

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK KONSANTRASYONDA YAĞ İÇEREN
ENDÜSTRİYEL ARITMA ÇAMURLARININ FENTON
PROSESİ İLE ÖN ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLKNUR DOMBAYCI HANCIOĞLU

DENİZLİ, ŞUBAT - 2017

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**YÜKSEK KONSANTRASYONDA YAĞ İÇEREN
ENDÜSTRİYEL ARITMA ÇAMURLARININ FENTON
PROSESİ İLE ÖN ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLKNUR DOMBAYCI HANCIOĞLU

DENİZLİ, ŞUBAT - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

İLKNUR DOMBAYCI HANCIOĞLU tarafından hazırlanan “YÜKSEK KONSANTRASYONUNDA YAĞ İÇEREN ENDÜSTRİYEL ARITMA ÇAMURLARININ FENTON PROSESİ İLE ÖN ARITIMI” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 17 Şubat 2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Doç. Dr. Gülbin ERDEN

.....

Üye

Prof. Dr. Osman Nuri AĞDAĞ

Pamukkale Üniversitesi

.....

Üye

Doç. Dr. Neval BAYCAN

Dokuz Eylül Üniversitesi

.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez alışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2012BSP023 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İLKNUR DOMBAYCI HANCIOĞLU

ÖZET

YÜKSEK KONSANTRASYONUNDA YAĞ İÇEREN ENDÜSTRİYEL ARITMA ÇAMURLARININ FENTON PROSESİ İLE ÖN ARITIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLKNUR DOMBAYCI HANCIOĞLU
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ.DR. GÜLBİN ERDEN)

DENİZLİ, ŞUBAT, 2017

Yürütülen yüksek lisans tezi kapsamında bir ileri oksidasyon yöntemi olan Fenton Prosesi, entegre et tesisi atıksu arıtma çamurlarının anaerobik yöntemle stabilizasyonu öncesinde çamur dezentegrasyonu amacıyla kullanılmıştır. Bunun yanı sıra Fenton Prosesi, mekanik su alma işlemi öncesinde çamurların su verme özelliklerini geliştirmek amacıyla bir şartlandırma işlemi olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada Fenton Prosesi Denizli’de bulunan entegre et tesisi atıksularının arıtıldığı bir atıksu arıtma tesisinden alınan çamurlara uygulanmıştır. Çalışmada ilk olarak proses koşullarının hem dezentegrasyon hem de şartlandırma açısından optimize edilmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Dezentegrasyon yöntemi için en uygun koşullar tayin edildikten sonra anaerobik çamur çürüme çalışmaları biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi ile yürütülmüştür. Yüksek lisans tezi deneysel çalışmalarından elde edilen sonuçlar, Fenton Prosesinin çamur dezentegrasyonu amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir. Çalışma sonucunda, Fenton Prosesinin çamurların su verme özelliklerini geliştirdiği belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Arıtma çamuru, Anaerobik Çürüme, Dezentegrasyon, Fenton Prosesi, Filtrelenebilirlik

ABSTRACT

PRE-TREATMENT OF INDUSTRIAL OILY SLUDGE WITH FENTON PROCESS

**MSC THESIS
İLKNUR DOMBAYCI HANCIOĞLU
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR:ASSOC. PROF.DR. GÜLBİN ERDEN)

DENİZLİ, ŞUBAT, 2017

In this graduate thesis, an advanced oxidation process of Fenton Process was applied to meat processing wastewater sludge for the purpose of sludge disintegration before anaerobic stabilization. In addition, Fenton Process was evaluated as a conditioning process used for improving dewatering characteristics of sludge before mechanical dewatering facilities. Fenton Process was applied to the meat processing wastewater's sludge samples were taken from a treatment plant located in Denizli, Turkey. In the first stage of the study, experiments were carried out to optimize the process conditions in terms of both disintegration and conditioning. After optimization studies for disintegration, sludge digestion studies were carried out using Biochemical Methane Potential (BMP) Test. The results of the thesis show that Fenton Process can be used as a sludge disintegration purpose. At the end of the study, it was determined that dewatering properties are improved by Fenton Process.

KEYWORDS:Anaerobic Digestion, Disintegration, Fenton Process, Filterability, Treatment sludge

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	v
ÖNSÖZ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
3. ANAEROBİK ÇÜRÜME	7
3.1. Anaerobik Çürüme Basamakları.....	9
3.1.1. Hidroliz.....	10
3.1.2. Asit Üretimi	11
3.1.3. Metan Üretimi	11
4. DEZENTEGRASYON PROSESİ.....	14
4.1. Dezentegrasyon Yöntemleri	15
4.1.1. Mekanik Dezentegrasyon	16
4.1.1.1. Vurgulu Elektrik Alan	16
4.1.1.2. Karıştırıcı Bilyeli Değirmenler.....	16
4.1.1.3. Yüksek Basıncılı Homojenizasyon Ünitesi	17
4.1.1.4. LysateSantrüfuj Yoğunlaştırıcı.....	17
4.1.2. Kimyasal Dezentegrasyon	18
4.1.2.1. Fenton Arıtımı	18
4.1.2.2. Ozon Arıtımı.....	19
4.1.2.3. Alkali Dezentegrasyon	19
4.1.3. Termal Dezentegrasyon.....	20
4.1.4. Biyolojik Dezentegrasyon	21
5. GEREÇLER VE YÖNTEM.....	23
5.1. Box-Wilson İstatistiksel Deney Metodu	23
5.2. Fenton Prosesi.....	24
5.3. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Testi.....	25
5.4. Analitik Metotlar	27
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
6.1. Çamur Özellikleri.....	31
6.2. Fenton Prosesi Koşullarının Çamurların Su Verme Özellikleri Açısından Değerlendirilmesi	31
6.3. Fenton Prosesinin Çamurun Dezentegrasyonu Üzerine Etkisi.....	36
7. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	42
8. Kaynaklar.....	43
9. ÖZGEÇMİŞ	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: Anaerobik Çürüme Basamakları.....	10
Şekil 3.2: Anaerobik çürüme sürecinde ve metan üretimindeki kritik biyokimyasal reaksiyonlar arasında hidroliz, asit üretimi, asetogenez ve metan üretimi yer alır. Metan üretimi asetat, hidrojen ve karbon dioksit ve metanol kullanılarak yapılabilir (Gerardi 2003).	13
Şekil 5.1: Fenton Prosesi uygulaması Jar testi düzeneği	25
Şekil 5.2: BMP deney düzeneği	27
Şekil 5.3: KES Testi düzeneği	28
Şekil 6.1: Çamur suyundaki KES azalma veriminin H_2O_2 'in fonksiyonu olarak artan Fe(II) konsantrasyonu ile değişimi.....	33
Şekil 6.2: Çamur suyundaki KES azalma veriminin Fe(II)'in fonksiyonu olarak artan H_2O_2 konsantrasyonu ile değişimi.....	34
Şekil 6.3:Çamur suyundaki ÖFD azalma veriminin H_2O_2 'in fonksiyonu olarak artan Fe(II) konsantrasyonu ile değişimi.....	36
Şekil 6.4: Çamur suyundaki ÖFD azalma veriminin Fe(II)'in fonksiyonu olarak artan H_2O_2 konsantrasyonu ile değişimi.....	39
Şekil 6.5:Çamur dezentegrasyon derecesinin H_2O_2 'in fonksiyonu olarak artan Fe(II)konsantrasyonu ile değişimi.....	40
Şekil 6.6: BMP Testi sonuçları	41

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Anaerobik bozunma esnasında biyogaz üretim ve bileşimi	8
Tablo 5.1: Box-Wilson İstatistiksel Deney Metoduna göre Belirlenen Deney Koşulları.....	23
Tablo 6.1: Ham çamur özellikleri	31
Tablo 6.2: Box-Wilson istatistiksel deney metoduna göre KES azalma verimi için belirlenen sabitler ve değerleri	32
Tablo 6.3: Deneyler sonucunda gözlenen ve Box-Wilson istatistiksel deney modelinde Beklenen KES azalma verimleri	32
Tablo 6.4: Box-Wilson istatistiksel deney modeline göre belirlenen sabitler	34
Tablo 6.5: Deneyler sonucunda gözlenen ve Box-Wilson istatistiksel deney modelinde beklenen ÖFD azalma verimleri	35
Tablo 6.6: Box-Wilson istatistiksel deney modeline göre belirlenen sabitler	38
Tablo 6.7: Deneyler sonucunda gözlenen ve yanıt yüzey deney modelinde beklenen dezenteğrasyon derecesi değerleri	38
Tablo 6.8: BMP testi koşulları	40

ÖNSÖZ

Çamur miktarının kaynağında azaltılması, taşıma maliyetinin azaltılması ve bertaraf işlemlerinin kolaylaşması açısından oldukça önemlidir. Atıksu arıtma işlemleri sonucunda oluşan arıtma çamurlarının bertarafı sırasında çamurun stabilize edilerek; organik madde miktarının indirgenmesi, koku ve patojen mikroorganizma gelişiminin önlenmesi amacıyla anaerobik çürüme işlemi; çamurun hacminin azaltılarak taşıma maliyetinin azaltılması, çamur düzenli depolama alanlarında bertaraf edilecekse sızıntı suyu oluşumunun en aza indirilmesi ve taşıma işleminin kolaylıkla yapılabilmesi gibi amaçlarla susuzlaştırma işlemi, yaygın olarak uygulanan işlemlerdir.

Anaerobik çürüme, çamur stabilizasyonu için kullanılan en eski proseslerden biridir. Anaerobik çürüme işlemi; hidroliz, fermentasyon ve metanlaşma olmak üzere üç adımdan oluşmaktadır ve anaerobik çürüme işleminde organik maddeler biyolojik olarak parçalanarak son adımda CO₂ ve CH₄'e dönüşmektedir (Filibeli 2009). Anaerobik stabilizasyon işlemi ile temiz enerji olarak nitelenen metan gazı eldesi mümkün olmaktadır. Arıtma çamurlarının anaerobik çürütülmesi hız sınırlayıcı hidroliz aşaması sebebiyle oldukça yavaş bir süreçtir (Li vd., 1992). Anaerobik çürüme prosesinin oldukça yavaş bir süreç olması ve çürüme sonrasında organik maddelerin tümüyle parçalanamaması nedeniyle tam stabilizasyonun sağlanamaması ve elde edilen biyogaz miktarının az olması araştırmacıları anaerobik çürümeyi hızlandıracak ve stabilizasyon derecesini arttırmayı sağlayacak yeni yöntemler geliştirmeye yöneltmiştir (Bougrier vd., 2006; Weemaes vd., 2000). Çamur dezentegrasyonu anaerobik stabilizasyon işlemi öncesinde çamurların şartlandırılması ile stabilizasyon derecesinin arttırılmasını hedeflemektedir. Dezentegrasyon işleminde, dış etmenler ile çamur flok yapısı dejenere olmakta, bakteri hücre duvarları parçalanmaktadır. İşlem sonucunda anaerobik olarak stabilize edilen çamur daha düşük miktarda ve daha stabil olmaktadır. Organik maddenin yüksek derecede parçalanması klasik anaerobik çürüme işlemine göre daha fazla biyogaz eldesine olanak sağlamaktadır. Mekanik su alma işleminden önce çamurların su verme performanslarının arttırılması amacıyla şartlandırma işlemi uygulanmakta

olup, polimer kullanımıyla yapılan kimyasal şartlandırma bu amaçla en yaygın olarak uygulanan proseslerdir.

Yürütüleb kapsamında, Fenton prosesi, Denizli'de bulunan bir entegre tesisi atıksu arıtma tesisi kaynaklı arıtma çamurlarına uygulanmıştır. Prosesi, evsel nitelikli arıtma çamurlarına uygulanmıştır. Deneysel çalışma kapsamında Fenton Prosesi, entegre et tesisi çamurlarının biyolojik olarak parçalanabilirliğini geliştirmek amacıyla bir ön arıtma işlemi olarak kullanılmıştır. Çalışma da aynı zamanda, Fenton Prosesi çamurların mekanik su alma işlemlerinden önce su verme özelliklerini geliştiren bir şartlandırma prosesi olarak değerlendirilmiştir. Tez kapsamında yürütülen deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar, Fenton prosesi ile çamurun filtrelenebilirlik özelliklerinin geliştiği ortaya konmuştur. En düşük KES değeri ise 5 g Fe(II)/ kg KM ve 100 g H₂O₂/ kg KM dozu uygulandığında elde edilmiş olup bu dozda ham çamura oranla KES değerindeki azalma %57 olarak hesaplanmıştır.

Fenton prosesi uygulaması sonrasında çamur sıvı fazında meydana gelen KOİ artışı, çamur örneklerinin anaerobik çürüme işleminde ham çamur örneğine oranla daha yüksek derecede stabilize edilebileceğini ve daha fazla metan gazı oluşumuna olanak sağlayacağını göstermiştir.

1. GİRİŞ

Atıksu arıtma işlemleri sonucunda oluşan arıtma çamurlarının bertarafı sırasında çamurun organik madde içeriğinin azaltılarak koku ve patojen mikroorganizma oluşumunun önlenmesi amacıyla uygulanan stabilizasyon işlemleri, çamurun hacminin azaltılarak taşıma maliyetinin azaltılması, çamur deponide bertaraf edilecekse sızıntı suyu oluşumunun en aza indirilmesi ve taşıma işleminin kolaylıkla yapılabilmesi gibi amaçlarla susuzlaştırma işlemi, yaygın olarak uygulanan işlemlerdir.

Anaerobik çürüme işleminin arıtma çamurunun stabilizasyonunu sağlaması yanında en önemli avantajı organik maddenin indirgenmesi ile temiz enerji kaynağı olarak nitelenen biyogaz üretiminin mümkün olmasıdır. Buna karşılık anaerobik çürüme prosesi yüksek alıkonma süreleri ve dolayısıyla büyük tank hacimleri gerektirmektedir. Dezentegrasyon işlemi arıtma çamurlarının yüksek oranda stabilize edilmesi ve çamur miktarının en aza indirilmesi amacıyla ön arıtma işlemi olarak geliştirilmiştir. Ülkemizde biyolojik çürüme işlemini hızlandırmak, stabilizasyon derecesini arttırmak amacıyla çamura bir ön arıtma işlemi uygulaması olmamakla birlikte, literatürde kentsel nitelikli arıtma çamurlarının dezentegrasyonu amacıyla yapılan laboratuvar ölçekli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmaların sonucunda dezentegrasyon işleminin yüksek yağ içeriğine sahip endüstriyel atıksulardan kaynaklanan arıtma çamurlarının anaerobik çürüme performanslarını arttırdığı belirlenmiştir. yüksek yağ içeriğine sahip endüstriyel atıksulardan kaynaklanan arıtma çamurları için yüksek organik madde içerikleri dolayısıyla, dezentegrasyon uygulaması sonrasında anaerobik çürüme işlemi uygulandığında yüksek miktarda biyogaz oluşumu beklenmektedir.

Yüksek lisans tezinin genel amacı entegre et tesisi atıksu arıtma tesisi çamurlarının miktarının en aza indirilerek (çamur minimizasyonu) çevreye en az zarar verecek şekilde bertarafının sağlanmasının yanı sıra; anaerobik çürüme veriminin ve çürüme hızının artırılarak (büyük miktarda metan gazı oluşumuna olanak verilerek) enerji elde edilmesidir. Buna bağlı olarak çamur arıtımı amacıyla Fenton Prosesi kullanılmıştır.

Yüksek lisans tezi kapsamında Fenton Prosesinin ön arıtma işlemi olarak uygulanması durumunda çamurların anaerobik çürüme verimi ve mekanik su alma işlemlerindeki su verme özelliklerinin değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışma sonucunda Fenton Prosesinin anaerobik çürüme öncesinde bir ön arıtma işlemi olarak kullanıldığında çamurun dezentegrasyonunu sağlayarak stabilizasyon derecesini arttırdığı ve çürüme işleminde daha fazla metan gazı oluşumuna olanak sağladığı belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda Fenton Prosesinin çamurların filtrelenebilirlik özelliğini geliştirdiği ve mekanik su alma işleminden önce çamurların su verme kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Arıtma işlemleri sonucunda oluşan çamurun biyolojik arıtma sistemlerinde arıtımı ve bertaraf edilmesi yaklaşık olarak toplam atıksu arıtma maliyetinin yarısını oluşturmaktadır (Egemen ve diğ. 2001; Yasui ve diğ. 1996). Çamur miktarının kaynağında azaltılması, taşıma maliyetinin minimize edilmesi ve bertaraf işlemlerinin kolaylaşması açısından oldukça önemlidir. Arıtma çamurlarının arazide depolanarak nihai bertarafı yapılacaksa, nihai bertaraf öncesinde yaratabilecekleri problemlerin en aza indirilmesi amacıyla arıtılması gerekmekte olup, çamurun stabilizasyonu çamur arıtımında karşılaşılan en büyük problemlerden biridir (Spinosa 2007).

Anaerobik çürüme, çamur stabilizasyonu için kullanılan en eski proseslerden biridir. Bu proses moleküler oksijen yokluğunda organik ve inorganik maddelerin parçalanması olarak tanımlanmaktadır. Anaerobik çürüme işlemi; hidroliz, fermantasyon ve metanlaşma olmak üzere üç adımdan oluşmaktadır ve anaerobik çürüme işleminde organik maddeler biyolojik olarak parçalanarak son adımda CO₂ ve CH₄'e dönüşmektedir (Filibeli 2009). Anaerobik çürüme işleminin en önemli avantajı çamurun stabilize edilerek organik madde içeriğinin azaltılması ve biyokatı adı verilen çevreye zararsız ve kolaylıkla susuzlaştırılabilen bir maddeye dönüştürülmesidir (Dentel 2001). Anaerobik çürüme işleminin diğer avantajları ise düşük enerji gereksinimi, düşük çamur oluşumu ve anaerobik çürümenin son ürünü olan biyogazın bünyesindeki metanın enerji eldesi amacıyla kullanılabilmesidir (Novak ve diğ. 2003; Speece 1996).

Santrifürlüme, belt filtre ve plakalı pres filtre gibi mekanik su alma işlemleri çamur suyunun alınarak çamur hacminin azaltılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Scholz, 2006). Mekanik su alma işlemi çamurun nihai bertaraf alanına taşınma maliyetinin azaltılması ve nihai bertaraf işlemlerinin kolaylaştırılması açısından oldukça önemlidir (Gray, 2005). Anaerobik olarak çürütülen çamurların nihai olarak düzenli depolama tesislerinde bertaraf edilebilmesi için şu anda ülkemizde yürürlükte olan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'nde yer alan atıkların düzenli depolama tesislerine depolanabilme kriterlerini sağlaması gerekmektedir. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne (TAKY, 2005) göre

atıklar inert, tehlikesiz ve tehlikeli olmak üzere üç sınıfta toplanmıştır. Daha önce yapılmış olan çalışmalar Ülkemizde evsel nitelikli atıksuları arıtmakta olan aktif çamur tesislerinden kaynaklanan atık çamurlarda toplam organik karbon (TOK) ve çözünmüş organik karbon (ÇOK) parametrelerinin katı atık depolama alanlarında düzenli depolama açısından öngörülen seviyede sağlanamadığını ve bu atık çamurların “Tehlikeli Atık” kategorisine girdiğini göstermiştir (Eldem ve diğ. 2006; Uk ve diğ. 2005). Literatürde yüksek yağ içeriğine sahip organik kökenli endüstriyel çamurlar için böyle bir çalışmaya rastlanmamış olmakla birlikte, bu çamurların yağ ve yüksek organik madde içerikleri göz önüne alındığında tehlikeli atık sınıfında değerlendirileceğini söylemek mümkündür. Çamurların tehlikeli atık sınıfında olması bu çamurların depolama alanlarına kabulünü imkânsızlaştırmakta ve nihai bertaraf öncesinde çamurdaki organik madde içeriğinin azaltılması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Arıtma çamurlarının anaerobik çürütülmesi hız sınırlayıcı hidroliz aşaması sebebiyle oldukça yavaş bir prosestir (Li ve diğ. 1992). Çamur dezentegrasyonu, anaerobik çürüme öncesinde anaerobik çürüme işleminde hız sınırlayıcı adım olan hidroliz aşamasını elimine etmek ve anaerobik stabilizasyon derecesini arttırmak amacıyla ön arıtma olarak geliştirilmiştir (Bougrier ve diğ. 2005; Weemaes ve diğ. 2001).

Arıtma çamuru dezentegrasyonu, dış gerilmelerin etkisiyle arıtma çamurunun yapısal özelliklerinin bozulması olarak tanımlanabilir. Fiziksel, kimyasal veya biyolojik etkenler uygulanarak dezentegrasyon gerçekleştirilebilir. Dezentegrasyon işlemi çamurun pek çok özelliğini değiştirmektedir (Müller ve diğ. 2004). Dezentegrasyon işleminde, dış etmenlerle çamur flok yapısı tahrip edilmekte, bakteri hücre duvarları parçalanmakta ve organik hücre bileşenleri sıvı faza geçmektedir (Vranitzky ve diğ. 2005). Dezentegrasyon uygulamasıyla stabilizasyon derecesinin artmasına bağlı olarak klasik anaerobik çürüme işlemine göre daha düşük miktarda çamur üretimi, daha stabil bir çamur ve daha yüksek miktarda biogaz eldesi mümkün olmaktadır (Wang ve diğ. 2005). Ultrasonik arıtma (Tiehm ve diğ. 2001; Nickel ve diğ. 2007; Zawieja ve diğ. 2008; Pham ve diğ. 2009; Biyu ve diğ. 2009; Erden ve Filibeli 2010), ozon oksidasyonu (Bougrier vd., 2006; Magdalena vd., 2007), mekanik dezentegrasyon (Lehne vd., 2001), Fenton prosesi (Erden Kaynak ve

Filibeli 2008), alkali arıtma (Lin ve diğ. 2007; Chang ve diğ. 2002), termal arıtma (Barjenbruch ve diğ. 2003) ve enzim kullanımıyla biyolojik hidroliz (Ayol ve diğ. 2007; Lai ve diğ. 2001) birçok araştırmacı tarafından çamur dezentegrasyonu amacıyla pilot ölçekte ve laboratuvar ölçeğinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan mekanik bir yöntem olan ultrasonik arıtmanın ve kimyasal bir yöntem olan ozon oksidasyonunun arıtma çamurlarının dezentegrasyonunda çok iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Yukarıda bahsedilen dezentegrasyon yöntemleri kentsel nitelikli arıtma çamurunda uygulanmış olup, literatürde bu yöntemlerin daha yüksek konsantrasyonda yağ ve organik madde içeren çamurlarda uygulamasına rastlanmamıştır.

Yürütülen yüksek lisans tezi kapsamında kullanılan Fenton Prosesi radikal oluşumu prensibine dayalı ve ileri atıksu arıtımında kullanılan bir ileri oksidasyon yöntemidir. Fenton prosesi hidrojen peroksitin oksitleyici etkisi ve demir iyonlarının katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. Literatürde Fenton prosesinin kentsel nitelikli arıtma çamurlarının su verme özelliğini geliştirdiğini gösteren az sayıda çalışma bulunmaktadır (Kaynak ve Filibeli 2008).

Literatürde, yüksek oranda yağ içeren petrol rafinerisinden kaynaklanan arıtma çamurlarının arıtımına yönelik az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Yapılmış olan bir çalışmada yağ giderimi amacıyla farklı tipte üç bakteri kültürü kullanılmıştır. Çalışma sonucunda yaklaşık %59 oranında yağ giderimi sağlanmıştır (Verma ve diğ. 2006). Aynı kaynaklı çamur örneğinde yapılan başka bir çalışmada yağ giderimine yönelik olarak olgunlaşmış yağ kompostu, mutfak atıkları kompostu, parçalanmış odun artıkları karışımını içeren biyoreaktörler kullanılmış; biyolojik olarak zor parçalanan poliaromatik hidrokarbon (PAH) içeriğinin çamurlardaki yağın biyolojik degradasyon hızını yavaşlattığı sonucuna varılmıştır (Kriipsalu ve diğ. 2007). Petrol rafinerisinden kaynaklanan arıtma çamurların yağ içerikleri yanında yüksek konsantrasyonlarda poliaromatik hidrokarbon (PAH) içermesi nedeniyle rafineri çamurlarında yağ giderimi farklı bir çalışma konusu olarak karşımıza çıkmaktadır. Literatürde biyolojik parçalanabilirlik çalışmaları yanı sıra yüksek yağ içeriğine sahip endüstriyel arıtma çamurlarının su verme özelliklerinin geliştirilmesine yönelik az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Büyükkamacı ve Küçükselek (2007) yaptıkları çalışmada petrokimya çamurlarının mekanik su alma işlemlerinden önce su verme

özelliklerini geliştirmek amacıyla kimyasal şartlandırma işlemini uygulamış; kimyasal şartlandırma uygulamalarında, klasik şartlandırıcılar olarak bilinen alum, kireç, farklı özelliklerdeki polielektrolitleri ve yaygın kullanımı olmayan bentonit, uçucu kül ve alçı taşı denenmiştir. Çalışma sonucunda en iyi su verme özelliklerine katyonik polielektrolit kullanımı ile ulaşılmıştır. Bir diğer çalışmada yine Petrokimya çamurlarına dondurma çözme ile şartlandırma işlemi uygulanmış bu uygulama ile yağ ve su fazının ayrıldığı belirlenmiştir (Jean ve diğ. 1999). Yukarıda bahsedilen bu iki çalışmada su alma veriminin yaklaşık %90 olduğu belirlenmiştir. Diğer bir çalışmada, hayvan yemi üreten bir fabrika atıksularının arıtıldığı tesisten alınan yağlı çamur örnekleri elektrokinetik yöntemle şartlandırılmış ve su alma verimi yaklaşık %52 olarak belirlenmiştir (Yang ve diğ. 2005). Uygulanan yöntemler yağlı çamurların su verme özelliklerini geliştirmekle birlikte, bu çamurların organik madde içeriğinin azaltılmadan bertaraf edilmesi hem alıcı ortam açısından uygun değildir, hem de yağlı çamurdan elde edilebilecek enerjinin kaybedilmesi demektir.

Yukarıda özetlenen çalışmalarda, yüksek yağ içeriğine sahip arıtma çamurlarının arıtımı ve şartlandırılması ile ilgili olarak petrokimya çamurları ile yapılmış olan çalışmalara rastlanmıştır. Arıtma çamuru dezentegrasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar ise kentsel nitelikli arıtma çamurları ile sınırlıdır. Yürütülen yüksek lisans tezi kapsamında yüksek yağ içeriğine sahip endüstriyel kökenli çamur olarak entegre et tesisi arıtma çamurları seçilmiştir. Seçilen yöntem çamurların çevreye en az zarar verecek şekilde bertaraf edilmesini ve aynı zamanda çamur içeriğindeki organik maddenin faydalı kullanımını hedeflemektedir. Literatürde kentsel nitelikli arıtma çamurlarının dezentegrasyonuna yönelik çalışmalar bulunmakla birlikte bu yöntemin yüksek yağ içeriğine sahip arıtma çamurlarında kullanımı ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Literatürde, yüksek yağ içeriğine sahip arıtma çamurlarının dezentegrasyonunun, anaerobik çürüme, su verme özellikleri ve düzenli depolama alanında bertaraf edilebilirliğini kapsayan detaylı bir çalışma bulunmamaktadır. Tez kapsamında, yüksek yağ içeriğine sahip arıtma çamurlarının dezentegrasyonu ile anaerobik çürüme işlemlerinde yüksek stabilizasyon verimine ulaşılacağı ve elde edilen biyogaz miktarının artacağı ve çamurun düşük organik madde içerisine bağlı olarak düzenli depolama alanında güvenli bir şekilde bertaraf edilebileceği hedeflenmiştir.

3. ANAEROBİK ÇÜRÜME

Anaerobik çürüme; organik maddelerin oksijensiz ortamda anaerobik mikroorganizmalarla ayrışması sırasında meydana gelen çok adımlı biyokimyasal reaksiyonlardan oluşan biyolojik bir süreçtir (Sayın ve Erdoğan 2011). Organik atıkların çürümesi sonucu metan ortaya çıktığı 18. yüzyıldan beri bilinmektedir. 19.yüzyılın ortalarında bu ayrışmada bakterilerin rol oynadığı anlaşılmıştır. Bununla birlikte anaerobik arıtmanın evsel atık su arıtma tesisi çamurlarının çürütülmesinde kullanılabileceği 1881 yılında ortaya koyulmuştur (İlkiliç ve Deviren 2011).

Çamur miktarının kaynağında azaltılması, taşıma maliyetinin minimize edilmesi ve bertaraf işlemlerinin kolaylaşması açısından oldukça önemlidir. Anaerobik çürüme, çamur stabilizasyonu için kullanılan en eski proseslerden biridir. Bu proses moleküler oksijen yokluğunda organik ve inorganik maddelerin parçalanması olarak tanımlanmaktadır (Filibeli 1998). Anaerobik çürüme çeşitli mikroorganizma grupları arasındaki bir dizi metabolik etkileşimin sonucudur. Anaerobik çürüme işlemi 3 adımdan oluşur; hidroliz, asitejenez ve metanojenezdir. Birinci grup mikroorganizmalar polimerik maddeleri glikoz ve aminoasitler gibi monomere hidrolize eden enzimler sağlar. Bunlar daha sonra ikinci grupta yani asitogenik bakterilerden daha yüksek uçucu yağ asitlerine, H₂'ye ve asetik aside dönüştürülür. Son olarak metajenik olan 3. Grup bakteri H₂, CO₂ ve asetatı CH₄'e dönüştürülür (Verma 2002).

Anaerobik çürüme sisteminin başlıca avantajları diğer arıtma yöntemleri ile karşılaştırılmıştır;

- Stabilize biyokatı üretimi daha iyi bir arıtma ve çevresel güvenlik için güvenilebilir bir kullanım sağlar.
- Biyogaz üretimi yüksek enerji içerir. Uçucu katı maddelerde kg başına 1000 litre biyogaz üretilmektedir.
- Koku ve patojenler, biyokatılar ile birlikte azaltılacaktır.

Tablo 3. 1: Anaerobik bozunma esnasında biyogaz üretim ve bileşimi

Alt tabaka	Biyogaz Üretimi (L/kg)	Metan İçeriği (%)
Karbonhidrat	790	50
Yağlar	1250	68
Proteinler	700	71

Anaerobik çürüme, organik materyalleri bazı bakteri türleri tarafından metan ve CO₂ 'ye dönüştürüldüğü bir prosestir. Prosesin avantajları ve dezavantajları aşağıda belirtilmektedir.

Avantajlar:

- Yüksek ve orta konsantrasyonlardaki atıksularda ($BOI_5 \geq 1000$ mg/L) anaerobik sistemin kullanılması, aerobik sisteme göre daha ucuzdur.
- Biyokati üretimi çok düşüktür.
- Nutrient ihtiyacı düşüktür.
- Havalandırma için enerji ihtiyacı yoktur.
- Faydalı bir son ürün olan metan üretilir.
- Uygun şartlar altında nispeten yüksek yükleme hızı uygulanması mümkündür.
- Arıtma oksijen transferi ile sınırlı değildir.
- Aerobik arıtmayla karşılaştırıldığında alan ihtiyacı daha küçüktür.
- Anaerobik çürüme kullanılan ekipmana göre nispeten düşük maliyetli bir teknolojiye sahiptir.
- Mevsimsel olarak kullanılması uygundur.
- Hem büyük hem de küçük kekler için anaerobik sistem uygulanması uygundur.

Dezavantajlar:

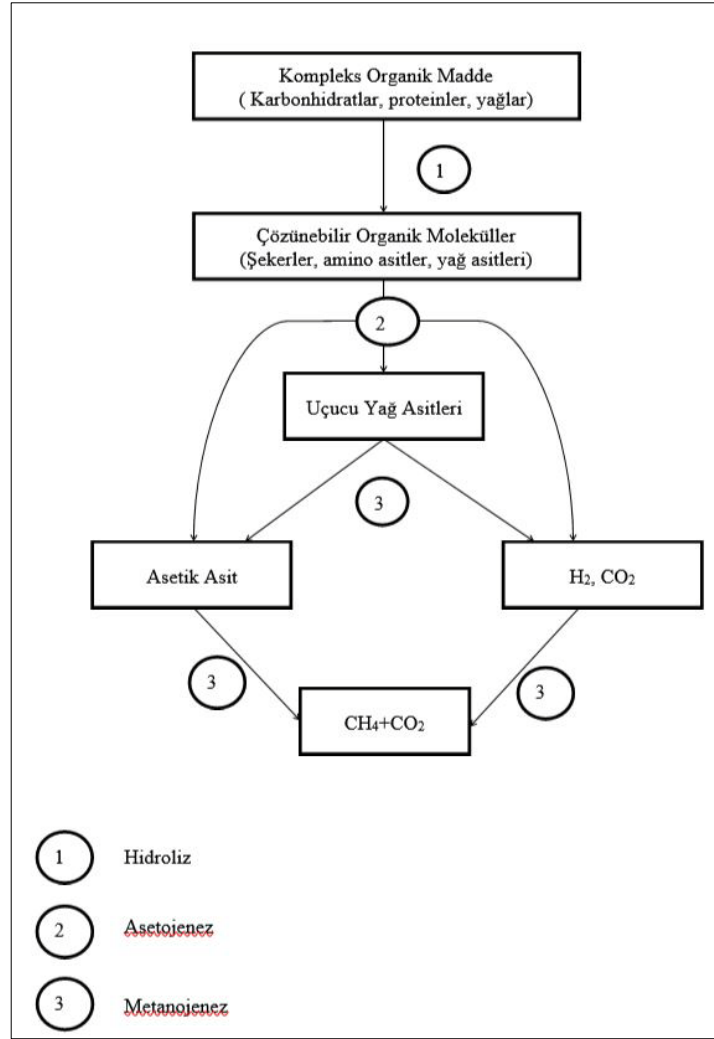
- Yüksek sıcaklık ihtiyacı vardır. ($25^{\circ}C - 60^{\circ}C$)
- Metan bakterileri, çok yavaş üretilir ve çevresel hassasiyetleri çok fazladır.
- Yüksek konsantrasyonlu ($BIO_5 \geq 1500$ mg/L) atıksular için verimli olmasına rağmen, düşük konsantrasyonlu atıksular için bazı dezavantajları olabilir.
- Anaerobik çürüme prosesi oldukça hassas bir proses olmasından dolayı bazı kimyasalların ($CHCl_3$, CCL ve CH) açığa çıkmasına neden olur.
- Anaerobik bakterileri büyüme hızı yavaş olduğundan işlemin başlama süresi oldukça uzun sürer.

- Anaerobik çürüme prosesi temel olarak ön arıtma metodudur. Sonuç olarak arıtmadan geçirilen atıksu alıcı ortama deşarj edilmeden önce, nihai bir arıtmaya tabi tutulması gereklidir (Filibeli vd., 2009)

3.1. Anaerobik Çürüme Basamakları

Anaerobik çürüme üç ana basamaktan oluşur; hidroliz, asitojenez ve metanojenezdir.

1. Mikroorganizmalar tarafından üretilen hücre dışı enzimlerin organik bileşikleri basit çözülebilir bileşiklere ayrıştırdığı hidroliz basamağı,
2. Asit oluşturan bakterilerin basit organik bileşikleri uçucu asitlere dönüştürdüğü asit üretim basamağı,
3. Asetik asit kullanan metan bakterilerinin asetik asiti parçalayarak, hidrojen kullanan metan bakterilerinin hidrojen ve karbondioksiti kullanarak metan ürettikleri metan üretimi safhası(Ekinci 2007).



Şekil 3. 1: Anaerobik Çürüme Basamakları

3.1.1. Hidroliz

Çoğu atık bileşimi parçalanamaz özelliğe sahiptir, dolayısıyla doğrudan mikroorganizmalar tarafından arıtılması imkânsızdır. Bu yüzden, kompleks ve çözünmeyen organiklerin hidrolizi bakteriler tarafından enerji ve besin kaynağı olarak kullanılmaları için önemlidir. Örneğin selüloz, yağlar ve metan oluşturmak için hidroliz safhasından geçmelidir. Hidroliz sırasında organik maddelerin stabilizasyonu mümkün değildir. Bu aşamada yalnızca, organik materyallerin mikroorganizmalar tarafından kullanılabilen bir yapıya dönüştürülmesi gerçekleştirilir. Hidroliz safhası üretilen enzimlerin bakteri grupları tarafından çevreye verildiği şekilde yapılır.

Bakteriler organik maddeleri tamamen asimile etmesi mümkün değildir. Çünkü bu materyaldeki organik yapılar kolayca bozunmaz. Sonuç olarak toplam stabilizasyon oranı ve metan fermantasyonu stabilizasyonun başlangıcı olan hidroliz

aşamasının tamamlanmasına bağlıdır. Kompleks organik madde, kimyasal maddeler arasındaki kimyasal bağları ayırmak için su kullanarak basit çözünen organik moleküllere dönüştürür. Hidrolize olan kompleks organik maddeleri karbonhidratlar, yağlar ve proteinler, ferrodoksinoksidasyonu ile üretilen yağ asitlerine, alkol, karbondioksit, amonyum, formik asit ve hidrojene fermente edilir.

3.1.2. Asit Üretimi

Bu aşamada hidroliz ürünleri asetik propiyonik ve bütirik asit gibi basit organik asitler ile etanol, karbondioksit ve hidrojene dönüştüren, asit oluşumları olarak bilinen mikroorganizmalar tarafından kolaylaştırılır. Asit oluşturma aşaması 2 adet reaksiyon içerir: Fermantasyon ve asetogenez. Fermantasyon esnasında hidrolizin çözülmüş organik ürünleri propiyonik, formik, bütirik, valerik v.b. ketonlar ve alkoller gibi çoğunlukla uçucu (kısa zincirli) yağ asitleri olan basit organik bileşikler haline dönüştürülür.

Asetogenez karbonhidrat fermantasyonu ile tamamlanır ve metanojenler tarafından kullanılabilen asetat bileşiklerin oluşumu sonuçlanır. Propiyonik ve bütirik asit gibi bileşiklerin asetogenezinde hidrojenin varlığı kritik bir öneme sahiptir. Bu reaksiyonlar ancak H_2 konsantrasyonu çok düşükse devam edebilir. Bu nedenle, hidrojen temizleyici bakterilerin varlığı, bu reaksiyonun temel termodinamik fizibilitesidir (Arsova2010).

3.1.3. Metan Üretimi

Son aşamaya metanogenez denir. Bu aşamada, metan, metanojenler denilen bakteriler tarafından üretilir. Bu bakteriler metan üretir. Bir gruba hidrojenotrofik metanojenler denir ve hidrojen gazını ve karbon dioksiti metana dönüştürürler. Diğer gruba asetotrofik metanojenler denir, asetatı metan ve karbondioksite ayırırlar (Kurdoğlu 2011).

Üretilen toplam metanın üçte ikisi, asetik asidin dönüştürülmesi ya da metanol gibi ikinci aşamada oluşan alkolün fermantasyonu ile elde edilir. Üretilen metanın diğer 1/3'ü ise karbon dioksitin hidrojen ile indirgenmesinin sonucudur (Arsova2010). Organik maddenin anaerobik bozunması sırasında üretilen metanın % 70'inin kaynağı asetatıdır. Ancak, asetik asidin metanojene dönüşme oranları ve mikroorganizmaların atıksuya adaptasyonu yavaş olduğundan, bu aşama, başlangıç

periyodunun daha da uzamasına neden olur. Organik asitlerin metana dönüşmesinde, safhanın çok az enerjiye ihtiyacı vardır, büyüme hızı yavaştır ve sentezin yapı verimliliği de düşüktür.



Sistemde kalan % 28 oranındaki kısmın % 13'ü propionik asit, % 15'i ise diğer ara ürünlerdir. Bunlar, bir enerji kaynağı olarak hidrojen kullanarak CO₂'nin metan bakterilerini azaltması sonucunda oluşur.



Anaerobik işlem sırasında üretilen gaz miktarı, çözülmüş organik madde miktarına bağlıdır. Sistemin organik madde kütle dengesi hesaplanırken, bu durum sistem verimliliği tahmini kolaylaştırır. CH₄, CO₂ ve H₂S üretilen ana gaz bileşenleridir. Genel olarak, metanojenler çok hassas bir mikroorganizma grubudur. Düşük pH seviyelerine, ağır metallere, organik kirleticilere, amonyaklara ve hatta az miktarda oksijene karşı duyarlıdırlar (Kurdoğlu 2011). Üretilen gazın ve aynı zamanda uçucu asit, H₂ ve pH'nın CO₂ ve H₂S yüzdelerinin sürekli izlenmesi, arıtmada olası herhangi bir problemin erken tahmini için önemli parametrelerdir. Anaerobik arıtma ünitesindeki pH düşüşü, sistemi olumsuz etkilemektedir.

Sonuç olarak, üretilen gazdaki CO₂ miktarı sürekli olarak kontrol edilmelidir. CO₂ konsantrasyonu, işlem safhasının belirlenmesinde önemlidir. Örneğin, üretilen biyogazın normalde % 31-35'i CO₂'dir ve bu yüzde bozunmanın iyi bir evrede olduğunu gösterir (Filibeli vd., 2009)

Hidroliz

Kompleks Karbonhidratlar \longrightarrow Basit şekerler

Kompleks lipitler \longrightarrow Yağ asitleri

Kompleks proteinler \longrightarrow Amino asitler

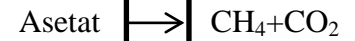
Asit Üretimi

Basit şekerler + yağ asitleri + amino asitler \longrightarrow asetat dahil olmak üzere organik asitler + alkoller

Asetogenez (Asetat Üretimi)

Organik asitler + alkoller \longrightarrow asetat

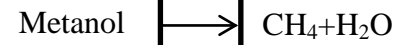
Metan üretimi: Asetoklastik Metanogenez



Metan üretimi: Hidrojenotrofik Metanogenez



Metan üretimi: Metiltrofik Metanogenez



Şekil 3. 2: Anaerobik çürüme sürecinde ve metan üretimindeki kritik biyokimyasal reaksiyonlar arasında hidroliz, asit üretimi, asetogenez ve metan üretimi yer alır. Metan üretimi asetat, hidrojen ve karbon dioksit ve metanol kullanılarak yapılabilir (Gerardi 2003).

4. DEZENTTEGRASYON PROSESİ

Çamur dezentegrasyonu, çürüme öncesinde çürüme işleminde hız sınırlayıcı adım olan hidroliz aşamasını elimine etmek ve stabilizasyon derecesini arttırmak amacıyla ön arıtma olarak geliştirilmiştir (Bougrier ve diğ. 2005; Weemaes ve diğ. 2000). Dezentegrasyon işlemi, çamur çürüme işlemi ile karıştırılmakla birlikte, mekanizması itibariyle sadece organik maddenin indirgenmesi işlemini kapsayan çürüme işleminden oldukça farklı ve daha ileri bir arıtma tekniğidir. Arıtma çamuru dezentegrasyonu, dış gerilmelerin etkisiyle arıtma çamurunun yapısal özelliklerinin bozulması olarak tanımlanabilir. Fiziksel, kimyasal veya biyolojik etkenler uygulanarak dezentegrasyon gerçekleştirilebilir. Dezentegrasyon işlemi çamurun pek çok özelliğini değiştirmektedir (Müller ve diğ. 2004). Dezentegrasyon prosesi ile, d etmenler ile flok yapı tahrip edilmekte, bakteri hücre duvarları parçalanmakta, organik hücre bileşenleri sıvı faza geçmektedir (Vranitzky and Lahnsteiner 2005). Dezentegrasyon sonrasında sıvı faz, hücre içi bileşenleri olan aminoasit, nükleik asit ve yağ asitleri gibi çözülmüş organik bileşikler ve çözünebilir formdaki diğer organik bileşenleri içermektedir. Sıvı faz karbon, azot ve fosfor bileşikler açısından oldukça zengindir. Karbon bileşikler daha sonraki biyolojik proseslerde kolaylıkla parçalanabilirler, bu bileşikler atıksu arıtımında denitrifikasyon veya ileri biyolojik fosfor giderimi proseslerinde karbon kaynağı olarak kullanılabilirler (Müller ve diğ. 2004; Vranitzky and Lahnsteiner 2005). Dezentegrasyon uygulamasıyla stabilizasyon derecesinin artmasına bağlı olarak klasik çürüme işlemine göre daha düşük miktarda çamur üretimi, daha stabil bir çamur ve anaerobik çürüme uygulamasında ise daha yüksek miktarda biogaz eldeşi mümkün olmaktadır (Wang ve diğ. 2005).

Çamurun dezentegrasyon işlemi sonrasında indirgenebilirlik özelliğini değerlendirmek amacıyla dezentegrasyon derecesi (DD) parametresi kullanılmaktadır. Dezentegrasyon derecesi çamurdaki en yüksek çözünürlük noktasını veren bir parametredir. Dezentegrasyon işleminin amacı çamurdaki yüksek organik madde içeriğini bakterilerin daha kolay kullanabileceği forma dönüştürmek olduğundan çamurun çözünür forma geçmesi oldukça önemlidir. Bu parametre aşağıdaki bağıntı kullanılarak % olarak hesaplanmaktadır.

$$DD = [(KOİ_1 - KOİ_2) / (KOİ_3 - KOİ_2)] \cdot 100 \quad (4.1)$$

Burada;

KOİ₁: Dezentegrasyon sonrasında çamur sıvısındaki KOİ konsantrasyonu,

KOİ₂: Ham çamur sıvısındaki KOİ konsantrasyonu,

KOİ₃: Kimyasal dezentegrasyon sonrasında çamur sıvısındaki KOİ konsantrasyonunu ifade etmekte; kimyasal dezentegrasyon ise NaOH ilavesi sonrasında çamurun 10 dakika süreyle 90 °C’de işlem görmesi ile gerçekleşmektedir. Çamur sıvısı ise çamurun 4 °C’ de 20 dakika süre ile 15 000 dev/dk hızda santrifüjlenmesi ile elde edilmektedir (Muller 2000).

Dezentegrasyon süresince çamura uygulanan kuvvetlerin etkisiyle çamurdaki partikül boyutunda önemli ve ani bir düşüş meydana gelmektedir. Partikül boyutundaki bu değişimin başlıca nedeni çamur içindeki flok yapının bozulmasıdır. Dezentegrasyon mekanizmasının diğer bir aşaması olan hücre parçalanmasının partikül boyutu üzerine önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Dezentegrasyon nedeniyle parçalanmış hücre duvarı boyutu ile parçalanmamış hücre boyutları arasındaki partikül boyutu farkı, partikül boyutu analizörü ile tanımlanamayacak kadar küçük olduğundan partikül boyutu en uygun dezentegrasyon koşullarının belirlenmesinde kullanılan bir parametre değildir. Partikül boyutundaki azalma genellikle partikül hacmindeki azalma ile ilişkili olarak artan yüzey alanı sebebiyle çamur içindeki katıların daha kolay hidroliz olmasını sağlamaktadır (Müller ve diğ. 2004).

4.1. Dezentegrasyon Yöntemleri

Dezentegrasyon yöntemleri 4 ana başlıkta gruplandırılmıştır. Bunlar;

- Mekanik Dezentegrasyon: Vurgulu Elektrik Alan, Karıştırıcı Bilyeli Değirmenler, Yüksek Basıncılı Homojenizasyon Ünitesi, Lysate Santrifüj Yoğunlaştırıcı, Ultrasonik Arıtma
- Kimyasal Dezentegrasyon: Fenton Arıtımı, Ozon Arıtımı, Alkali Dezentegrasyon,
- Termal Dezentegrasyon
- Biyolojik Dezentegrasyon

4.1.1. Mekanik Dezentegrasyon

Hücre içi karbon kaynakları, nutrientlerle birlikte mikrobiyal veya çamur hücre duvarlarını fiziksel bir bozulma yoluyla parçalayarak, daha fazla anaerobik çürüme için biyolojik olarak kullanılabilir hale getirir. Mekanik ön arıtma, mikroorganizma veya çamur hücrelerinin, gerilme ve deformasyona yol açan kayma gerilmeleri ile kuvvet uygulanarak parçalanmasını içerir. Çamur hücresi, gerilmenin hücre duvarının mukavemetinden daha düşük olduğu sürece baskıya direnir. Bu parçalanma tekniği, AAT'lerde tam ölçekli tesisler de dahil olmak üzere dünya çapında araştırılmış ve geliştirilmiştir. Genellikle, mikroorganizmaların sitoplazması temel olarak proteinden oluştuğu için, hücrenin mekanik parçalanma etkisi çözünebilen protein konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu düşünülmüştür. (Phothilangka 2008).

4.1.1.1. Vurgulu Elektrik Alan

Alternatif bir dezentegrasyon yöntemi olarak arıtma çamurlarına uygulanan vurgulu elektrik alanı (Pulsed Electric Field (PEF)) uygulaması, iki elektrot arasına yerleştirilmiş işlem haznesi içindeki likit maddeye bir seri kısa süreli (10 ns – 20 µs), yüksek voltaj (10–50 kV/ cm) vurgularının uygulanması işleminden ibarettir (ÇSB 2015). Araştırmacılar, atık aktif çamur numunelerine vurgulu elektrik alan (VEA) uygulamanın çözülebilir kimyasal oksijen ihtiyacı miktarı ve anaerobik çamur çürütme sırasında biyogaz üretimi üzerindeki etkilerini araştırmışlar, VEA uygulanan çamur numunelerinin, VEA uygulanmayan numunelere oranla 4.5 kat daha fazla çözülebilir kimyasal oksijen ihtiyacı gösterdiğini tespit etmişler ve VEA uygulanan numunelerde 2.5 kat daha fazla biyogaz üretimi gözlemlemişlerdir (Choi ve diğ. 2005).

4.1.1.2. Karıştırıcı Bilyeli Değirmenler

Karıştırıcı bilyeli değirmenler, yaklaşık 1 m³ hacminde, içerisi tamamıyla öğütücü bilye ile dolu olan düşey veya yatay monte edilen silindirik veya konik bir değirmenden ve değirmen içine monte edilen bir karıştırıcıdan oluşmaktadır. Bilyeler genelde 0.2–0.3 mm çapındaki taş malzemedir. Karıştırıcı değirmen içerisinde rotasyon sağlamaktadır. Mikroorganizma dezentegrasyonu rotasyon sırasında

bilyeler birbirine çarparken oluşan kayma ve basınç gerilmelerinin etkisiyle olmaktadır (Müller 2000).

4.1.1.3. Yüksek Basınçlı Homojenizasyon Ünitesi

Yüksek basınçlı homojenizasyon ünitesi, çok kademeli bir yüksek basınç pompası ve bir homojenizasyon valfinden oluşmaktadır. Yüksek basınç pompası, 300 m/s hızındaki valf ile çamura güç uygulamakta ve çamur partikülleri içerisinde kavitasyon baloncukları oluşmaktadır. Bu baloncuklar sıcaklık ve basınç artışına neden olmakta ve çamur dezintegrasyonu için gerekli koşulları yaratmaktadır. Yüksek basınçlı homojenizasyon ünitesinde mikroorganizma dezintegrasyonu ani basınç salınımının yarattığı kavitasyon nedeniyle olmaktadır. Bu proses ile anaerobik çürüme işleminde oluşan metan gazı miktarının %30 oranında artırılabilceği ve mineralize çamur miktarının % 23 oranında azaltılabileceği deneysel olarak belirlenmiştir (Onyeche 2003).

4.1.1.4. Lysate Santrifüj Yoğunlaştırıcı

Lysate santrifüj yoğunlaştırıcı, bir santrifüj yoğunlaştırıcı ve yoğun çamur deşarj noktasına yerleştirilen bir dezintegrasyon ünitesinden oluşmaktadır. Santrifüj eksenine entegre edilen özel parçalayıcılar olan lysate halkaları ile hücre dezintegrasyonu gerçekleşir. Bu yolla çamurun öğütülmesi değil, hücre yapısının parçalanması sağlanır. Dezintegrasyon için ilave enerji gereksinimi az olmakta ancak buna bağlı olarak oldukça düşük dezintegrasyon derecelerine ulaşılmaktadır (Winter 2002). M. Dohányos, 2004 tam ölçekli bir lysatesantrifüj yoğunlaştırıcı ile yaptığı çalışmada, dezintegrasyon düzeneği monte edilmiş olan santrifüj kullanımıyla özgül biyogaz üretiminin büyük ölçekli bir arıtma tesisinde % 7.5, orta ölçekli bir arıtma tesisinde ise % 26 oranında arttığını ifade etmiştir (Dohányos ve diğ. 2004). Almanya'da gerçek ölçekli bir çok arıtma tesislerinde anaerobik çürütücü için bir ön arıtma işlemi olarak uygulanan Lysatesantrifüj yoğunlaştırıcıların %16-18 aralığında dezintegrasyon derecesine ulaştığı, %16-30 aralığında biyogaz verimi artışına neden olduğu ve çürümüş çamurda organik madde içeriğinde yaklaşık %6 oranında bir azalma sağladığı belirtilmektedir (Zabranska et al., 2006,

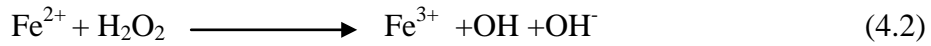
www.kemwater.com, www.rwzi.nl/stowa, www.lysatec.com) Ekonomik açıdan değerlendirildiğinde, Lysatesantrifüj yoğunlaştırıcı kullanımıyla, gerekli enerji maliyeti, bertaraf maliyeti ve santrifüjün çalışma periyodu göz önünde bulundurulduğunda 100.000 tasarım nüfusuna sahip bir arıtma tesisi için 40.000 Euro/yıl tasarruf sağlayabilmektedir (Filibeli ve Erden 2006).

4.1.2. Kimyasal Dezentegrasyon

Aktif çamurunun bazik ön arıtması olarak kimyasal yöntemlerin kullanılması, aktif çamurundaki karbonhidratların, lipidlerin ve proteinlerin hidrolizine ve ayrışmasına, alifatik asit, polisakaritler ve amino asitler gibi daha küçük çözünür bileşiklerin oluşumuna neden olur (Phothilangka 2008).

4.1.2.1. Fenton Arıtımı

Fenton prosesi, hidrojen peroksitin oksitleyici etkisi ve demir (II) tuzunun katalizörlüğünde gerçekleşen bir ileri oksidasyon prosesidir. Foto fenton reaksiyonları organik kirleticilerin ayrışmasından sorumludur. Fenton reaksiyonları, demirin katalizlenmesi ve H₂O₂'nin ayrışması ile asidik çözeltide hidroksil radikalleri üretir.



Fenton ve fotofenton reaksiyonlarının hızı, ışık şiddeti, demir konsantrasyonu, hidrojen peroksit dozajı ve pH gibi sistem parametrelerine bağlıdır.

Fenton prosesi çamur susuzlaştırmada kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra laboratuvar ölçeğinde yapılan bir çalışmada, fenton prosesi kentsel nitelikli bir arıtma çamuruna uygulandığında, artan hidrojen peroksit dozuna bağlı olarak, sıvı fazda KOİ, azot ve fosfor değerlerinin arttığı, fenton prosesinin çamur dezentegrasyon derecesini artırdığı ve çamurun anaerobik çürümesi öncesinde bir ön arıtma işlemi olarak kullanıldığında stabilizasyonun derecesini artıracığı belirlenmiştir (Koroğlu 2010).

4.1.2.2. Ozon Arıtımı:

Ozon oksidasyonu, doğrudan ozon reaksiyonları ile ve dolaylı olarak $\cdot\text{OH}$ radikalleri gibi ikincil oksitleyicilerin reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Pratikte doğrudan ve dolaylı oksidasyon reaksiyonları bir arada oluşmakla birlikte sıcaklık, pH ve oksitlenen materyalin tipi gibi bazı faktörlere bağlı olarak bir 259 çeşit reaksiyon daha baskın olarak gerçekleşmektedir. $\cdot\text{OH}$ radikallerinin ozon oksidasyonundaki rolünün belirlenmesine yönelik olarak Rc değeri kullanılmaktadır. Bu değer ozonun $\cdot\text{OH}$ radikallerine oranı olarak ifade edilmektedir. Bakteriler genel olarak polisakkaritlerle çevrilmiş olan bir hücre duvarı, bir stoplazmik membran ve genetik bilgileri taşıyan kromozomu bulunduran stoplazmadan oluşmaktadır. Hücre sıvısı nötral pH seviyelerinde olup yüksek konsantrasyonda bikarbonat iyonları içermektedir. Bu koşullarda ozonun radikal hareketi hücre içerisinde inhibe edilir. Diğer yandan, stoplazmik membran içeriğindeki çok sayıda proteinden dolayı ozon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için bir alan sağlar. Kalıntı ozon bu membranı geçtiğinde, stoplazma ve kromozom ozon reaksiyonları için tercih edilen alan olur ve nükleik asitler ozon tarafından parçalanarak ozon dezentegrasyonu gerçekleşir. Bu mekanizma Esherichia Coli bakterisi üzerinde yapılan birçok çalışma sonucunda ifade edilmiştir. Ozon dezentegrasyonu ile deaktive olmuş biyokatılar biyolojik parçalanma için çok iyi bir besin kaynağı olmaktadır. Bu biyokatıların anaerobik çürümede kullanılması çürüme verimini (daha fazla biyogaz eldesi, daha stabil çamur oluşumu) arttırmaktadır (ÇSB 2015). Yani, Ozon ile arıtmada mikroorganizmaların hücre duvarları parçalanır ve hücre içyapıları açığa çıkabilir. Buna ek olarak, ozon, daha az biyolojik olarak bozulan organik bileşiklerle reaksiyona girerek onları biyoyararlanabilen daha küçük bileşiklere oksitleyerek reaksiyona girer (Winter and Müller). Arıtma çamuru dezentegrasyonu için en önemli değişken parametre uygulanan ozon dozudur. Birçok araştırmacı çamur çözünürlüğünün ve anaerobik çürüme işleminin performansının artırılması için en uygun ozon doz aralığının 0,05-0,1 g O_3 / g KM olduğunu belirtmişlerdir (ÇSB 2015).

4.1.2.3. Alkali Dezentegrasyon

Bazik ortam koşulları, hidrolizin gelişmesine ve yağ, hidrokarbon ve proteinlerin alifatik asitler, polisakkaritler ve aminoasitler gibi daha küçük ve

çözünebilir maddelere dönüşümüne olanak sağlamaktadır (Everett 1973). Bazik ön arıtma sistemlerinin kullanıldığı çalışmalarda NaOH'ın kirece göre daha yüksek bir çözünürlük verimine sahip olduğu belirlenmiştir (Rajan ve diğ. 1989). Atık aktif çamura uygulanan NaOH konsantrasyonu ve çamurun askıda katı madde yüzdesindeki artış çamurda çözünebilir KOİ değerinde artışa neden olmaktadır (Chang ve diğ. 2002). Bilindiği gibi çözünebilir KOİ artışı çamurun dezentegrasyon derecesinin bir göstergesidir. Bazik ortam koşullarında NaOH ile yapılan atık aktif çamurun çürütülmesinde, başlangıç hidroliz hızlarının yüksek olduğu, ancak ikinci hidroliz kademesinde NaOH'ın katı madde içeriğindeki KOİ'nin hidrolizinde çok etkili olmadığı saptanmıştır (Lin ve diğ. 1995; Huang ve WeiShiang 1995; Yoshio ve diğ. 1997). Ray ve arkadaşları (1990) farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak ön arıtılmış atık aktif çamur örneklerini farklı alıkonma süreleriyle işletilen tek kademeli yüksek hızlı anaerobik çürütücüye vererek 35 °C sıcaklıkta yürüttükleri çalışmada, NaOH ile ön arıtma işleminin bazik ortamda arıtmaya tabi tutulmayan çamura oranla organik madde indirgenmesini ortalama % 25- 35, gaz üretimini ise ortalama % 29-112 aralığında artırdığını ifade etmişlerdir (Filibeli ve Erden 2006).

4.1.3. Termal Dezentegrasyon

Yüksek sıcaklık kullanımı (termofilik koşullar) mezofilik sindirime kıyasla daha yüksek sindirilebilirlik ve daha fazla biyogaz üretimi içerir. Sıcak çamura, ön arıtma işleminde 90 ila 200 °C arasındaki sıcaklıklardaki yüksek sıcaklık uygulaması, sindirim sürecinin biyokimyasal reaksiyon oranları sıcaklık ile arttığından dolayı sindirimin hidroliz oranını hızlandırabilir. Genel itibariyle, çamur hücrelerindeki karbonhidratlar ve lipidlerin, hücre çeperi tarafından enzimatik hidrolizden korunan proteinlere kıyasla kolayca parçalanması beklenir. Termal yöntem, hücre duvarlarını yok etmek için tasarlanmış ve proteinlerin biyolojik olarak parçalanabilmesi için erişilebilir olmasına neden olur(Phothilangka 2008). Bu amaçla su banyoları, basınçlı termal sistemler (örneğin otoklav) ya da mikrodalga ısıtıcılar kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmaya göre, 170 °C'da uygulanan ısı arıtma sonucunda atık aktif çamurdan % 40 – 60 oranında organik maddenin çözünür hale geçtiği belirlenmiştir (Brooks1970). Literatürde yapılmış çalışmalar, ısı arıtma ile dezentegrasyon işleminde en uygun sıcaklık aralığının 160 – 180 °C olduğunu göstermiş olup 180 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda biyolojik olarak parçalanamayan

(kalıcı) bileşikler oluşmaktadır (Neyens ve diğ. 2003; Perez-Elvira ve diğ. 2006). Hiraoka ve diğ.(1985) 100°C'nin altındaki ısı artımıyla bile anaerobik çürütme sonundaki gaz üretiminin % 30'un üzerinde arttığını göstermişlerdir (Hiraoka ve diğ. 1985). Doğan ve diğerleri (2007) mikrodalga ışınlarına maruz bırakılan arıtma çamurunda çözülmüş KOİ nin önemli miktarda arttığını, anaerobik çürütme sonunda kontrol çamuruna kıyasla mikrodalga arıtımı geçirmiş arıtma çamurunun toplam gaz ve metan gazı üretiminin arttığını ve su verme özelliklerinin iyileştiğini göstermişlerdir (Dogan ve Sanin 2004).60 dakika süreyle 170 °C'deki ısı arıtma uygulaması, biyogaz oluşumunu % 45-61 oranında arttırırken (Valo ve diğ. 2004; Graja ve diğ. 2005). 30 dakika süreyle uygulanması durumunda biyogaz üretiminde %40-50 oranında arttırdığı belirtilmiştir (Yang ve diğ. 2010; Bougrier 2006; Fernandez-Polanco ve diğ. 2008).

4.1.4. Biyolojik Dezentegrasyon

Biyolojik çamur, dezentegrasyonu enzim aktivitesine dayanan bir ön arıtma prosesidir. Bu yöntemde, enzimler kendiliğinden üretilebildiği gibi dışarıdan enzim ilavesi de sisteme yapılabilmektedir. Enzimler hücre içi sıvısında da bulunduğu için bu proses mekanik dezentegrasyon işlemi ile birlikte de kullanılabilir ve mekanik dezentegrasyon sonrası ilave bir hidroliz yaratmaktadır. Biyolojik dezentegrasyon, çok etkili bir yöntem olmakla birlikte enzimler pahalıdır ve yeterli araştırmanın yapılmadığı bir prosestir (Yeşil 2011).

Atıksuyun ön arıtımında uygulanan diğer bir yöntem enzimatik ön arıttır. Biyolojik parçalanmaya karşı dirençli kirleticilere karşı enzim kullanımının, geleneksel arıtıma göre pek çok üstünlüğü vardır. Arıtım sürecinde kirleticilerin hidroliz basamağı, parçalanmayı sınırlayan en önemli basamaktır. Enzimler, substratın fonksiyonu olarak organik maddelerin parçalanmasını katalizler. Uzun zincirli proteinlerin, karbonhidratların veya lipidlerin üzerine etki yaparak parçalar. Enzimatik ön arıtım işlemi ile başlangıçtaki ham bileşikten farklı özelliklere sahip, daha kolay asimile edilebilen hidroliz ürünlerinin oluşumu sağlanır (Koroğlu 2010).Enzimlerin hücre içi sıvısına uygulanabilmesi ile, bu işlemin mekanik dezentegrasyon işlemi ile birlikte kullanıldığında dezentegrasyon derecesini

artırmaktadır (Goel ve diğ. 1998; Lai ve diğ. 2001; Ayol 2005). Enzim kullanımı, hücre dezentegrasyonunda çok etkili bir yöntem olmakla birlikte pahalı ve yeterli araştırmanın yapılmadığı bir işlemdir. Bu konuda yapılan çalışmalardan birinde polimerik maddelerin bakteriyal hidrolizinin aktif çamurun çözünme yeteneğine etkisi araştırılmış ve bu ön arıtma uygulamasıyla katı kısımdaki uçucu katı madde miktarının düşerken çözünmüş KOİ değerinin arttığı belirlenmiştir (Filibeli ve Erden Kaynak 2006).

5. GEREÇLER VE YÖNTEM

5.1. Box-Wilson İstatistiksel Deney Metodu

Yürütülen çalışmada Fenton prosesi için işletme parametreleri olan H_2O_2 ve Fe(II) konsantrasyonlarındaki değişimin çamur dezentegrasyonu üzerindeki etkisinin belirlenmesi ve çamurun en yüksek derecede stabilizasyonuna izin veren doz kombinasyonunun bulunması amacıyla Box-Wilson İstatistiksel Deney Metodu uygulanmıştır. Box-Wilson İstatistiksel Deney Metodu üç aşamadan oluşmaktadır. İstatistiksel olarak tasarılan deneylerin değerlendirilmesi, bir matematiksel model içerisinde sabitlerin tahmin edilmesi ve deneyler sonucunda elde edilen verimlerin tahmin edilmesi (ön görülmesi) ve matematiksel modelle uygunluğunun kontrol edilmesinde değişken parametreler kullanılarak deney noktaları oluşturulmakta ve bu deney noktaları kullanılarak elde edilen verimler matematiksel bir modele dayandırılmaktadır. Box-Wilson İstatistiksel Deney Metoduna göre belirlenen deney koşulları Tablo 5.1’ de verilmiştir.

Tablo 5. 1: Box-Wilson İstatistiksel Deney Metoduna göre Belirlenen Deney Koşulları

Deney No	X ₁	X ₂	X ₁ (g H ₂ O ₂ / kg KM)	X ₂ (g Fe(II)/ kg KM)
A ₁	+1	0	100	3
A ₂	-1	0	10	3
A ₃	0	+1	55	5
A ₄	0	-1	55	1
F ₁	+k	-k	86,8	1,6
F ₂	-k	-k	23,2	1,6
F ₃	+k	+k	86,8	4,4
F ₄	-k	+k	23,2	4,4
C	0	0	55	3

Tablo 5.1’de gösterilen X₁ ve X₂ değişken parametreleri ifade etmektedir. Deneyler, dört eksenel (A), dört faktöriyel (F) nokta ve merkezi noktalardan (C) oluşmaktadır. “+1” değeri maksimum deney noktasını, “-1” değeri minimum deney

noktasını, “0” değeri merkez deney noktasını ifade ederken; “-k” ve “+k” ise sırasıyla alt ara değeri ve üst ara değeri ifade etmektedir. Merkezi nokta üç kez tekrarlanmış olup toplam 11 deney noktası belirlenmiştir. Hesaplama Statistica 5.0 programı, çoklu regresyon analizi kullanılarak en küçük kareler yöntemi uygulanmış ve fonksiyonda verilen sabitler belirlenmiştir. “Box-Wilson Experimental Design” istatistiksel deney modeline göre kullanılan bağıntı aşağıdaki (5.1) gibi verilmektedir:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (5.1)$$

Bu bağıntıda;

Y: beklenen verim

X₁, X₂: değişkenler

b₀: sabit

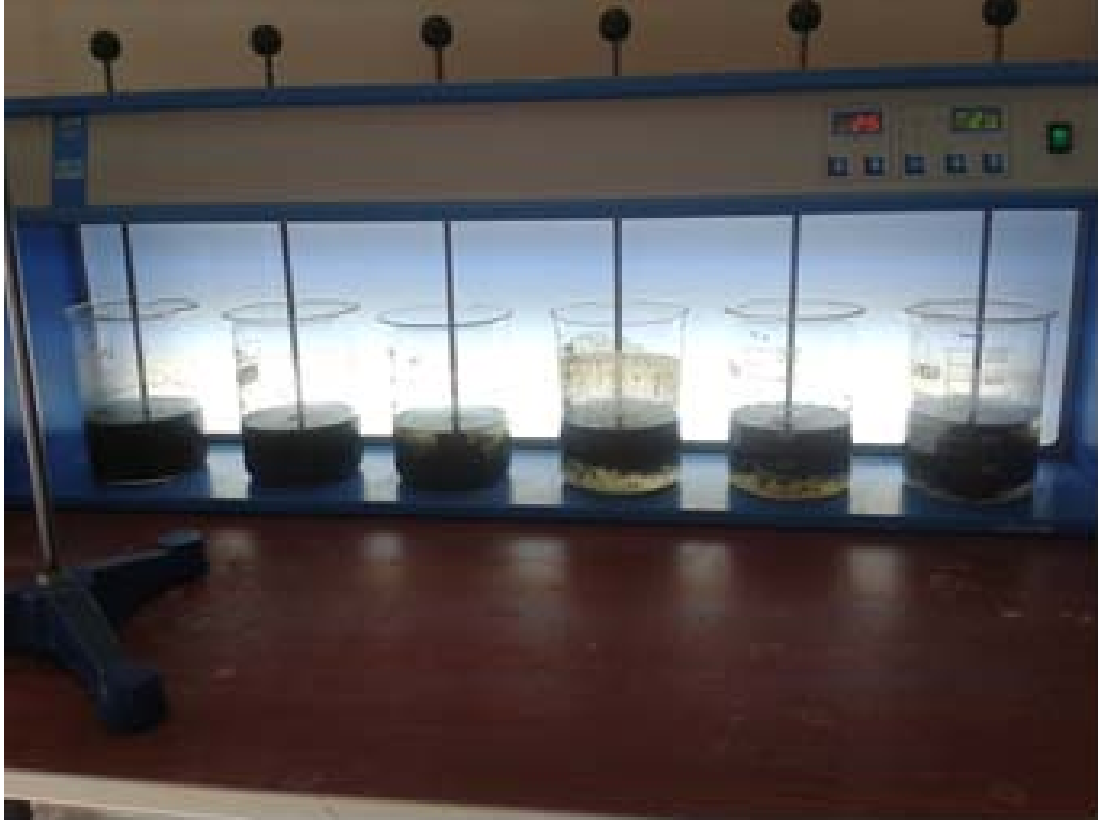
b₁, b₂ ve b₃: lineer sabitler

b₁₂, b₁₃ ve b₂₃: çapraz ürün (cross product) sabitleri

b₁₁, b₂₂ ve b₃₃: ikinci dereceden (quadratic) sabitler olarak verilmektedir.

5.2. Fenton Prosesi

Fenton prosesi asidik koşullarda (pH=3) ve ortam sıcaklık ve basıncında 1,5 litre hacmindeki çamur örneklerine uygulanmıştır. Çamur örneklerinin pH değerini sağlamak amacıyla örneklere ilk olarak derişik H₂SO₄ ilave edilmiştir. En uygun Fe(II) ve H₂O₂ dozunu belirlemek amacıyla Box-Wilson İstatistiksel Deney metodu kullanılmış ve çamur örneklerine bu metoda göre belirlenen konsantrasyonlarda Fe(II) ve H₂O₂ (%35’lik) sırasıyla ilave edilmiştir.



Şekil 5. 1: Fenton Prosesi uygulaması Jar testi düzeneği

Daha sonra örnekler jar testi düzeneğinde 60 dakika süreyle 100 dev/dk hız ile karıştırılmıştır. Reaksiyon sonrasında çamur örnekleri $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılarak nötrale edilmiştir.

5.3. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Testi

BMP, anaerobik çürüme sırasında belirli bir organik substratın metan üretimini belirlemesi için geliştirilen bir metottur (Raposo ve diğ. 2011). BMP testi, anaerobik biyolojik bozunma potansiyelinin bir indeksi olarak kullanılabilir çünkü organik madde gramı başına üretilen maksimum metan miktarının deneysel değeridir. BMP'nin ölçüldüğü BMP testiyle anaerobik koşullarda bilinen miktarda atığın ürettiği biyo-metan veya biyogaz ölçülmektedir. BMP testinin yaklaşımı basittir, organik bir substrat hazırlanmış çalışma koşullarında bir anaerobik aşı ile karıştırılır ve ortaya çıkan gaz miktarı belirli bir ölçüm yöntemi ile belirlenir. Sıcaklık, biyo-metanasyon hızını etkiler ve genellikle yüksek sıcaklıklar, daha kısa bir sindirim süresinde daha fazla metan verimi alınacağı anlamına gelir. Bununla birlikte,

sıcaklıktaki, keskin artışlar önlenmelidir, çünkü belirli bakteri türlerinin ölümü, özellikle de sıcaklık değişimlerine duyarlı olan biyo-metan üretiminde de bir düşüşe neden olabilirler. BMP testleri, pH'ı nötr seviyede tutarak gerçekleştirilmelidir. (değerler 7.0 ila 7.8 arasında değişir). 6.0-6.5'in altındaki pH değerleri metan bakteri aktivitesini inhibe eder. PH düşüşlerinden kaçınmak için, tampon kimyasal maddeler tedarik edilerek organik substrata eklenir (Esposito ve diğ. 2012).

Ham çamur örnekleri ve dezentegrasyon derecesi parametresi dikkate alınarak belirlenen en uygun koşullarda ön arıtılan çamur örnekleri BMP testine tabi tutulmuşlardır. BMP deneyinde ham çamura oranla en fazla metan gazı oluşumuna olanak veren örnek anaerobik çürüme işleminde en iyi performansı gösteren örnek olacaktır. Bu çalışmada en iyi sonuçları veren uygulama ile pilot ölçekli anaerobik çürütücü reaktör çalışması yürütülmüştür.

BMP testinde 150 mL hacmindeki serum şişelerine 1/1 ve 1/2 oranlarında anaerobik aşı çamur ve aktif çamur ilave edilmiştir. Bunun yanı sıra toplam hacmin (60 mL) %20'si olacak şekilde tüm makro ve mikro nütrientleri içeren bazal solüsyon (Demirer ve Speece 1998) ilave edilmiştir. Anaerobik koşulların sağlanması amacıyla serum şişeleri 3-4 dakika süreyle %25 CO₂ ve %75 N₂ içeren gaz karışımından geçirilmiştir. Serum şişeleri 37 ± 2°C sıcaklıktaki çalkalamalı inkübatörde bekletilmiş, inkübatördeki orbital dönme hızı 60 devir/dakika olarak ayarlanmıştır.

BMP testinde aşı çamur olarak kullanılan granüler anaerobik çamur bira endüstrisi atıksularının arıtıldığı tam ölçekli bir yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktörden alınmıştır.

Serum şişelerinde gaz üretimleri sıvı yer değiştirme yöntemi ile ölçülmüştür. Toplam gaz oluşan gazın doymuş NaCl ve % 2'lik H₂SO₄ içeren sıvıdan geçirilmesi ile ölçülmüştür. Metan gazı ise oluşan gazın % 3'lük NaOH içeren sıvıdan geçirilmesi ile ölçülmüştür (Razo-Flores ve diğ. 1997).

Laboratuar ortamında BMP testinin yürütüldüğü deney düzeneği Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5. 2: BMP deney düzeneği

5.4. Analitik Metotlar

Tez kapsamında uygulanan her bir Fenton Prosesi uygulaması için en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla Müller (2000) tarafından geliştirilen “dezentegrasyon derecesi, DD” parametresi esas alınmıştır. Bu parametre aşağıdaki (5.2) bağıntısı kullanılarak % olarak hesaplanmaktadır.

$$DD = [(KOİ_1 - KOİ_2) / (KOİ_3 - KOİ_2)] \cdot 100 \quad (5.2)$$

Burada;

$KOİ_1$ = Dezentegrasyon sonrasında çamur suyundaki $KOİ$ konsantrasyonu

$KOİ_2$ = Ham çamur örneğinin suyundaki $KOİ$ konsantrasyonu

$KOİ_3$ = Kimyasal dezentegrasyon sonrasında çamur suyundaki $KOİ$ konsantrasyonu

$KOİ$ parametresi Standart Metotlarda yer alan “Open Reflux” metodu ile belirlenmiştir (APHA 2005). Burada bahsedilen kimyasal dezentegrasyon NaOH ilavesi sonrasında çamurun 10 dakika süreyle 90 °C işlem görmesidir. Çamur suyu eldesi amacıyla yapılan sanrifüjleme işlemi ise 4 °C’ de 20 dakika süre ile 9 000 dev/dk hızda gerçekleştirilmiştir.

pH, alkalinite, toplam kuru madde (KM) ve organik madde (OM) parametreleri Standart Metotlar'da verilen prosedüre uygun olarak analizlenmiştir (APHA 2005).

Çamurların filtrelenebilirlik özelliklerini belirlemek amacıyla uygulanan kapiler emme süresi testi Whatman #17 filtre kağıdı kullanılarak Triton marka A-304M model bir KES analizörü kullanılarak yürütülmüştür.

KES testi hızlı, güvenilir, basit ve ucuz olduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır (Sawalha 2010). Kapiler emme süresi testi ile belirli bir çamurun su tutma oranı belirlenir. Bir çamur numunesi, standart kromatografik kağıt üzerinde bir metal silindir huniye yerleştirilir (Pontoni ve diğ. 2015). Çamur örneği kolona dökülür ve filtre üzerinde bir kek oluşacak şekilde filtrat kapiler emme ile kağıttan çıkartılır. Süzüntünün kağıt boyunca ilerlediği mesafe, zamanın bir fonksiyonu olarak çamur kekinin direncinin bir ölçümü olarak alınırken, filtre direnci önemsiz kabul edilir (Sawalha 2010). Belli bir mesafeye ulaşmak için gereken süre KES olarak tanımlanır (Pontoni ve diğ. 2015). Çalışmada kullanılan KES Testi düzeneği Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5. 3: KES Testi düzeneği

Özgül Filtre Direnci (ÖFD) parametresi çamurun mekanik su alma işlemlerindeki performansını belirlemeye yönelik olarak izlenmiştir. ÖFD testi KES testine oranla daha karmaşık bir test olup çamurun vakum filtrasyon ünitelerindeki davranışına yaklaşım yapmaktadır. Her iki test de çamur şartlandırma işlemlerinde en uygun şartlandırıcı dozunun belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Şartlandırıcı dozuna karşılık ÖFD ve KES değerleri grafiğe geçirildiğinde en düşük değerlere karşılık gelen şartlandırıcı dozu en uygun doz olarak verilmektedir. ÖFD değerini belirlemek amacıyla kullanılan Buchner Hunisi Testi düzeneği Şekil 5.4'de verilmektedir.



Şekil 5. 4: Buchner Hunisi Testi düzeneği

Özgül filtre direnç deneyi çamur içerisindeki katı madde ile suyun zaman içinde ayrılmasına bağlı kalınarak çamurun özgül direncinin belirlenmesinde kullanılır.

Özgül filtre direnç deneyi için çamur numunesi alınır. Buchner hunisi deney düzeneği hazırlanır. Buchner hunisinin alanı hesaplanır. Filtre kağıdı huni içerisine yerleştirilip bir miktar suyla ıslatılır. Sonra 100 ml çamur numunesi Buchner hunisine alınır. Çamur numunesinin süzülmesi için 2 dakika beklenir. Vakum

pompası çalıştırılarak ilk hacim değeri tespit edilir. Daha sonra 5 saniye aralıklarla hacim değerleri okunur.

Özgül filtre direnci parametresi aşağıda verilen bağıntı ile hesaplanır.

$$r = (2 * P * A^2 * b) / \mu * w \quad (5.3)$$

Burada,

r = Özgül filtre direnci, m/kg

P = Basınç farkı (N/m²)

A = Alan (m²)

b = V , V/t grafiğinin eğimi (sn/m⁶)

μ = Viskozite = $11 * 10^{-4}$ (N.sn/m²)

w = Kek ağırlığının süzüntü hacmine oranı

Formüldeki 'b' değeri, y eksenine T/V değerleri ve x eksenine V değerleri yazılarak oluşturulan grafikte çıkan denklemdeki x 'in katsayısıdır (APHA, AWWA, 2005).

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Çamur Özellikleri

DeneySEL çalışma kapsamında Fenton prosesi, Denizli’de bulunan bir entegre tesisi atıksu arıtma tesisi kaynaklı arıtma çamurlarına uygulanmıştır. Çalışmada ilk olarak çamurların özelliklerini belirlemeye yönelik olarak analizler yapılmış ve tüm parametreler Standart Metotlarda verilen prosedüre uygun olarak analizlenmiştir (APHA, AWWA, 2005). Çamurun özellikleri Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6. 1: Ham çamur özellikleri

Parametre	Ham Çamur
pH	7,06
EC, elektriksel iletkenlik (μ S)	1845
Alkalinite (mg/L)	2370
AKM , askıda katı madde (mg/L)	6100
TKM, toplam katı madde (%)	2,9
OM , organik madde (%)	85,6
ÖFD, özgül filtre direnci (m/kg)	$1,99 \cdot 10^{12}$
KES, kapiler emme süresi (s)	189,7
KOI _Ç , çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)	240

6.2. Fenton Prosesi Koşullarının Çamurların Su Verme Özellikleri Açısından Değerlendirilmesi

Fenton prosesin çamurların su verme özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla kullanılan parametreler;

- Fenton prosesi sonrasında çamurdaki Özgül Filtre Direnci değerindeki azalma, % olarak belirlenmiştir.

- Fenton prosesi sonrasında çamurdaki Kapiler Emme Süresi değerindeki azalma, % olarak belirlenmiştir.

KES değerlerinin düşük olması çamurun kolay filtrelenebildiğini ifade etmektedir. Bu nedenle çalışmada çamurdaki KES azalması verim olarak ifade edilmiştir. Box- Wilson İstatistiksel Modeli'ne göre belirlenen noktalarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen sabitler Tablo 6.2'de verilmiştir. Belirlenen sabitler kullanılarak hesaplanan değerler (beklenen verim) ve deneyler sonucunda elde edilen değerler (gözlenen verim) Tablo 6.3'de özetlenmiştir.

Tablo 6. 2: Box-Wilson istatistiksel deney metoduna göre KES azalma verimi için belirlenen sabitler ve değerleri

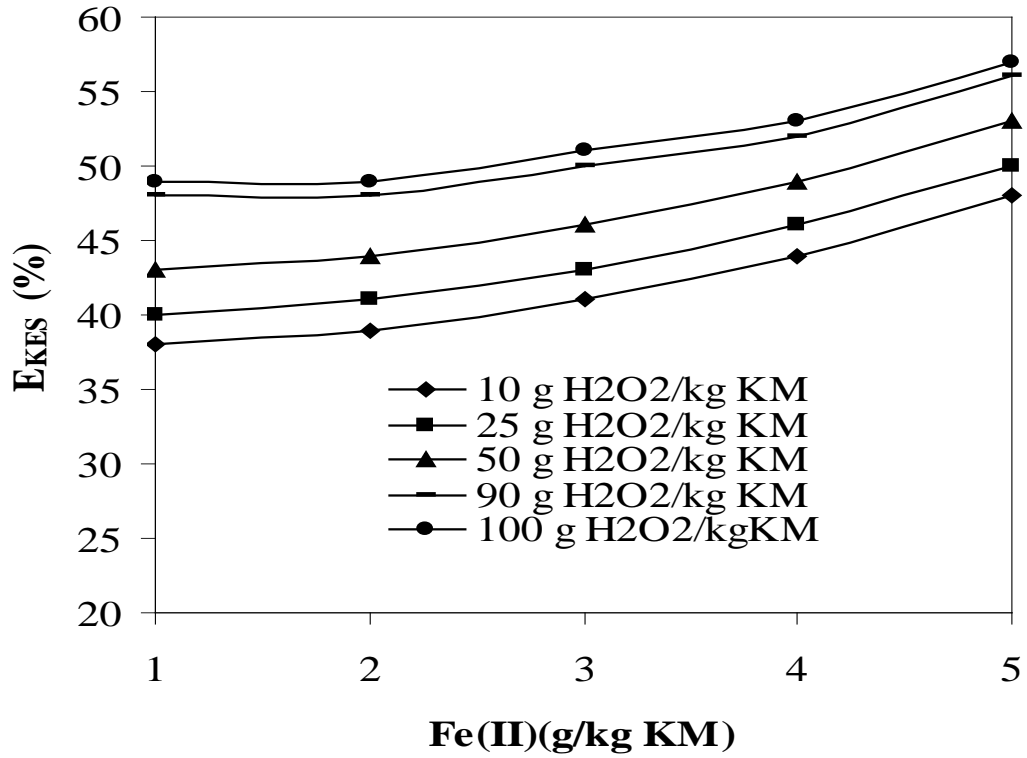
Sabitler	B ₀	B ₁	B ₂	B ₁₂	B ₁₁	B ₂₂
Değerler	36,46484	0,151324	-0,660796	-0,00449	-0,00025	0,541043

Tablo 6. 3: Deneyler sonucunda gözlenen ve Box-Wilson istatistiksel deney modelinde Beklenen KES azalma verimleri

Deney No	Beklenen KES Azalma Verimi, %	Gözlenen KES Azalma Verimi, %
A ₁	50,7	50,5
A ₂	40,7	42,0
A ₃	53,0	54,8
A ₄	43,7	43,0
F ₁	47,5	48,3
F ₂	40,0	39,8
F ₃	53,6	52,7
F ₄	47,0	45,0
C ₁	46,2	46,2
C ₂	46,2	46,2
C ₃	46,2	46,2

Modelin kullanılabilirliği açısından beklenen ve gözlenen değerler arasındaki farklar incelendiğinde tüm verimler için değerler arasındaki farkın çok düşük olduğu; modelden elde edilen veriler ile deney sonuçlarının uyum içerisinde olduğu görülmektedir. E_{KES} için beklenen ve gözlenen değerler arasındaki korelasyon katsayısı oldukça yüksek bir değer olan %97 olarak hesaplanmıştır.

şekil 6.1' de amurdaki KES azalma veriminin H_2O_2 'in fonksiyonu olarak artan Fe(II) konsantrasyonu ile değerimi verilmiştir.

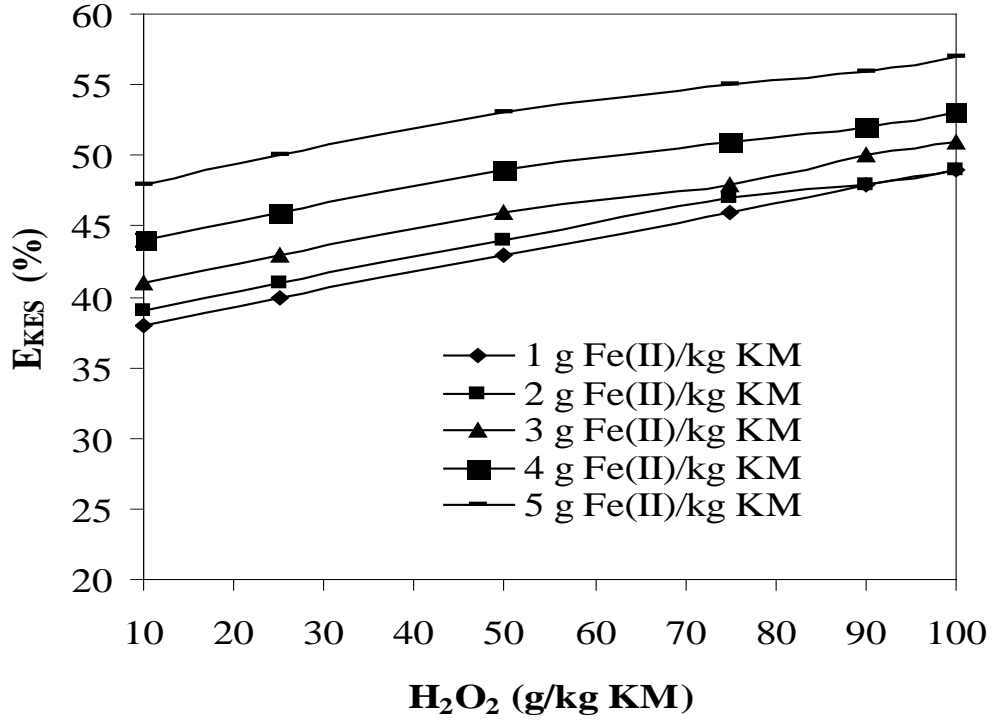


şekil 6. 1: Çamur suyundaki KES azalma veriminin H_2O_2 'in fonksiyonu olarak artan Fe(II) konsantrasyonu ile değerimi

Benzer olarak, şekil 6.1' de artan H_2O_2 konsantrasyonlarında ve farklı Fe (II) konsantrasyonları kullanıldığında elde edilen KES azalma verimi gösterilmektedir.

Artan Fe (II) ve H_2O_2 konsantrasyonlarında düşük KES değerleri elde edilmiş, Fenton prosesi ile çamurun filtrelenebilirlik özelliklerinin geliştiği ortaya konmuştur. En düşük KES değerleri ise 5 g Fe(II)/ kg KM ve 100 g H_2O_2 / kg KM dozu

uygulandığında elde edilmiş olup bu dozda ham çamura oranla KES değerindeki azalma %57 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. 2: Çamur suyundaki KES azalma veriminin Fe(II)'in fonksiyonu olarak artan H₂O₂ konsantrasyonu ile değişimi

Çalışmada, çamurların şartlandırma sonrasında ÖFD değerlerindeki % azalma verim olarak dikkate alınmıştır. Box- Wilson İstatistiksel Modeli'ne göre belirlenen noktalarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen sabitler Tablo 6.4'te verilmiştir. Belirlenen sabitler kullanılarak hesaplanan değerler (beklenen verim) ve deneyler sonucunda elde edilen değerler (gözlenen verim) Tablo 6.5'te özetlenmiştir.

Tablo 6. 4: Box-Wilson istatistiksel deney modeline göre belirlenen sabitler

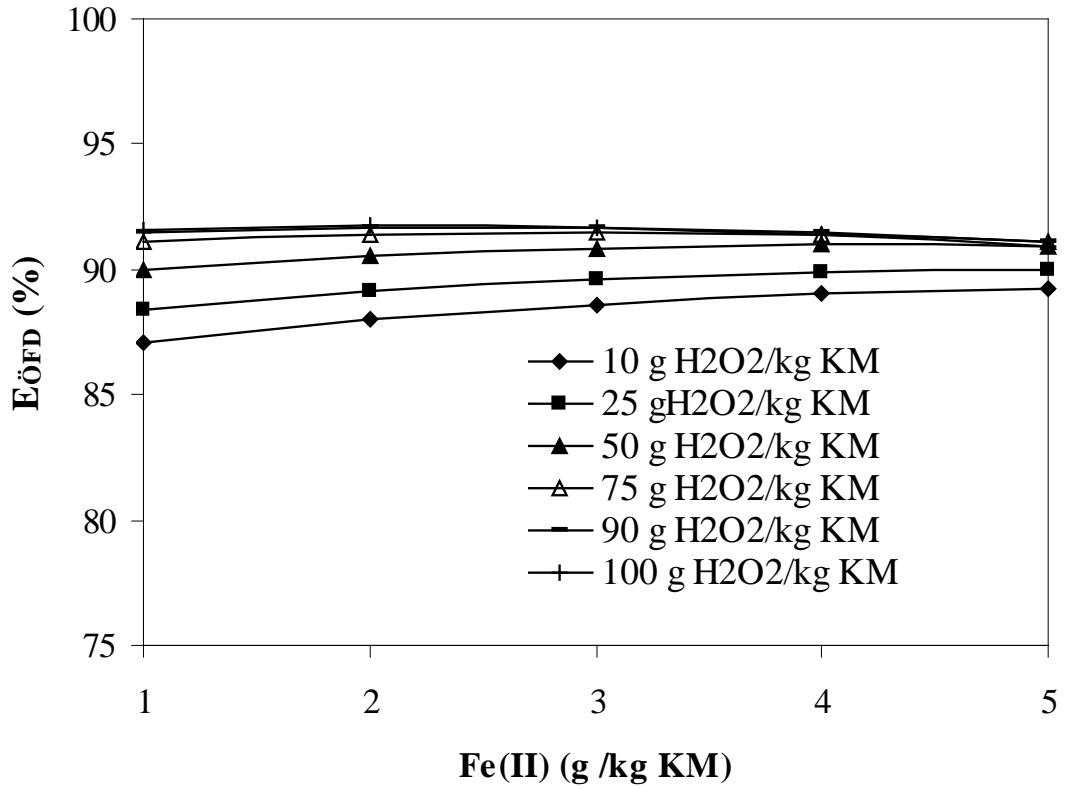
Sabitler	B ₀	B ₁	B ₂	B ₁₂	B ₁₁	B ₂₂
Değerler	85,09111	0,107130	1,198562	-0,00786	-0,00045	-0,099918

Modelin kullanılabilirliği açısından beklenen ve gözlenen değerler arasındaki farklar incelendiğinde tüm verimler için değerler arasındaki farkın çok düşük olduğu; modelden elde edilen veriler ile deney sonuçlarının uyum içerisinde olduğu görülmektedir. $E_{\text{ÖFD}}$ için beklenen ve gözlenen değerler arasındaki korelasyon katsayıları sırasıyla %92 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6. 5: Deneyler sonucunda gözlenen ve Box-Wilson istatistiksel deney modelinde beklenen ÖFD azalma verimleri

Deney No	Beklenen ÖFD Azalma Verimi, %	Gözlenen ÖFD Azalma Verimi, %
A ₁	91,7	92,1
A ₂	88,6	88,9
A ₃	91,0	91,8
A ₄	90,3	90,2
F ₁	91,6	91,5
F ₂	88,7	88,7
F ₃	91,4	90,6
F ₄	89,9	89,2
C ₁	91,0	91,2
C ₂	91,0	90,9
C ₃	91,0	91,0

şekil 6.3' de amurdaki ÖFD azalma veriminin H₂O₂'in fonksiyonu olarak artan Fe(II) konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir.



Şekil 6. 3:Çamur suyundaki ÖFD azalma veriminin H₂O₂'in fonksiyonu olarak artan Fe(II) konsantrasyonu ile değişimi

Çamurun ÖFD değerleri artan Fe (II) ve H₂O₂ konsantrasyonlarına bağlı olarak azalmış ve 75 g H₂O₂ /kg KM ve 3 g Fe (II)/ kg KM dozu uygulamasıyla minimum değere ulaşmıştır. Bu doz kullanılarak ÖFD değerinin ham çamura oranla %92 oranında azaldığı belirlenmiştir. 75 g H₂O₂/ kg KM konsantrasyonunun üzerinde ise değişen Fe (II) konsantrasyonuna bağlı olarak ÖFD değerlerinde önemli bir artış kaydedilmemiştir.

6.3. Fenton Prosesinin Çamurun Dezentegrasyonu Üzerine Etkisi

Çamur dezentegrasyonu, anaerobik çürüme öncesinde anaerobik çürüme işleminde hız sınırlayıcı adım olan hidroliz aşamasını elimine etmek ve anaerobik stabilizasyon derecesini arttırmak amacıyla ön arıtma olarak geliştirilmiştir (Bougrier ve diğ. 2005; Weemaes ve diğ. 2001). Dezentegrasyon uygulamasıyla stabilizasyon

derecesinin artmasına bağlı olarak klasik anaerobik çürüme işlemine göre daha düşük miktarda çamur üretimi, daha stabil bir çamur ve daha yüksek miktarda biogaz eldesi mümkün olmaktadır (Wang ve diğ.2005). Ultrasonik arıtma (Nickel ve diğ. 2007), ozon oksidasyonu (Bougrier ve diğ. 2006; Magdalena ve diğ. 2007), mekanik dezentegrasyon (Lehne ve diğ. 2001), alkali arıtma (Lin ve diğ. 2007; Chang ve diğ. 2002), termal arıtma (Doğan ve diğ. 2007) Barjenbruch ve diğ. 2003) ve enzim kullanımıyla biyolojik hidroliz (Ayol ve diğ. 2007; Lai ve diğ. 2001) birçok araştırmacı tarafından çamur dezentegrasyonu amacıyla pilot ölçekte ve laboratuvar ölçęinde kullanılmıştır. Daha önce yapılmış olan çalışmalar (Neyens ve diğ. 2003; Büyükkamacı, 2004; Dewil ve diğ. 2005) Fenton prosesinin kentsel nitelikli arıtma çamurlarının su verme özelliklerini geliştirdiğini ve yanı sıra çamur dezentegrasyonu amacıyla kullanılabilceğini (Kaynak ve diğ. 2008) göstermiştir. Fenton prosesinde en önemli sistem değişkenleri H_2O_2 , Fe(II) konsantrasyonları ve ortam pH'sı olarak verilmektedir. Takumura ve diğ. 2007 tarafından gerçekteştirilen bir çalışmada ise benzer bir ileri oksidasyon tekniği olan foto-fenton yöntemi çamur dezentegrasyonu açasından değerlendirilmiş; kesikli reaktör denemelerinde en yüksek dezentegrasyon derecesi 4 g H_2O_2 /L, 40 mg Fe (II) /L dozu uygulamasıyla, asidik koşulda (pH=3) ve 6 saat reaksiyon süresiyle elde edilmiştir. Bu çalışma, Fenton prosesi koşullarının anaerobik çürüme öncesi çamur dezentegrasyonu ve su alma işleminden önce bir şartlandırma işlemi olarak optimize edilmesi amacıyla yürütölmüştür. Fenton Prosesi, Denizli'de bulunan bir entegre tesisi atıksu arıtma tesisi kaynaklı arıtma çamurlarına uygulanmıştır.

Çalışmada, çamurların şartlandırma sonrasında dezentegrasyon derecesi (%) verim olarak dikkate alınmıştır. Yanıt yüzey yöntemi, proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan ampirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir. Çalışmada değişken parametreler olarak H_2O_2 ve Fe(II) dikkate alınmış ve sınır değerler 10-100 g H_2O_2 / kg KM ile 1-5 g Fe(II)/ kg KM olarak belirlenmiştir. Buna göre deney noktaları belirlenmiş olup; İstatistiksel Modeli'ne göre belirlenen noktalar bir önceki bölümde Tablo 5.1' de verilmiştir.

İstatistiksel Modeli'ne göre belirlenen noktalarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen sabitler Tablo 6.6' da verilmiştir. Belirlenen sabitler kullanılarak hesaplanan değerler (beklenen verim) ve deneyler sonucunda elde edilen değerler (gözlenen verim) Tablo 6.7'de özetlenmiştir.

Tablo 6. 6: Box-Wilson istatistiksel deney modeline göre belirlenen sabitler

Sabitler	B ₀	B ₁	B ₂	B ₁₂	B ₁₁	B ₂₂
Değerler	-25,6409	0.49765	14,37318	-0,00444	-0,00341	2,26563

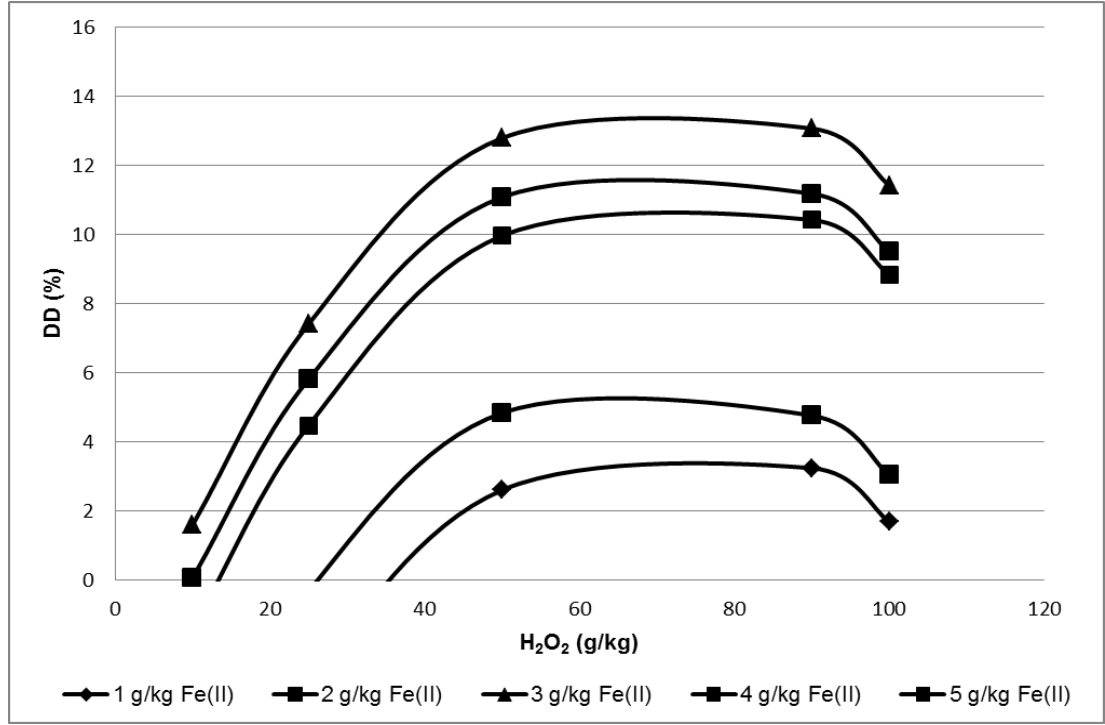
Modelin kullanılabilirliği açısından beklenen ve gözlenen DD değerleri arasındaki farklar incelendiğinde tüm verimler için değerler arasındaki farkın çok düşük olduğu; modelden elde edilen veriler ile deney sonuçlarının uyum içerisinde olduğu görülmektedir. DD için beklenen ve gözlenen değerler arasındaki korelasyon katsayısı %96 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6. 7: Deneyler sonucunda gözlenen ve yanıt yüzey deney modelinde beklenen dezenteegrasyon derecesi değerleri

Deney No	Beklenen DD, %	Gözlenen DD, %
A ₁	11,42	13,6
A ₂	1,59	0,8
A ₃	5,42	6,2
A ₄	3,28	3,9
F ₁	8,38	6,6
F ₂	1,02	1,4
F ₃	9,49	7,6
F ₄	2,93	3,2
C ₁	13,41	13,5
C ₂	13,41	13,6
C ₃	13,41	13,5

Fenton prosesi sonrasında sıvı fazda meydana gelen KOİ artışı, çamur örneklerinin anaerobik çürüme işleminde ham çamur örneğine oranla daha yüksek derecede stabilize edilebileceğini ve daha fazla metan gazı oluşumuna olanak

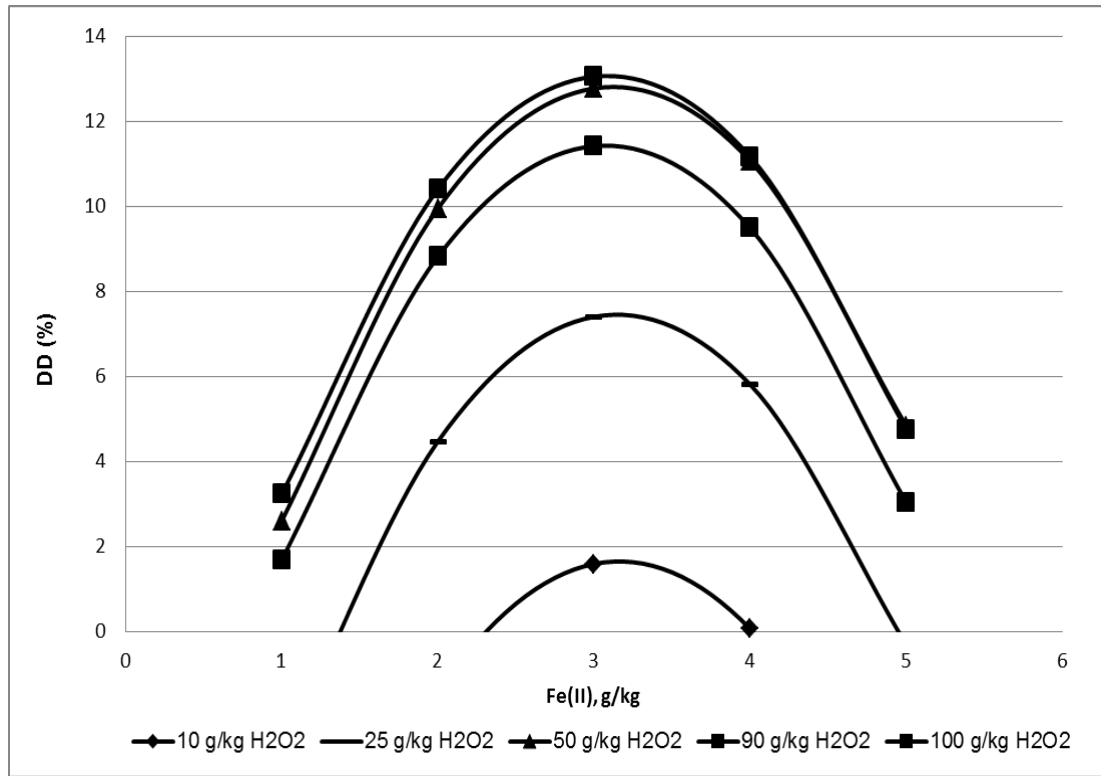
sağlayacağını ifade etmektedir (Wang ve diğ. 2005). Şekil 6.4 ve Şekil 6.4' de verilen sonuçlar dezentegrasyon derecesinin 3 g/ kg KM dozuna kadar artan Fe(II) dozu ile arttığını ancak daha yüksek Fe(II) dozlarının dezentegrasyon derecesini arttırmaya yönelik etkisi olmadığını göstermiştir.



Şekil 6. 4:Çamur dezentegrasyon derecesinin Fe(II)'in fonksiyonu olarak artan H₂O₂ konsantrasyonu ile değişimi

Aynı şekilde artan H₂O₂ dozu dezentegrasyonu olumlu etkilemekle birlikte 50 g/kg KM'nin üzerindeki dozlarda H₂O₂ negatif etki yaratmaktadır. Ham çamura oranla sıvı fazdaki en yüksek KOİ artışı 50 g H₂O₂ /kg KM ve 3 g Fe(II)/ kg KM kullanıldığında elde edilmiş bu uygulamada sıvı fazdaki KOİ artışı %75,7 olarak belirlenmiştir. 50 g H₂O₂ /kg KM'den daha düşük dozlarda •OH radikalleri organik bileşenleri etkilemiş ve biyokütle içeriğindeki mikroorganizma hücre duvarlarını parçalayarak, hücreyi çözülmüş organik maddeye oksitlemiştir. Çözülmüş organik maddenin sıvı faza salınımı bu fazda KOİ artışına neden olmuştur. 50 g H₂O₂ /kg KM'nin üzerindeki dozlarda sıvı fazdaki KOİ konsantrasyonundaki azalma, yüksek oksitleme potansiyeline sahip •OH radikallerinin organik maddeyi su ve karbondioksit kadar mineralize ederek çamur dezentegrasyonunu inhibe etmesiyle açıklanabilir. Hidroksil radikallerinin inhibe edici etkisi daha önce atıksu (Çatalkaya

ve diğ. 2007) ve aktif çamur (Takumura ve diğ. 2007) örnekleri ile yapılmış olan deneysel çalışmalarda da gözlenmiştir.



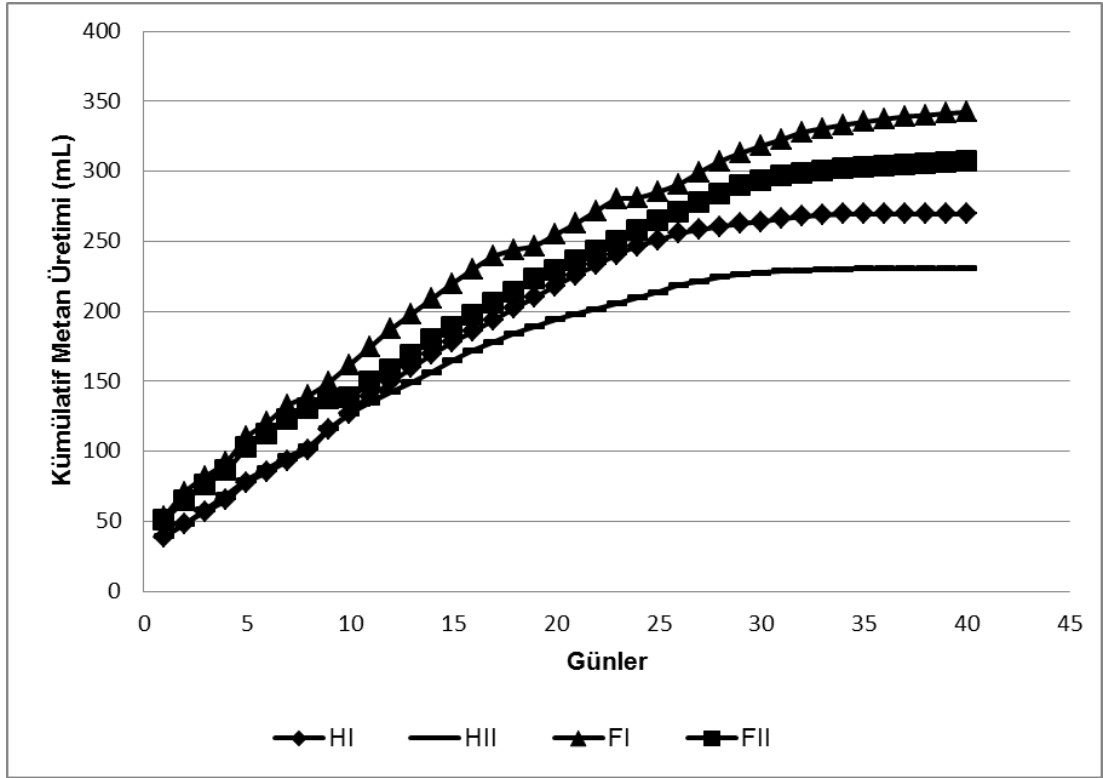
Şekil 6. 5: Çamur dezentegrasyon derecesinin H₂O₂' infonksiyonu olarak artan Fe(II) konsantrasyonu ile değişimi

Ham çamur ve Fenton prosesi uygulanmış çamurların anaerobik parçalanabilirlik ve metan gazı oluşumu açısından değerlendirilmesi amacıyla uygulanmış olan BMP testi sonuçları Şekil 6.6'da verilmiştir. BMP testinde kullanılan çamurlara ve çamur/ aşı oranına göre belirlenmiş olan deney kodları Tablo 6.8'de verilmiştir.

Tablo 6. 8: BMP testi koşulları

Deney kodu	Fe(II)/ H ₂ O ₂ konsantrasyonu (g/ kg DS)	Çamur/aşı oranı
HI	0/0	1/1
HII	0/0	1/2
FI	3/50	1/1
FII	3/50	1/2

İlk 15 günde oluşan metan hacimleri tüm çamurlar için yakın değerler almış, daha sonraki günlerde Fenton prosesi uygulanmış çamurların kullanıldığı şişelerde daha fazla metan oluşumu gözlenmiştir. 40 günlük inkübasyon sonucunda en fazla gaz oluşumu Fenton prosesi uygulanmış çamurların verildiği ve 1/1 aşı/çamur oranının uygulandığı serum şişesinde elde edilmiştir.



Şekil 6. 6: BMP Testi sonuçları

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yürütülen çalışmada Fenton Prosesi hem bir dezentegrasyon yöntemi olarak hem de mekanik su alma işleminden önce uygulanan bir şartlandırma işlemi olarak değerlendirilmiştir.

Dezentegrasyon derecesinin 3 g/ kg KM dozuna kadar artan Fe(II) dozu ile arttığını ancak daha yüksek Fe(II) dozlarının dezentegrasyon derecesini arttırmaya yönelik etkisi olmamıştır. Çalışmada dezentegrasyon açısından en uygun dozun 3 g Fe(II) / kg KM ve 50 g H₂O₂ /kg KM olarak belirlenmiştir. Bu uygulamada dezentegrasyon derecesi %13 olarak belirlenmiştir.

Bu çalışma sonucunda Fenton Prosesinin anaerobik çürüme öncesinde bir ön arıtma işlemi olarak kullanıldığında çamurun dezentegrasyonunu sağlayarak stabilizasyon derecesini arttırdığı ve çürüme işleminde daha fazla metan gazı oluşumuna olanak sağladığı belirlenmiştir. 1/1 aşırı oranının kullanıldığı uygulamada ham çamura oranla %21,2 daha fazla metan oluşumu gözlenmiştir. 1/2 aşırı oranının kullanıldığı uygulamada ise bu artış %25 olarak belirlenmiştir.

8. KAYNAKLAR

Arsova,L., “Anaerobic Digestion of Food Waste Current Status, Problems and an Alternative Product”, Master of Science, Fu Foundation of Engineering and Applied Science Columbia University, Columbia, (2010).

Ayol, A., Filibeli, A., Sir, D., Kuzyaka, E., “Aerobic and anaerobic bioprocessing of activated sludge: floc disintegration by enzymes, Journal of Environmental Science and Health – Part A”, Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, vol.43(13), pp.1528–1535, (2008).

Ayol, A., “Enzymatic treatment effects on dewaterability of anaerobically digested biosolids-I: performance evaluations”, Process Biochemistry, 40 (7), 2427–2434, (2005).

Barjenbruch, M., Kopplow, O., “Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge”, Advances in Environmental Research, vol.7, pp.715–720, (2003).

Biyu, S., Xiaofei, C., “Effect of *Aeolosoma hemprichi* on excess activated sludge reduction”, Journal of Hazardous Materials, vol.162, pp.300–304, (2009).

Bougrier, C., Albasi, C., Delgenés, J.P., Carrère, H., “Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability”, Chemical Engineering and Processing, vol.45, pp.711–718, (2006).

Bougrier C., Carrère H. and Delgenes J. P., “Solubilisation of Waste-activated Sludge by Ultrasonic Treatment”, Chemical Engineering Journal, 106, 163-169, (2005).

Brooks R. B., “Heat treatment of sewage sludge”, Water Poll. Control, 69, 2, 221-231, (1970).

Buyukkamaci, N. “Biological sludge conditioning by Fenton’s reagent”, Process Biochemistry, 39, 1503–1506, (2004).

Buyukkamaci N., Kucukselek E., “Improvement of dewatering capacity of a petrochemical sludge”, Journal of Hazardous Materials, 144, 323–327, (2007).

Chang, C., Ma, Y. S., & Lo, C., “Application of oxidation–reduction potential as a controlling parameter in waste activated sludge hydrolysis”, Chemical Engineering Journal, vol.90, pp.273–281, (2002).

Çatalkaya, E.C.; Kargi F. “Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study”, Journal of Hazardous Materials, 139(2-10), 244-253, 2007.

Çevre ve Orman Bakanlığı, Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY), Resmi Gazete No: 25755, (2005).

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetim Projesi, İP 8 Çamur Minimizasyonu, (2015).

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetim Projesi, İP 5 Çamur Minimizasyonu, (2015).

Choi H., Jeong S. and Chung Y., “Enhanced anaerobic gas production of waste activated sludge pretreated by pulse power technique”, *Bioresource Technology*, 97,198–203, (2005).

Dentel, S. K., “Sludge into Biosolids: Processing, Disposal, Utilization”, IWA Publishing, pp.278-311, (2001).

Demirer G. N., Speece R. E., “Anaerobic biotransformation of four 3-carbon compounds (acrolein, acrylic acid, allyl alcohol and n- propanol) in UASB reactors”, *Water Res.*, 32, 747–759, (1998).

Dewil, R., Baeyens, J., Neyens, E. “Fenton peroxidation improves the drying performance of waste activated sludge”, *Journal of Hazardous Materials*, B117, 161-170, (2005).

Dogan I. and Sanin F.D., “Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method”, *Water Res.*, 43 (8), 2139–2148, (2009).

Dohányos M., Zábranská J., Kutil J. and Jenk P., “Improvement of Anaerobic Digestion of Sludge”, *Water Science and Technology*, 49, 10, 89–96, (2004).

Ege men, E., Corpening, J., Nirmalakhandan, N. “Evaluation of an ozonation system for reduced waste sludge generation”, *Water Sci. Technol.*, vol.44(2–3), pp.445–452, (2001).

Ekinci, M. S., “Tavuk Gübresinden Biyogaz Üretimi İçin En Uygun Koşulların Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2007).

Eldem, N., Ayaz, S., Alp, K., Ozturk, I., “Arıtma tesisi çamurlarının deneysel karakterizasyonu”, İTÜ 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 7- 9 Haziran 2006, İstanbul, (2006).

Erden, G., Filibeli, A., “Ultrasonic pre-treatment of biological sludge: consequences on disintegration, anaerobic biodegradability, and filterability”, *Journal of Chemical and Biochemical Technology*, vol. 85(1), pp.145-150, (2010).

Esposito, G., Frunzo, L., Liotta, F., Panico, A. and Francesco Pirozzi, F., “Bio-Methane Potential Tests To Measure The Biogas Production From The Digestion and Co-Digestion of Complex Organic Substrates”, *The Open Environmental Engineering Journal*, 5, 1-8, (2012).

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. and Rouge P., “Continuous thermal hydrolysis and energy integration in sludge anaerobic digestion plants”, *Water Sci. Technol.*, 57 (8), 1221–1226, (2008).

Filibeli A. ve Erden G., “Arıtma Çamuru Miktarının Azaltılması ve Özelliklerinin İyileştirilmesi Amacıyla Yapılan Ön İşlemler”, *İtü Dergisi*, 16(1-3), 3-12, (2006).

Filibeli, A., Büyükkamacı, N., Ayol, A., “Anaerobik Arıtma”, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları*, No: 280, İzmir, (2009).

Gerardi, M. H., “*The Microbiology of Anaerobic Digesters*“, America: John Wiley&Sons, Inc., 53, (2003).

Goel R., Mino T., Satoh H. and Matsuo T., “Enzyme Activities under Anaerobic and Aerobic Conditions in Activated Sludge Sequencing Batch Reactor”. *Water Res.*, 32, 7, 2081–2088, (1998).

Graja S., Chauzy J., Fernandes P., Patria L. and Cretenot D., “Reduction of sludge production from WWTP using thermal pretreatment and enhanced anaerobic methanisation”, *Water Sci. Technol.*, 52 (1–2), 267–273, (2005).

Gray, N. F., “Sludge Treatment and Disposal. *Water Technology (2nd Edition)*”, (572-602), USA: Butterworth-Heinemann, (2005).

Hiraoka M., Takeda N, Sakai S., and Yasuda, A., “Highly efficient anaerobic digestion with thermal pre-treatment” *Water Sci. Technol.*, 17, 529-539, (1985).

İlkiliç, C. ve Deviren, H., “Biyogazın Üretimi ve Üretimi Etkileyen Faktörler”, 6 th International Advanced Technologies Symposium , Elazığ, (2011).

Jean, D. S., Lee, D. J., Wu, J. C. S., “Separation of oil from oily sludge by freezing and thawing”, *Wat. Res.* Vol. 33, No. 7, pp. 1756-1759, (1999).

Kaynak, G. E., Filibeli, A., "Assesment of Fenton process as a minimization technique for biological sludge: effects on anaerobic sludge bioprocessing.", *Journal of Residuals Science and Technology* vol. 5(3), pp. 151–160, (2008).

Kriipsalu, M., Marque,s M., Nammari, D. R., Hogland, W., "Bio-treatment of oily sludge : The contamination o amendment material to the content of target contaminants, and the biodegradation dynamics, *J. of Hazard. Materials*, vol. 148, pp. 616-622, (2007).

Köroğlu, S., "Dezentegre Edilmiş Biyolojik Çamurun Denitrifikasyon Sistemlerinde Karbon Kaynağı Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2010).

Kurdoğlu, E., "Enhancement Of Anaerobic Sludge Stabilization Efficiency By Ultrasonic Disintegration", Master of Science, İstanbul Technical University Institute Of Science And Technology, İstanbul, (2011).

Lai T.E., Nopharatana A., Pullammanappallil P.C. and Clarke W.P., "Cellulolytic Activity in Leachate during Leach-bed Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste". *Biores. Technol.*, 80, 205–210, (2001).

Lehne, G.A., Muller, J. A., Schwedes, J., "Mechanical disintegration of sewage sludge", *Water Science and Technology*, vol.43(1), pp.19–26, (2001).

Li, Y. Y., Noike, T., "Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment", *Water Science and Technology*, vol.26, pp.857-866, (1992).

Lin, J. G., Chang, C. N., Chang, S. C., " Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization", *Bioresource Technology*, vol.62, pp.85-90, (2007).

Magdalena, A., Dytczak, K. L., Londry, H. S., & Oleszkiewicz, J. A., "Ozonation reduces sludge production and improves denitrification", *Water Research*, vol.41, pp.543 – 550, (2007).

Müller J. A, Winter A. and Strükmann G., "Investigation and assessment of sludge pre-treatment processes", *Water Science and Technology*, 49, (10) 97-104, (2004).

Muller J. A., "Disintegration as a Key-Step in Sewage Sludge Treatment", *Water Science and Technology*, 41, (8) 123–130, (2000).

Neyens, E.; Baeyens, J., Weemaes, B., De heyder B. "Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge", *Journal of Hazardous Materials*, B98, 91-106, (2003).

Neyens E., Baeyens J., Weemaes M. and De Heyder B., "Pilot Scale Peroxidation (H₂O₂) of Sewage Sludge". *Journal of Hazardous Materials*, B9, 8, 91-106, (2003).

Nickel, K., Neis, U., “Ultrasonic disintegration of biosolids for improved biodegradation”, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.14, pp.450–455, (2007).

Novak, J. T., Sadler, M. E., & Murthy, S. N., “Mechanisms of floc destruction during anaerobic and aerobic digestion and the effect on conditioning and dewatering of biosolids”, *Water Research*, 37, 3136 – 3144, (2003).

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).

Perez-Elvira S.I., Diez P.N. and Fernandez-Polanco F., “Sludge minimisation Technologies”, *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.*, 5 (4), 375–398, (2006).

Pham, T.T.H., Brar, S. K., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y., “ Ultrasonication of wastewater sludge—Consequences on biodegradability and flowability”, *Journal of Hazardous Materials*, vol.63, pp.891–898, (2009).

Phothilangka, P., “Sludge Disintegration Technologies For Improved Biogas Yield”, Ph. D. Thesis, Leopold-Franzens Innsbruck University Faculty of Civil Engineering, Austria, (2008).

Pontoni, L., D’Alessandro, G., d’Antonio, G., Esposito, G., Fabbricino, M., Frunzo, L., Pirozzi, F., “Effect of Anaerobic Digestion on Rheological Parameters and Dewaterability of Aerobic Sludges from MBR and Conventional Activated Sludge Plants”, *Chemical Engineering Transactions (CET)*, 43, 2311-2316, (2015).

Raposo, F., Fern´andez-Cegr´ı, V., De la Rubia, M. A., Borja, R., B´ eline, F., Cavinato, C., Demirer, G., Fern´andez, B., Fern´andez-Polanco, M., Frigon, J.C. , Ganesh, R., Kaparaju, P. , Koubova, J., M´endez, R., Menin, G., Peene, A., Scherer, P., Torrijos, M., Uellendahl, H., Wierinck, I. and De Wilde, V., “Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study”, *Society of Chemical Industry (SCI)*, 86, 1088–1098, (2011).

Razo-Flores, E., Luijton, M, Donlon, B. A, Lettinga, G, Field, J.A.,” Biodegradation of selected azo dye under methanogenic conditions”, *Water Sci Technol.*, vol, 36, pp. 65–72, (1997).

Takumura, M., Sekine, M., Yoshinari, M., Znad H.T., Kawase, Y. “Photo-Fenton process for excess sludge disintegration,., *Process Biochemistry*, 42, 627–633, (2007).

Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M. and Neis, U., ” Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization”, *Water Research*, vol.35(8), pp.2003–2009, (2001).

Sayın, U. ve Erdoğan, D., “Atık Yönetiminde Biyometanizasyon Teknolojisi”, (<http://www.biyogazder.org/makaleler/mak05.pdf>), (2011).

Sawalha, O., “Capillary Suction Time (CST) Test: Developments in testing methodology and reliability of results”, Ph. D. Thesis, The University of Edinburgh, Edinburgh, (2010).

Scholz, M., “Sludge treatment and disposal. Wetland Systems to Control Urban Runoff (1st ed)”, (163-174). UK: Elsevier Science & Technology, (2006).

Speece R. E., “Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters”, Published by Arche Press, (1996).

Spinosa, L., “Wastewater sludge: A global overview of the current status and future prospects”, IWA Publishing, London, UK, (2007).

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. Washington DC, USA, (2005).

Uk, C., Erdogan, I., Saritemur, R., Deniz, O., Ozdemir, S., İstanbul’da çamur arıtımı. 1. Ulusal Arıtma Çamurları Sempozyumu, 23-25 Mart 2005, İzmir, Türkiye, (2005).

Valo A., Carrère H. and Delgenès J. P., “Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion”, J. Chem. Technol. Biotechnol., 79 (11), 1197–1203, (2004).

Verma S., Bhargava R., Pruthi V., “Oily sludge degradation by bacteria from Ankleshwar, India”, International Biodeterioration & Biodegradation, vol. 57, pp. 207-213, (2006).

Verma, S., “Anaerobic Digestion of Biodegradable Organic In Municipal Solid Waste”, Master of Science, Fu Foundation School of Engineering & Applied Science Columbia University, Columbia, (2002).

Vranitzky R. and 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, 89, A-1211 Vienna, Austria, (2005).

Wang F., Wang Y. and Ji M. “Mechanisms and Kinetics Models for Ultrasonic Waste Activated Sludge Disintegration”, Journal of Hazardous Materials, B123, 145–150, (2005).

Weemaes M., Grootaerd H., Simoens F., Huysmans A. and Verstraete W., “Ozonation of Sewage Sludge Prior to Anaerobic Digestion”, Water Science and Technology, 42, 9, 175–178, (2000).

Weemaes, M. Grootaerd, H. Simoens, F., Verstraete, W., “Anaerobic digestion of ozonized biosolids”, *Water Research*, vol.34(8), pp.2330-2336, (2000).

Winter, A., and Müller, J. A., “Comparison of Disintegration Methods at a Full-scale Anaerobic Digestion Plant”, <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/unam7/comparison.pdf>

Winter A., “Minimisation of Costs by Using Disintegration at a Full-Scale Anaerobic Digestion Plant”, *Water Science and Technology*, 46, 4-5, 405-412, (2002).

Yang L., Nakhla G., Bassi A., “Electro-kinetic dewatering of oily sludges, *Journal of Hazardous Materials*”, vol.B125, pp.130–140, (2005).

Yang X., Wang X. and Wang L. “Transferring of components and energy output in industrial sewage sludge disposal by thermal pretreatment and two-phase anaerobic process”, *Bioresour. Technol*, 101 (8), 2580–2584, (2010).

Yasui, H., Nakamura, K., Sakuma, S., Iwasaki, M., Sakai, Y., “A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production”, *Water Sci. Technol.*, vol.34(3–4), pp.395–404, (1996).

Yeşil, E., “Atık Çamur Dezentegrasyonu Yöntemlerinin Çamur Minimizasyonu Açısından Değerlendirilmesi “, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2011).

Zabranska J., Dohanyos M., Jenicek P. and Kutil, J., “Disintegration of excess activated sludge—evaluation and experience of full-scale applications”, *Water Sci. Technol*, 53(12), 229–236, (2006).

Zawieja, I., Wolny, L., Wolski, P., “Influence of excessive sludge conditioning on the efficiency of anaerobic stabilization process and biogas generation”, *Desalination*, vol.222, pp.374–381, (2008).

9. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İlknur DOMBAYCI HANCIOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi: Muradiye, 1987

Lisans Üniversite : Dokuz Eylül Üniversitesi

Elektronik posta : ilknurdombayci@hotmail.com

İletişim Adresi : Ankara Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Eskişehir Yolu 8. Km.
Dumlupınar Bulvarı Mustafa Kemal Mah. No: 146 Çankaya/ANKARA