekoon, K., Visvanathan, C., Abeynayaka, A., “Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor,” *Bioresource Technology*, 102(9), 5353-5360, 2010. Doi: 10.1016/j.biotech.2010.12.081. PMID:21256737
33. Speece, R.E., “Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters”, *Archae Press*, s. 3, 6, 36, USA, 1996.

34. Jewell, W.J., Kabrick, M., “Autoheated aerobic thermophilic digestion with air aeration, 51st Annual Water Pollution Control federation Conference”, *Anaheim, California*, 1978.
35. Kim, J., Yu, Y., Lee, C., “Thermo-alkaline pretreatment of waste activated sludge at low-temperatures: Effects on sludge disintegration, methane production, and methanogen community structure”, *Bioresource Technology*, 2013.
36. Şahinkaya, S., Kalıpcı, E., Aras, S., “Disintegration Of Waste Activated Sludge By Different Applications Of Fenton Process”, *Process Safety and Environmental Protection*, Cilt: 9 (3), 274–281, 2014. DOI: 10.1016/j.psep.2014.05.010.
37. Abbassi, B., Dullstein, S., Rabiger, N., “Minimization of excess sludge production by increase of oxygen concentration in activated sludge flocs; Experimental and Theoretical approach”, *Water Research*, 34(1), 139-146, 1999.
38. Yasui, H., Shibata, M., “An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process”, *Water Science and Technology*, 30 (9), 11–20, 1994.
39. Beszedes, S., Kerte’sz, S., La’szlo, Z., Szabo’, G., Hodu’r, C., “Biogas production of ozone and/or microwave-pretreated canned maize production sludge”, *Ozone: Science & Engineering*, 31 (3), 257 – 26, (2009).
40. Saby, S., Djafer, M., Chen, G. H., “Feasibility of using a chlorination step to reduce excess sludge in activated sludge process”, *Water Research*, 36, 656-666, 2002.
41. Liu, Y., Tay, J. H., “Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process”, *Biotechnology Advances*, 19, 97-107, 2001.
42. Zhu, H., Chen, J., “Study of hydrolysis and acidification process to minimize excess biomass production”, *Journal of Hazardous Materials*, 127, 221-227, 2005.
43. Huang, X., Liang, P. and Qian, Y. “Excess sludge reduction induced by Tubifex tubifex in a recycled sludge reactor”, *Journal of Biotechnology*, 127, 443-451, 2007.
44. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Eysel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetim Projesi, İP 5 Çamur Minimizasyonu, 2015.
45. Liu, Y., “Chemically reduced excess sludge production in activated sludge process”, *Chemosphere*, 50, 1-7, 2003.

46. He, S., B., Xue, G., Wang, B.,Z., “Activated sludge ozonation to reduce sludge production in membrane bioreactor (MBR)”, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 406-411, 2006.
47. Filibeli, A., Demir, Ö., “Aşırı çamur üretiminin kaynakta azaltılmasına yönelik uygulamalar”, Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu'08 Bildiriler Kitabı, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, s. 527-534, 2008. ISBN: 9789755613437
48. Wei, Y., Van Houten, R. T., Borger, A. R., “Eikelboom, D, H. ve Fan, Y., Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment”, *Water Research*, 37, 4453-4467, 2003.
49. Mahmood, T., Elliott, A., “A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry”, *Water Research*, 40(11), 2093-112, (2006).
50. Gürtekin, E., Şekerdağ, N., “Aktif Çamur Proseste Aşırı Çamur Üretimini Azaltmak İçin Kullanılan Yöntemler”, *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 11, 1, 2006. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/uumfd/issue/21684/233388>
51. Dytczak, M. A., Londry, K. L., Siegrist, H., Oleszkiewicz, J.A., “Ozonation reduces sludge production and improves denitrification”, *Water Research*, 41, 543-550, 2007.
52. Saby, S., Djafer, M. ve Chen, G. H., “Feasibility of using a chlorination step to reduce excess sludge in activated sludge process”, *Water Research*, 36, 656-666, 2002.
53. Wei, Y., Van Houten, R. T., Borger, A. R., Eikelboom, D, H. ve Fan, Y., “Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment”, *Water Research*, 37, 4453-4467, 2003.
54. Gürel, L., Büyükgüngör, H., “Atıksu arıtımında membran biyoreaktörler”, *İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü*, 21(1), 13-23, 2011.
55. DeCarolis Jr. J.F., Adham, S., “Performance investigation of membrane bioreactor systems during municipal wastewater reclamation”, *Water Environment Research*, 79, 2536-2550, 2007.

56. Artiga, P., Ficara, E., Malpei, F., Garrido, J.M. ve Mendez, R., “Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor”, *Desalination*, 179, 161-169, 2005.
57. Erdin, E. ve Alten, A., “Aritma tesislerinde çamur dezentegrasyonu”, *I. Ulusal Aritma Çamurları Sempozyumu*, s, 505-512, İzmir, 2005.
58. Bougrier, C., Albasi, C., Delgenes, J. P., “Solubilization of waste-activated sludge by ultrasonic treatment”, *Chem Eng J*, 106, 163-169, 2005.
59. Vranitzky R., Lahnsteiner J., “Sewage sludge disintegration using ozone - A method of enhancing the anaerobic stabilization of sewage sludge VA TECH WABAH”, *R&D Process Engineering, Siemensstrasse*, s, 89, A- 1211, Vienna, Austria, 2005.
60. Subramonian, W., Wu, T. Y., Chai, S. P., “Photocatalytic degradation of industrial pulp and paper mill effluent using synthesized magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>: Treatment efficiency and characterizations of reused photocatalyst”, *J. Environ. Manage*, 187, 298-310, 2017.
61. Rumky, J., Ncibi, M. C., C Burgos-Castillo, R., Deb, A., Sillanpää, M., “Optimization of integrated ultrasonic-Fenton system for metal removal and dewatering of anaerobically digested sludge by Box-Behnken design”. *The Science of the total environment*, 645, 573-584, (2018). doi: [10.1016/j.scitotenv.2018.07.125](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.125)
62. Müller, J. A., “Conditioning, thickening and dewatering of mechanically disintegrated excess sludge”, *Separation Science and Technology*, 38(4), 889-902, 2003.
63. Wang, F., Wang, Y., Ji, M., “Mechanism and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration”, *Journal of Hazardous Materials*, 123, 145-150, 2005.
64. Neis, U., Nickel, K., “Schlammbehandlung mit Ultraschall - ein aktuelles Leistungsbild”, *In: 2. ATV-DVWK-Klärschlammstage*, Würzburg-Hennef, 2001.
65. Gong, C., Jiang, J., Li, D., “Ultrasound coupled with Fenton oxidation pretreatment of sludge to release organic carbon, nitrogen and phosphorus”, *Science of the Total Environment*, 2015.



66. Müller, J. A., “Disintegration as a key-step in sewage sludge treatment”, *Water Science and Technology*, 41 (8), 123–130, 2000a.
67. Yeşil, E., “Atık Çamur Dezentegrasyonu Yöntemlerinin Çamur Minimizasyonu Açısından Değerlendirilmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, s. 20, İstanbul, 2011.
68. Müller, J. A., “Prospects and problems of sludge pre-treatment processes”, *Water Science and Technology*, 44(10), 121–128, 2001.
69. Müller, J. A., “Pretreatment processes for the recycling and reuse of sewage sludge”, *Water Science and Technology*, 49(9), 167-174, 2000b.
70. Onyeche, I. T., “Advanced anaerobic digestion of sludge through high pressure homogenisation”, *The Journal of Solid Waste Technology and Management*, 29(1), 56-61, 2003.
71. Winter A., “Minimisation of costs by using disintegration at a full-scale anaerobic digestion plant”, *Wat.Sci.Tech.*, 46(4-5), 405-412, 2002.
72. Otte-Witte, R., Wunsch, M., Hodder, M., “Sludge disintegration by lysate thickening centrifuge”, *5th Biosolids Conference*, Wakefield, UK, 2000.
73. Eskicioğlu, C., Terzian. N., Kennedy, K. J., Droste, R. L., “Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge”, *ScienceDirect*, 41( 11), 2457-2466, 2007.
74. Phothilangka, P., Schoen, M. A., Huber, M., Luchetta, P., Winkler, T., Wett, B., “Prediction of thermal hydrolysis pretreatment on anaerobic digestion of waste activated sludge”, *Water Science and Technology*, 58(7), 1467-1473, 2008.
75. Li, Y. Y. ve Noike, T., “Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pre-treatment”, *Wat. Sci.Tech.*, 3(4), 857-66, 1992.
76. Haug, T.R., Stuckey, D.C., Gossett, J. M., McCarty, P. L., “Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges”, *J. Water Pollut. Control. Fed.*, 50, 73-85, 1978.
77. Barlindhaug, J. ve Odegaard, H., “Thermal hydrolysate as a carbon source for denitrification”, *Water Science and Technology*, 33(12), 99-108, 1996.

78. Valo, A., Carrere, H., Delgenes, J.P., “Thermal, chemical and thermochemical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 1197-1203, 2004.
79. Anderson, N. J., Dixon, Harbour, P. J., Scales, P. J., “Complete characterisation of thermally treated sludges”, *Water Science and Technology*, 46(10), 51-54, 2002.
80. Odegaard, H., Paulsrud, B., Karlsson, I., “Wastewater sludge as a resource: sludge disposal strategies and corresponding treatment technologies aimed at sustainable handling of wastewater sludge”, *Water Sci. Technol.*, 46(10), 295-303, 2002.
81. Kepp, U., Machenbach, I., weisz, N., Solheim, O. E., “Enhanced stabilization of sewage sludge through thermal hydrolysis-three years of experience with a full scale plant”, *Water Sci. Technol.*, 42 (9), 89-96, 1999.
82. Graja, S., Chauzy, J., Fernandes, P., Patria, L., Cretenot, D., “Enhanced anaerobic conversion of WWTP sludge: an efficient way to reduce sludge production”, *10th World Congress. Anaerobic Digestion*, Montreal, Canada, 2004.
83. Stuckey, D. C., Mc Carty, P. L., “Thermochemical pretreatment of nitrogenous materials to increase methane yield”, *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 8, 219-233, 1978.
84. Hiraoka M., “Highly efficient anaerobic digestion with thermal pretreatment”, *Water Sci. Technol.*, 17, 529, 1984.
85. Haug, T.R., “Thermal pretreatment of sludges-a field demonstration”, *J. Water Pollut. Control. Fed.*, 55, 23, 1983.
86. Graja, S., Chauzy, J., Fernandes, P., Patria, L., Cretenot, D., “Reduction of sludge production from WWTP using thermal pretreatment and enhanced anaerobic methanisation”, *Water Sci. Technol.*, 52 (1-2), 267-273, 2005.
87. Yang, Y., Ing W, L., Winnie, W, I. C., , Ping, H, L., Kwang ,V, L., “Nutrient release from extracted activated sludge cells using the microwave enhanced advanced oxidation process”, *Journal of Environmental Science and Health*, 45(9), 1071-1075, 2010 . DOI: 10.1080/10934529.2010.486332

88. Bougrier, C., Albasi, C., Delgenes, J. P., Carrere, H., “Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability”, *Chemical Engineering and Processing*, 45 (8), 711–718, 2006.
89. Fernandez-Polanco, F., Velazquez, R., Perez-Elvira, S.I., Casas, C., del Barrio, D., Cantero, F.J., Fdz-Polanco, M., Rodriguez, P., Panizo, L., Serrat, J., Rouge, P., “Continuous thermal hydrolysis and energy integration in sludge anaerobic digestion plants”, *Water Sci. Technol.*, 57 (8), 1221–1226, 2008.
90. Apul, O. G., Doğan, I., Köksoy, G. T., Sanin, F. D., “Çamurun kimyasal ve termokimyasal önartım yöntemlerinin anaerobik özümleyici üzerine etkileri”, 7. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji*, s. 24-27, İzmir, 2007.
91. Bougrier, C., J. P. Delgenes ve H. Carrere, “Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge”, *Biochemical Engineering Journal*, 34 (1), 20-27, 2007.
92. Eskicioğlu, C., Kennedy, K. J., Droste, R. L., “Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment”, *Water Research*, 40 (20), 3725-3736, 2006.
93. Li, Y., Noike, T., “Effect of thermal pretreatment and retention time on the degradation of waste activated sludge in anaerobic digestion”, *Suishitsu Odaku Kenkyu (Japan)*, 12(2), 40-49, 1989.
94. Nah, W. I., Kang, Y. W., Hwang, K. Y., Ki Song, W. K., “Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process”, *Water Research*, 34(8), 2362-2368, 2000.
95. Vlyssides, A. G., Karlis, P. K., “Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion”, *Bioresource Technology*, 91(2), 201-206, 2004.
96. Petrier, C., Lamy, M. F., Francony, A., Benahcene, A., David, B., Renaudin, V., Gondrexon, N., Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 khz”, *J. Phys. Chem.*, 98, 10514-10520, 1994.

97. Hua, I., Hoffmann, M., “Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology”, *Environmental Science and Technology*, 31, 2237- 2243, 1997.
98. Lehne, G., Müller, A. J., Schwedes, J., “Mechanical disintegration of sewage sludge”, *Water Science and Technology*, 43(1), 19-26, 2001.
99. Zhang, P., Zhang, G., Wang, W., “Ultrasonic treatment of biological sludge: floc disintegration, cell lysis and inactivation”, *Bioresource Technology*, In press, Corrected prof., 2006.
100. Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M. and Neis, U., “Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization”, *Water Research*, 35, 2003–2009, 2001.
101. Petrier, C., Francony, A., “Incidence of wave-frequency on the reaction rates during ultrasonic wastewater treatment”, *Water Science Technology*, 35 (4), 175-180, 1997.
102. Gonze, E., Fourel, L., Gonthier, Y., Boldo, P., Bernis, A., “Wastewater pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity”, *Chemical Engineering journal*, 73, 93- 100, 1999.
103. Akın, B., Khanal, S.K., Sung, S., Grewell, D., Van Leeuwen, J., “Ultrasound pretreatment of waste activated sludge: effect of specific energy input and total solids on sludge disintegration”, *Water Science and Technology*, 6 (6), 35-42, 2006.
104. Gronroos, A., Kyllonen, H., Korpijarvi, K., Pirkonen, P., Paavola, T., Jokela J., “Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 115-120, 2005.
105. Zhang, L., Guo, X., Yan, F., Su, M., Li, Y., “Study Of The Degradation Behavior Of Dimethoate Under Microwave Irradiation”, *Journal Of Hazardous Materials*, 149, 675– 679, 2007.
106. Huan, L., Yiyong, J., Mahar, R. B., Zhiyu, W., Yongfeng, N., “Effects of ultrasonic disintegration on sludge microbial activity and dewaterability”, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1421–1426, 2009.

107. Tiehm, A., Nickel, K. ve Neis, U., “The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge”, *Wat. Sci. Tech.*, 36(11), 121–128, 1997.
108. Chu, C. P., Chang, B. V., Liao, G. S., Jean, D. S., Lee, D. J., “Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge”, *Water Research*, 35(4), 1038-1046, 2001.
109. Xu, N., Lu, X. P., Wang Y. R., “Study on ultrasonic degradation of pentachlorophenol solution”, *Chem. Biochem. Eng. Q*, 20 (3), 343-347, 2006.
110. Benadallah El-Hadj, T., Dosta, J., Marquez-serrano, R., Mata-Alvarez, J., “Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene”, *Water Research*, 41 (1), 87-94, 2007.
111. Apul, O. G., “Municipal sludge minimization: evaluation of ultrasonic and acidic pretreatment methods and their subsequent effects on anaerobic digestion”, *M.S. - Master of Science, Middle East Technical University*, 2009.
112. Everet, J. G., “Recent developments in heat treatments”, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 50(1), 73-75, 1973.
113. Rajan, R.V., Lin, J.G., Ray, B.T., “Lowlevel chemical pretreatment for enhanced sludge solubilization”, *RES. J. Water Poolut. Control Fed.*, 62, 81-87, 1989.
114. Chang, C., Ying-Shih, Ma, Lo, C., “Application of oxidation–reduction potential as a controlling parameter in waste activated sludge hydrolysis”, *Chemical Engineering Journal*, 90, 273–281, 2002.
115. Lin, J. G., Chang, C. N., “Solubilisation kinetics of waste activated sludge with chemical pretreatment”, *5th IAWQ Asian Regional Conference On Water Quality and Pollution Control*, s. 660-665, 1995.
116. Huang, W. S., “The solubility and digestion property of applying ultrasound and alkaline to waste activated sludge (WAS)”, *Master Thesis, Graduate Institute of Environmental Science, Tunghai University, Taichung, Taiwan, ROC*, 1995.
117. Yoshio, S., Tetruso, F., Hidenari, Y., Masahide, S., “An activated sludge process without excess sludge production”. *Water Science and Technology*, 36(11), 163–170, 1997.

118. Ray, B. T., Lin, J., Rajan, R.V., “Low-level alkaline solubilization for enhanced anaerobic digestion”, *J. WPCF*, 62, 81–87, 1990.
119. Lin, S. H., Lo, C.C., “Haşıl giderici atık suyun arıtılması için Fenton işlemi”. *Su Araştırması*, 2050-2056, 1997.
120. Kaplan, F., “Zeytin Kara Suyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin, Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak, Elektro-Fenton Yöntemi İle Parçalanmaları”, *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 2007.
121. Erden, G., Filibeli, A., “Improving Anaerobic Biodegradability of Biological Sludges By Fenton Pre-Treatment: Effects On single Stage And Two-Stage Anaerobic Digestion”, *Desalination*, 25, 58–63, 2010. DOI: 10.1016/j.desal.2009.09.144.
122. Gürtekin, E., Şekerdağ, N., “Bir İleri Oksidasyon Prosesi : Fenton Prosesi”, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14 (3), 229-236, 2008.
123. Bidga, R.J., “Atık su arıtımı için Fenton kimyasını düşünün”, *Kimya Mühendisliği İlerleme*, 91(12), 62-66, 1995.
124. Solmaz, S. K. A., Azak, H., Üstün, G. E., Morsünbül, T., “Pestisit Gideriminde Fenton Proseslerinin Kullanımına Yönelik Bir Envanter Çalışması”. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 15, 2010.
125. Pignatello, J. J., “Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide”, *Environmental Science & Technology*, 26 (5), 944-951, 1992. DOI: 10.1021/es00029a012
126. Kakarla, P. K., Andrews, T., Greenberg, R. S., Zervas, D., “Modified-Fenton’s Processes For Effective In-Situ Chemical Oxidation-Laboratory and Field Evaluation”, *Remediat. J*, 12: 23–36, 2002.
127. Rivas, F. J., Beltran, F. J., Gimeno, O., Frades, J., “Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (4), 1873-1880, 2001.
128. Kwon, B. G., Lee, D. S., Kang, N., Yoon, J., “Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton’s reagent”. *Water Researc.*, (9), 2110-2118, 2004.

129. Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., Rubio, F. J., Leal, A. I., “The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions”. *Water Research*, 35, 1338-1343, 2001.
130. Ekizoğlu, D., “Demir III (Fe+3), Demir II (Fe+2), Bakır II (Cu+2), Seryum IV (Ce+4) İyonları ve Bu İyonların Karışımı İle Modifiye Edilmiş Zeolit Minerali Varlığında Azo Boya Çözeltisinin Heterojen Foto Oksidasyonu”. *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, 2008.
131. Arslan-Alaton, İ., Gürses, F., “Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi”, *Araştırma*, 14: 11-16, 2004.
132. Lin, S. H., Chang, C. C.,” Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method”. *Water Research*, (17), 4243-4249, 2000.
133. Deng, Y., Englehardt, J. D., “Treatment Of Landfill Leachate By The Fenton Process”, *Water Research*, 40, 3683–3694, 2006.
134. Tokumura, M., Sekine, M., Yoshinari, M., Znad, H. T., Kawase, Y.,” Photo-Fenton Process For Excess Sludge Disintegration”, *Process Biochemistry*, 42, 627–633, 2007.
135. Dewil, R., Baeyen, J., Neyens, E., “Fenton peroxidation improves the drying performance of waste activated sludge”, *Journal of Hazardous Materials*, B117, 161-170 2005.
136. Büyükkamacı, N., “Biological sludge conditioning by Fenton’s reagent”, *Process Biochemistry*, 39, 1503-1506, 2004.
137. Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S., “Zeytinyağı değirmeni atık sularının kombine proses elektro-Fenton reaksiyonu ve anaerobik çürütme ile arıtılması”, *Su Araştırması*, 10, 2007-2016, 2006.
138. Yu, Y., Chan, W. I., Liao, P. H., Lo. K. V., “Disinfection and solubilization of sewage sludge using the microwave enhanced advanced oxidation process”, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (1-3), 1143-1147, 2010.

139. Filibeli, A., Erden Kaynak, G., “Fenton prosesinin biyolojik arıtma çamurlarının minimizasyonu açısından değerlendirilmesi”, *Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu'08 Bildiriler Kitabı, İstanbul Teknik Üniversitesi* s. 525-544, 2008. ISBN: 9789755613437.
140. APHA/AWWA/WEF. In: Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D., “Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater”, 20th ed., Washington D.C.: American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, 1998.
141. EPA (Environmental Protection Agency), “Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes”, EPA/600/4-79/020, Cincinnati, Ohio, U.S.A, 1983.
142. Müller, G., Lehne, J., Schwedes, J., Battenberg, S., Naveke, R., Kopp, J., Dichtl, N., Scheminski, A., Krull, R., Hempel, D.C., “Disintegration of sewage sludges and influence on anaerobic digestion”, *Water Sci. Technol.*, 38, 8-9, 425-433, 1998.
143. Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., Leblanc, R.J., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y., “Ultrasonic Pretreatment Of Sludge”, *A Review, Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 1–18, 2011.
144. Tahmasebian, S., Borghei, S. M., Torkaman, M., Goudarzi, H. H., “Influence Of Ultrasonic Cell Disintegration On Excess Sludge Reduction In A Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2) , 2019.
145. Şahinkaya, S., “Disintegration Of Municipal Waste Activated Sludge By Simultaneous Combination Of Acid And Ultrasonic Pretreatment”, *Process Safety and Environmental Protection*, 93, 201-205, 2015
146. Babuponnusami, A., Muthukumar, K., “A Review On Fenton And Improvements To The Fenton Process For Wastewater Treatment”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 557-572, 2014. DOI: 10.1016/j.jece.2013.10.011.
147. Şahinkaya, S., Yakut, S.M., “A Comparative Study On Applicability Of Nano-Sized Iron(II, III)Oxide In Ultrasonicated Fenton Process”, *Environmental Engineering Research*, 25(1), 36-42, 2020. DOI: 10.4491/eer.2018.277.



148. Yildiz, S., Cömert, A., “Fenton Process Effect On Sludge Disintegration”, *International Journal of Environmental Health Research*, 30(1), 89-104, 2020. DOI: 10.1080/09603123.2019.1576162.
149. Wang, F., Ji, M., Lu, S. “Influence Of Ultrasonic Disintegration On The Dewaterability Of Waste Activated Sludge”, *Environmental Progress*, 25, 257–260, 2006.
150. Bagal, M.V., Gogate, P.R., “Wastewater Treatment Using Hybrid Treatment Schemes Based On Cavitation And Fenton Chemistry: A Review”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(1), 1-14, 2014. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2013.07.009.
151. Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P., “ A Review On Fenton-Like Processes For Organic Wastewater Treatment”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 762-787, 2016. DOI: 10.1016/j.jece.2015.12.016.
152. Banu, J.R., M.Gayathri devi, Kumar, S.A., Kumar, G., DucNguyen, D., Saratale, G.D., “Cost Effective Sludge Reduction Using Synergetic Effect Of Dark Fenton And Disperser Treatment”, *Journal of Cleaner Production*, 207, 261-270, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro. 2018.09.252.
153. Liang, J., Huang, J., Zhang, L., Sun, F., Ye, M., Liao, X., Huang, S., Suna, S., “High-Level Waste Activated Sludge Dewaterability Using Fenton-Like Process Based On Pretreated Zero Valent Scrap Iron As An In-Situ Cycle Iron Donator”, *Journal of Hazardous Materials*, 391, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122219.
154. Jessieleena, A.A., Priyanka, M., Saravanakumar, M.P., “Comparative Study Of Fenton, Fe<sup>2+</sup>/NaOCl And Fe<sup>2+</sup>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> On Tannery Sludge Dewaterability, Degradability Of Organics And Leachability Of Chromium”, *Journal of Hazardous Materials*, 402, 2020.
155. Wang, B.B., Shi, X., Liu, X.T., Zou, J.T., Li, H.J., Peng, D.C., Hea, F., “Insight Into The Fenton-Induced Degradation Process Of Extracellular Polymeric Substances (EPS) Extracted From Activated Sludge”, *Chemosphere*, 234, 318-327, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere. 2019.06.078.