

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**Atık Anaerobik Refrakter Çamurlarından Fosfor Geri
Kazanımı ve Biyokömür Eldesi**

İsmail Yiğit SEÇKİN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Ekim, 2023

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZ ONAYI

**Atık Anaerobik Refrakter Çamurlarından Fosfor Geri
Kazanımı ve Biyokömür Eldesi**

İsmail Yiğit SEÇKİN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu Doktora Tezi 10/10/2023 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Doç. Dr. Turan YILMAZ (Danışman)
: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Sabri ULUKANLI
: Prof. Dr. Birol KAYRANLI
: Doç. Dr. Çağatayhan Bekir ERSÜ

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FDK-2021-13240

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VI
1. GİRİŞ	1
1.1. Çamur Oluşumu.....	2
1.2. Arıtma Çamurlarının İşlenmesi	3
1.2.1. Arıtma Çamurlarının Stabilizasyonu	3
1.2.2. Şartlandırma	8
1.2.3. Yoğunlaştırma	10
1.2.4. Susuzlaştırma.....	10
1.2.5. Kurutma.....	12
1.2.6. Nihai Bertaraf	13
1.3. Anaerobik Olarak Çürütülmüş Evsel Atıksu Arıtma Çamurlarının (AÇEAÇ) Özellikleri.....	13
1.4. Arıtma Çamurlarının Nihai Bertarafı ve Kısıtlamalar	15
1.5. Arıtma Çamurlarının Değerlendirilme Alternatifleri-Bir Ham Madde Olarak Arıtma Çamuru.....	16
1.6. Fosfor Geri Kazanımı	18
1.7. Biyokömür Eldesi	19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	23
2.1. Arıtma Çamurlarından Fosfor Geri Kazanımı ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	23
2.2. Arıtma Çamurlarından Biyokömür Eldesi ile İlgili Yapılan Çalışmalar	27
3. MATERYAL VE METOT	31
3.1. AÇEAÇ'tan Fosfor Geri Kazanımı.....	31
3.1.1. Materyal.....	31
3.1.2. AÇEAÇ Asidifikasyonu	32
3.1.3. Kimyasal Fosfor Çöktürmesi.....	33
3.1.4. Fiziksel ve Kimyasal Analizler	34
3.2. AÇEAÇ'tan Biyokömür Eldesi	35
3.2.1. Materyal.....	35
3.2.2. Biyokömür Eldesi.....	36
3.2.3. Fiziksel ve Kimyasal Analizler	37

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. AÇEAÇ'tan Fosfor Geri Kazanımı.....	39
4.1.1. AÇEAÇ Asidifikasyonu	39
4.1.2. Asidifikasyon Sonrası AÇEAÇ Sıvı Fazından Ca(OH)_2 ve NaOH ile Fosfor Çöktürmesi	42
4.1.3. Geri Kazanılan Ürünlerin Karakteristik Özellikleri	46
4.2. AÇEAÇ'tan Biyokömür Eldesi	48
4.2.1. AÇEAÇ ve Elde Edilen Biyokömürlerin Kısa Analizleri	48
4.2.2. Biyokömür Elde Verimleri (BEV)	49
4.2.3. Biyokömür pH Değerleri	50
4.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri.....	50
4.2.5. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizleri	53
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	59
5.1. AÇEAÇ'tan Fosfor Gerikazanımı Çalışmasına Ait Sonuçlar ve Öneriler.....	59
5.2. AÇEAÇ'tan Biyokömür Eldesi Çalışmasına Ait Sonuçlar ve Öneriler.....	62
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	81

Atık Anaerobik Refrakter Çamurlarından Fosfor Geri Kazanımı ve Biyokömür Eldesi

İsmail Yiğit SEÇKİN

Danışman: Doç. Dr. Turan YILMAZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZ

Bu çalışmada Adana ili Yüreğir ilçesinde yer alan evsel atıksu arıtma tesisinden alınan iki farklı formdaki anaerobik olarak çürütülmüş evsel atıksu çamurundan (AÇEAÇ) fosfor geri kazanımı ve biyokömür eldesi gerçekleştirilerek atıktan kullanılabilir yeni ürünlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Fosfor geri kazanımı çalışmalarında H_2SO_4 ile gerçekleştirilen asidifikasyon işlemi ile pH 2’de çamur bünyesindeki toplam fosforun %58.7’si çözünür forma geçirilmiştir. Çözünür formdaki fosfor, NaOH ve $Ca(OH)_2$ çözeltileri kullanılarak alkali çöktürme yöntemi ile çökelti formunda geri kazanılmıştır. Her iki baz ile pH 8’de çamurdaki toplam fosforun %60’ı geri kazanılmıştır. Elde edilen çökeltilerin %17’ye varan fosfor içeriği ile endüstride ham madde olarak kullanılan düşük dereceli karbonik fosfat kayaçlarına alternatif olarak kullanılabilecek bir ham madde olduğu belirlenmiştir. Biyokömür eldesi çalışmasında ise, 300, 400, 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarda kurutulmuş AÇEAÇ numuneleri piroliz işlemine tabi tutulmuşlardır. Piroliz sıcaklığı arttıkça elde edilen biyokömürlerin, uçucu katı madde (UKM) (%44.9’dan %15.1’e) ve sabit karbon içeriklerinin (%2.3’ten %0.9’a) azaldığı, kül içeriklerinin (%52.8’den %84’e) ise arttığı belirlenmiştir. Kütlece biyokömür elde verimi ise 300°C piroliz sıcaklığında %72.6 iken 700°C’ye yükseldiğinde %47 olarak hesaplanmıştır. Düşük piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömürlerin yüzeylerinin daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen biyokömürlerin yüzeylerine göre daha pürüzlü ve heterojen yapıda olduğu görülmüştür. Piroliz sıcaklığının yükselmesi ile birlikte biyokömürlerdeki gözenekliliğin arttığı belirlenmiştir. Elde edilen biyokömürler üzerinde gerçekleştirilen FTIR analizlerinde C=C ve -OH fonksiyonel gruplarına rastlanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde biyokömürlerin yüzeylerinde fosfat, tekstil boyası ve ağır metalleri adsorplayacak özelliklerde olduğu ve bu nedenle hem atıksu arıtımında hem de tarımsal uygulamalarda kullanılabilecek uygun bir ürün olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Anaerobik çürütme, Arıtma çamurları, Fosfor geri kazanımı, Biyokömür.

Phosphorus Recovery and Biochar Production From Waste Digested Sludge

İsmail Yiğit SEÇKİN

Advisor: Assoc. Prof. Turan YILMAZ

Department of Environmental Engineering

ABSTRACT

In this study, it was aimed to obtain new usable products from waste by recovering phosphorus and obtaining biochar from two different forms of anaerobically digested sewage sludge (ADSS) collected from the domestic wastewater treatment plant in Yüreğir district of Adana province. In phosphorus recovery studies, 58.7% of the total phosphorus in the sludge was converted into soluble form at pH 2 through the acidification process carried out with H₂SO₄. Soluble phosphorus was recovered in precipitate form by the alkaline precipitation method using NaOH and Ca(OH)₂ solutions. 60% of the total phosphorus in the sludge was recovered at pH 8 with both bases. It has been determined that the obtained precipitates, with their phosphorus content of up to 17%, that can be used as a raw material instead of low-grade carbonic phosphate rocks in the phosphate industry. In the biochar preparation study, dried ADSS samples were pyrolysed at temperatures of 300, 400, 500, 600 and 700°C. As the pyrolysis temperature increases, the volatile solids (UKM) (from 44.9% to 15.1%) and fixed carbon contents (from 2.3% to 0.9%) of the resulting biochars decrease, and the ash contents (from 52.8% to 84%) were found to increase. The yield of biochar by mass was calculated as 72.6% at 300°C pyrolysis temperature and 47% when it increased to 700°C. It was observed that the surfaces of biochars obtained at low pyrolysis temperatures were rougher and more heterogeneous than the surfaces of biochars obtained at higher temperatures. It was determined that the porosity of biochars increased with the increase in pyrolysis temperature. C=C and –OH functional groups were found with the FTIR analyzes performed on the obtained biochars. When the results obtained were examined, it was concluded that biochars have the properties to adsorb phosphate, textile dye and heavy metals on their surfaces and therefore they are a suitable product that can be used in both wastewater treatment and agricultural applications.

Keywords: Anaerobic digestion, Sewage sludge, Phosphorus recovery, Biochar.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam sırasında yanımda olan, zengin bakış açısıyla beni aydınlatan bilgilerini benden esirgemeyen, mesleki gelişimime katkı sağlayan çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Turan YILMAZ'a ,

Doktora eğitimim, ve doktora çalışmalarım süresince bana gösterdiği emeklerinden dolayı çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Birol KAYRANLI'ya,

Lisansüstü eğitimim boyunca akademik ve manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim çok kıymetli hocam Doç. Dr. Çağatayhan Bekir ERSÜ'ye,

Hayatımın her döneminde maddi ve manevi her konuda beni destekleyen, her zaman yanımda olan, tez dönemimde her an destekçilerim olmuş annem Gülten SEÇKİN, babam İsmet SEÇKİN ve kardeşim Pınar SEÇKİN'e,

Çalışmalarım süresince yaşadığım tüm sıkıntılarda bana destek olan, motivasyon kaynağım, hayat arkadaşım, eşim Sultan Ceren SEÇKİN'e,

Ve son olarak varlığıyla bana güç veren canım kızım İlkin SEÇKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Literatürde yer alan farklı AÇEAÇlara ait ağır metal içerikleri	14
Çizelge 3.1. Fosfor Gerikazanımı çalışmasında kullanılan AÇEAÇ özellikleri.....	32
Çizelge 3.2. Biyokömür eldesinde kullanılan AÇEAÇ özellikleri	36
Çizelge 4.1. Asidifikasyon işlemleri sonrasında AÇEAÇ sıvı fazındaki o-P, metal ve ağır metal konsantrasyonları	40
Çizelge 4.2. Farklı pH derecelerinde alkali çöktürme işlemi sonrası AÇEAÇ sıvı fazındaki konsantrasyon değerleri (mg/L).....	43
Çizelge 4.3. Fosfor gerikazanımı (g) başına tüketilen baz miktarı (g)	44
Çizelge 4.4. Literatürdeki fosfor geri kazanım çalışmalarının karşılaştırmalı tablosu	45
Çizelge 4.5. Çalışmada elde edilen deney sonuçlarına göre 3 farklı fosfor geri kazanım yönteminin maliyet kıyaslamaları	46
Çizelge 4.6. Geri kazanılan ürünlerin kimyasal bileşimleri (kütlece %)	46
Çizelge 4.7. AÇEAÇ ve elde edilen biyokömürlere ait kısa analiz sonuçları (kütlece %).....	48
Çizelge 4.8. Farklı piroliz sıcaklıklarındaki biyokömür elde verimleri.....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Çalışmaya konu olan arıtma çamurunun temin edildiği Yüreğir Atıksu Arıtma Tesisinde bulunan anaerobik çürütme üniteleri.....	5
Şekil 1.2.	Anaerobik çürütme basamakları	6
Şekil 1.3.	Çalışmanın gerçekleştirildiği atıksu arıtma tesisindeki yatay dekantör.....	11
Şekil 3.1.	Çalışmada kullanılan AÇEAÇ numunesi.....	31
Şekil 3.2.	VELP Scientifica FC6S jar test cihazı	33
Şekil 3.3.	Eppendorf Centrifuge 5810R marka-model santrifüj cihazı.....	34
Şekil 3.4.	1)Kurutulmuş AÇEAÇ Numunesi 2)212-300 µm gözenek çapı aralığındaki AÇEAÇ numunesi	35
Şekil 3.5.	Biyokömür eldesinde kullanılan piroliz düzeneği	36
Şekil 4.1.	Farklı Asidifikasyon pH değerlerinde tüketilen asit miktarı.....	40
Şekil 4.2.	pH 2 de gerçekleştirilen asidifikasyon işleminde HBSnin fosfor salınımına etkisi	41
Şekil 4.3.	Farklı K/S değerlerinde elde edilen fosfor salınım verimleri	42
Şekil 4.4.	Elde edilen çökeltilere ait XRD grafikleri	47
Şekil 4.5.	Elde edilen biyokömlere ait pH değerleri.....	50
Şekil 4.6.	Elde edilen biyokömlere ait SEM görüntüleri.....	52
Şekil 4.7.	B300 biyokömürüne ait FTIR analizi	53
Şekil 4.8.	B400 biyokömürüne ait FTIR analizi	54
Şekil 4.9.	B500 Biyokömürüne ait FTIR analizi	55
Şekil 4.10.	B600 Biyokömürüne ait FTIR analizi	56
Şekil 4.11.	B700 Biyokömürüne ait FTIR analizi	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

AKM : Askıda Katı Madde

ÇKM : Çözünmüş Katı Madde

UKM : Uçucu Askıda Katı Madde

Y : Ürün Katsayısı

AÇEAÇ : Anaerobik Olarak Çürütülmüş Evsel Atıksu Arıtma Çamuru

AB : Avrupa Birliği

EPS : Hücre Dışı Organik Polimer

MAP : Strüvit

HBS : Hidrolik Bekletme Süresi

o-P : Orto-fosfat

K/S : Katı-Sıvı Oranı

1. GİRİŞ

Tüm dünyada insan nüfusu artmakta ve şehir merkezlerinde yaşayan nüfusun toplam nüfusa oranı giderek yükselmektedir. Birleşmiş Milletler'in 2012 yılında açıkladığı verilere göre, 2030 yılında tüm dünyadaki şehir merkezlerinde yaşayan insan nüfusunun 2.1 milyar kişi artacağı tahmin edilmektedir (Nations, 2013). Büyük nüfusları içerisinde bulunduran bu şehir merkezlerinden kaynaklı olarak, her yıl atıksu ve çamur içeriğinden oluşan milyarlarca ton atık oluşmaktadır. Bu atıklar, bulunduğu kentin kaynaklarına ve şartlarına göre sağlıklı bir şekilde bertaraf edilmekte veya edilememektedir (Mateo-Sagasta ve ark., 2015).

Kentsel atıksu arıtma tesisine sahip olan şehir merkezlerinde kanalizasyon hatları ile tesislere ulaştırılan atıksular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerine tabi tutulmaktadır. Tesisteki ilk basamak olan ön arıtma ünitelerinde büyük partiküller ızgaralar vasıtasıyla sudan uzaklaştırılmaktadır. Sonrasında, birincil arıtma ünitesinde (ön çöktürme tankı) yüzen ve çökebilen katı partiküller tutulmaktadır. Bazı durumlarda, ileri birincil arıtma yöntemi olan kimyasal metodlar kullanılarak askıda katı madde (AKM) giderimi arttırılmaktadır. İkincil arıtma ünitesinde ise kimyasal veya biyolojik arıtma metodları ile organik madde ve AKM giderimi sağlanmaktadır. Son basamak olan ileri arıtma yöntemleri ile de, AKM ye ek olarak çözünmüş katı maddeler (ÇKM) giderilmektedir (Tchobanoglous ve ark., 2003). Kentsel atıksu içeriğindeki askıda katı maddenin (AKM) ve çözünmüş organiklerin bakteriyel biyokütleyle dönüştürüldükten sonra giderimleri ile de arıtma çamurları oluşmaktadır (Mateo-Sagasta ve ark., 2015).

Çin'de yapılan çalışmalarda ülkedeki kentsel atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurlarının miktarının, yıllık 6.25 milyon ton kuru maddeye kadar ulaştığı saptanmıştır. 2007-2013 yılları arasında elde edilen veriler ışığında ise ülkeye ait kentsel atık çamur miktarının her yıl %13 oranında artış gösterdiği belirlenmiştir (Yang ve ark., 2015). Amerika Birleşik Devletleri'nde ise yıllık çamur üretimi, 6.5 milyon ton, Japonya'da 2 milyon ton, Avustralya'da yarım milyon ton, Avrupa Birliği (AB) üyesi 27 ülkede 10 milyon ton, İngiltere'de 1.5 milyon ton, Almanya'da 2 milyon ton yıllık atık kentsel arıtma çamuru oluştuğu belirlenmiştir (Christodoulou ve Stamatelatos, 2016).

Ülkemiz Türkiye'de ise 2005 yılında yapılan bir çalışmada, oluşan arıtma çamurlarının toplam miktarının yıllık 282500 ton olduğu belirtilirken, 2022 yılında bu miktarın 1330750 tona kadar ulaşacağı öngörülmüştür (Wurz ve ark., 2011). Oluşan milyonlarca ton atık çamura ek olarak depolama sahalarında da daha önce oluşan ve depolanan milyarlarca ton atık çamur çevresel açıdan büyük bir endişe yaratmaktadır. Büyük miktarlardaki bu atık arıtma çamurları içerdikleri organik birikintiler, bakteri hücreleri, inorganik maddeler ve kolloidal partiküller ile heterojen bir yapıya sahiptir. Bu heterojen yapı içerisinde organik karbon, azot ve fosfor gibi önemli içerikler barındırması nedeniyle, ham madde olarak ele alınabilmesi açısından büyük bir potansiyele sahiptir.

Atık çamurların depolama sahalarında bekletilerek bertaraf edilmesi ise, değerli içeriklerin israf edilmesi, çevresel açıdan ikincil kirlenmeye neden olması sebebiyle sürdürülebilir bir yöntem değildir.

Bu çalışmada; atık anaerobik olarak çürütülmüş evsel atık çamurların organik karbon ve fosfor içeriklerinin değerlendirilerek, fosfor geri kazanımı ve biyokömür eldesi amaçlanmıştır. Bunun yanında, geleneksel bir çamur bertaraf yöntemi olan atık sahasında depolama yöntemine bir alternatif sunulurken aynı zamanda sürdürülebilir bir çamur yönetimi sağlanmaya çalışılmıştır.

1.1. Çamur Oluşumu

Bakteriyel metabolizmalarda substrat tüketimi ile anabolizma ve katabolizma adı verilen iki süreç gerçekleşmektedir. Anabolizma sürecinde, ortamdaki uçucu askıda katı madde (UKM) konsantrasyonu ile ifade edilen bakteriyel kütle artışı görülmektedir. Katabolizma sürecinde ise, ortamdaki oksidatif metabolizmanın oksidant tüketimi gözlemlenmektedir. Anaerobik çürütme proseslerinde katabolizma etkinliği metan üretimi üzerinden ölçülmektedir. Anabolizma ve katabolizmanın ortak etkisi ile ortamdaki substrat (organik madde) tüketilmektedir.

Anabolik aktivite ile sentezlenen bakteriyel kütle ile metabolize edilen organik madde miktarı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu ilişki ile ürün katsayısı (Y) adı verilen bir sabit değer hesaplanmaktadır. Ürün katsayısı, tüketilen birim substrat miktarına karşılık gelen yeni hücre oluşumu miktarını ifade etmektedir. Bu ifade aynı zamanda metabolik faaliyetler sonucu ile biyolojik arıtma proseslerinde oluşan çamur miktarını ifade etmektedir. Biyolojik arıtma prosesleri ile giderimi yapılan çoğu organik bileşik için sabit ürün katsayısı vardır. Oksijen ve nitratin organik madde yıkımı için elektron alıcı olarak kullanıldığı metabolizmalarda Y katsayısı değeri 0.45 gUKM/gKOİ şeklindedir (Marais ve Ekama, 1976). Anaerobik çürütme prosesinde ise Y katsayısı aerobik metabolizmalardakine göre oldukça düşük değerler arasındadır. Atıksularda bulunan anaerobik bakterilere ait ürün katsayısının değeri 0.10 mgUKM/mgKOİ aralığındadır (Van Haandel ve Lettinga, 1994). Anabolik faaliyetler sonucu sentezlenen UKM'nin KOİ karşılığı ölçülerek giderilen substratın ne kadarının hücre sentezinde kullanıldığı hesaplanabilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda; 1 kg UKM'nin KOİ cinsinden karşılığı 1.48 kg KOİ olarak belirtilmiştir (Speece ve McCarthy, 1964). Aerobik metabolizmalarda ($Y=0.45$ g UKM/g KOİ), tüketilen organik maddenin %67'si (0.45 g UKM/g KOİ * 1.48 g KOİ) hücre sentezinde kullanılırken, geriye kalan %33 oranındaki kısım katabolizmada kullanılmaktadır. Anaerobik metabolizmalarda ise ($Y=0.10$ g UKM/g KOİ), tüketilen organik maddenin sadece %14.8'i (0.10 g UKM/g KOİ * 1.48 g KOİ) yeni hücre sentezinde kullanılmaktadır. Geriye kalan %85.2 oranındaki organik madde metana dönüştürülmektedir. Bu durum aerobik proseslerdeki çamur oluşumunun anaerobik proseslerdekine göre çok daha yüksek miktarlarda olduğunu göstermektedir.

Biyolojik proseslerdeki bir diğer önemli durum ise hücrel parçalanma olayıdır. Hücrel materyalin bir kısmı biyolojik olarak parçalanabilir olduğundan metabolizmalar için organik madde kaynağı olarak kullanılabilir olmaktadır. Aerobik metabolizmaların hücrel materyali okside ederek parçalaması olayı içsel solunum olarak adlandırılmaktadır. Ortamdaki substrat tükenmeye başladığında aerobik metabolizmalarda içsel solunum olayı başlamaktadır. Hücrel materyal içsel solunum ile biyolojik olarak parçalanması mümkün olmayan refrakter ürünlere veya bir kısmı yıkıma uğratılmış içsel solunum kalıntısı organik maddelere dönüştürülmektedir. Bu maddeler sistemde birikirler ve fazla çamur olarak sistemden uzaklaştırılırlar. Sistemden uzaklaştırılan fazla çamur, organik ve inorganik maddeleri içermektedir. Organik fraksiyonun içeriğinde canlı mikroorganizmalar da yer almaktadır. Bu nedenle, aerobik metabolizmalar ile gerçekleştirilen arıtma süreçleri sonucunda ortaya çıkan çamur stabil halde olmayan ve çevresel açıdan bertarafı gereken bir atık olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çamurların hem stabilize hem de bertaraf edilmesi için anaerobik çürütme prosesleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilen çamur fraksiyonu, anaerobik bakteriler tarafından metabolize edilerek stabilizasyon sağlanırken aynı zamanda metan (CH_4) gibi değerli son ürünlere dönüştürülürler. Anaerobik çürütme sonrası kalan stabilize edilmiş çamur kütlesi için katı-sıvı ayrımı dışında herhangi bir arıtma işlemine gerek duyulmamaktadır.

1.2. Arıtma Çamurlarının İşlenmesi

Atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurlarının (evsel) arıtılması ve bertarafı işlemlerinin prosedürleri; tesise gelen ham atıksu karakteristiği, arıtma prosesi, kimyasal kullanımı, yerel düzenlemeler ve işletmedeki sayısız özel şarta bağlı olarak şekillenmektedir. Çamur işleme prosesleri, çamurun kaynaklandığı mevcut tesisteki arıtma proseslerinden daha fazla maliyet yaratabilmektedir. Bu nedenle, çamur işleme prosesleri maliyet ve işletme verimleri açısından detaylıca ele alınarak seçilmelidir.

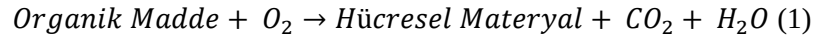
Çamur işleme prosesleri, stabilizasyon, şartlandırma, yoğunlaştırma, susuzlaştırma, kurutma ve kalıntıların bertarafı olmak üzere altı başlık altında incelenmektedir (Corbitt, 1999).

1.2.1. Arıtma Çamurlarının Stabilizasyonu

Stabilize edilmemiş atıksu arıtma çamurları; hastalık yapıcı mikroorganizmaların çoğalmasına ve yayılmasına, kötü kokuların ve zehirli gazların oluşumuna sebep olabilmektedir. Bu durum çevresel ve estetik açıdan olumsuz sonuçlara yol açmaktadır. Ayrıca çamurlardan kaynaklı sızıntı suları çamur bünyesinde bulunan ağır metalleri, patojenleri ve organik maddeleri yeraltı sularına taşıyarak doğal su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır (Liew ve ark., 2021). Bu nedenle biyolojik atıksu arıtma proseslerinden kaynaklanan arıtma çamurlarının stabilize edilmeleri gerekmektedir. Arıtma çamurlarının stabilizasyon işlemleri aşağıdaki başlıklar altında açıklanmıştır.

Aerobik Çürütme

Aerobik çürütme, atıksu arıtma çamurlarının açık veya kapalı tanklar içerisinde biyokimyasal oksidasyon ile stabilize edilmesidir. Aerobik çürütme, atık aktif çamur ve birincil çöktürme tankı çamurlarına ayrı ayrı veya birlikte uygulanabilmektedir. Aerobik çürütücülerin çalışma prensipleri aktif çamur prosesi ile aynıdır. Reaktörde besin tükenmeye başladığında, mikroorganizmalar hücre içi solunum yaparak hücre dokularını aerobik koşullarda okside eder ve CO_2 , H_2O , NH_4^+ , NO_2^- ve NO_3^- bileşikleri açığa çıkar (Oleszkiewicz ve Mavinic, 2001). Aerobik çürütmede, biyolojik olarak parçalanabilir organikler mikroorganizmalar tarafından direkt olarak oksidasyona uğratılır ve bu organikler tükendiğinde hücresel dokular tüketilmeye başlar. Aerobik çürütmenin iki basamakta gerçekleşen süreci aşağıdaki tepkimelerle açıklanmıştır:



Aerobik çürütme prosesi 220 L/s altındaki çamur debilerinde anaerobik çürütmeden daha düşük kurulum maliyetine sahip olmasıyla küçük ölçekli işletmeler için avantajlı bir proses olarak öne çıkmaktadır. Bunun yanında, işletme kolaylığı, %40 ile %50 arasındaki uçucu katı madde giderimi, kötü koku oluşumunun olmaması, düşük BOI_5 , askıda katı madde ve amonyak konsantrasyonuna sahip süzüntü suyu çıkarması, patojenlerin azaltılması ve humus benzeri stabil son ürün eldesi ile verimli bir proses olarak öne çıkmaktadır. Öte yandan, büyük debilerde kurulum maliyetinin ve işletme giderlerinin yüksek olması (yüksek oksijen ihtiyacı), son ürün olarak çıkan çamurun mekanik susuzlaştırma karakterinin zayıf olması, çalışma veriminin çevresel koşullara karşı hassas olması ve kullanışlı bir son ürün geri kazanılamaması nedeniyle büyük tesislerde çamur stabilizasyonu için aerobik çürütme prosesi tercih edilmemektedir (Shammas ve Wang, 2007).

Anaerobik Çürütme

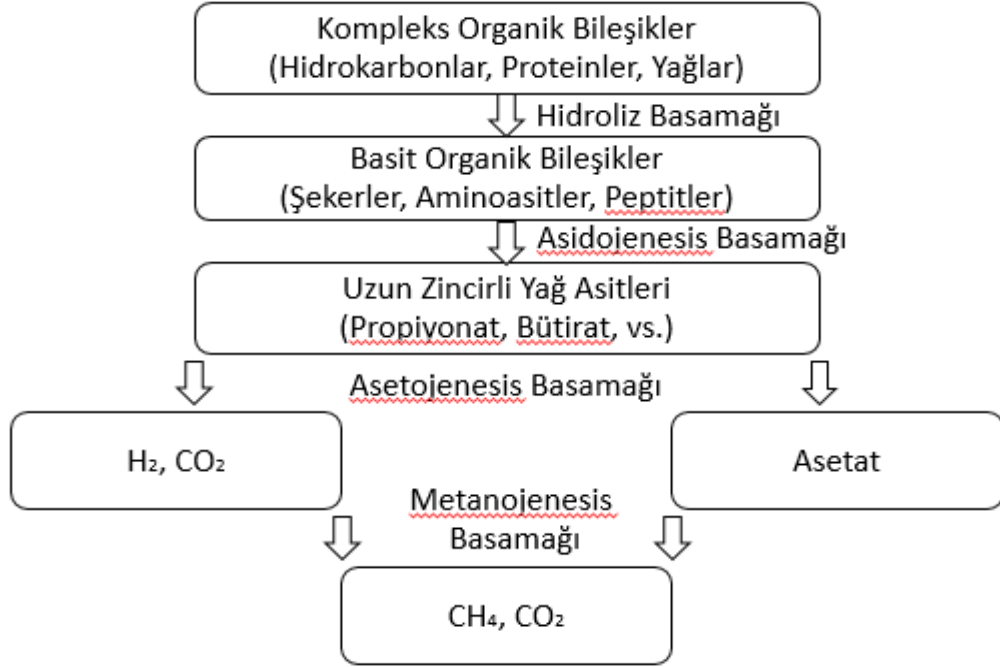
Anaerobik çürütme; kompleks organik atıkların fakültatif ve zorunlu anaerobik bakteriler tarafından anaerobik şartlarda basit çözülmüş moleküllere, metan (CH_4) ve karbondioksit (CO_2) dönüştürüldüğü biyokimyasal bir süreçtir (Zahedi ve ark., 2018; Agabo-García ve ark., 2019; Pan ve ark., 2019; Zamorano-López ve ark., 2020; Nguyen ve ark., 2021).



Şekil 1.1. Çalışmaya konu olan arıtma çamurunun temin edildiği Yüreğir Atıksu Arıtma Tesisi'nde bulunan anaerobik çürütme üniteleri
(Adana Su ve Kanalizasyon İdaresi)

Anaerobik çürütme işlemi; 4 temel basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 1.1). İlk basamak olan hidroliz aşamasında, çözünmeyen organik maddeler ve polisakkaritler, lipitler, proteinler gibi yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler amino- ve yağ asitlerine indirgenirler. Hidroliz, anaerobik proseslerde hız belirleyici basamaktır. İkinci basamak olan asidojeneste ise hidroliz basamağında açığa çıkan ürünler, asidojenik bakteriler tarafından uçucu yağ asitlerine (UYA), karbondioksit, hidrojen sülfür (H_2S), amonyak (NH_3) ve diğer yan ürünlere parçalanırlar. Bir sonraki basamak olan asetojeneste, organik asitler ve alkoller hidrojen (H_2) ve CO_2 'ye dönüştürülürler. Bu dönüşümün sürdürülebilirliği ortamdaki H_2 'nin kısmi basıncına bağlı olarak sağlanmaktadır. Anaerobik çürütme işleminin son basamağı metanojeneste nihai ürün olan metan üretilir.

CH₄ üretimi iki bakteriyel grubun farklı aktiviteleri ile gerçekleşmektedir. Birinci grup asetatı, CH₄ ve CO₂'e çevirirken; ikinci bakteri grubu ise H₂'i elektron alıcı olarak, CO₂'i de elektron verici olarak kullanarak metan üretimini sağlamaktadır (Nguyen ve ark., 2021).



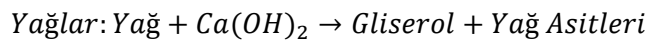
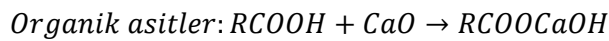
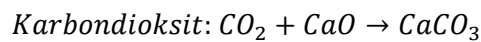
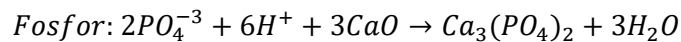
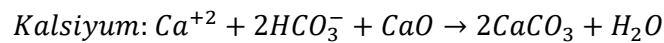
Şekil 1.2. Anaerobik çürütme basamakları

Arıtma çamurlarının anaerobik olarak çürütülmesindeki temel amaç, organik maddenin stabilize edilmesi ve çamur bünyesindeki patojenlerin giderimidir (Zhao ve Liu, 2019).

Kimyasal Stabilizasyon

İşlenmemiş arıtma çamurlarına alkali materyallerin eklenmesi ile gerçekleştirilen işlemdir. Genellikle Ca(OH)₂ ile sağlanan yüksek pH (≥12) değerleri sayesinde virüslerin, bakterilerin ve diğer mikroorganizmaların çamur bünyesinde yaşamsal faaliyetlerini sürdürmesi engellenerek stabilizasyon sağlanmaktadır. Bu işlem ile aynı zamanda bozunmanın önüne geçilerek koku oluşumu da engellenmektedir.

Kireç ile yapılan çamur stabilizasyonu işleminde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



Yeterli miktarda kireç ilavesi yapılmadığı takdirde çamur bünyesinde gerçekleşecek olan biyolojik aktivite sonucunda CO₂ ve organik asitlerin üretimi gerçekleşeceğinden pH seviyesi tekrar düşecek ve stabilizasyon işlemi sonuçlanmamış olacaktır. Bu nedenle alkali stabilizasyon sonrasında belirli periyotlarda kontroller yapılarak gerekli hallerde kireç ilavesi yapılmalıdır (Little ve ark., 1991; Tchobanoglous ve ark., 2003).

Kompostlaştırma

Kompostlaştırma işlemi, aerobik mikroorganizmaların termofilik koşullarda organik atıkları stabilize ederek, kokusuz ve patojen içeriği olmayan kullanışlı son ürünlere dönüştürmesidir. Kompostlaştırma işlemi sonucunda elde edilen kompost; böcek ve kemirgen gibi zararlıları bünyesinde barındırmayan, bahçecilik ve tarım faaliyetlerinde kullanılabilen faydalı bir son üründür.

Kompostlaştırma prosesinde, kompleks organik maddelerin basit bileşiklere dönüşümü; mikroorganizmaların hidrolitik enzimlerini üretmelerine ve buna bağlı olarak spesifik büyüme hızlarının artışı prensibine dayalı olarak gerçekleşir. Kompostlaştırma prosesi sıcaklık değişimine bağlı olarak üç aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada, mezofilik bakterilerin artışı ile gerçekleşen bir sıcaklık artışı söz konusudur. İkinci basamakta ise sıcaklık artışı devam eder ve termofilik şartlar oluşur. Bu aşamada yüksek sıcaklığa bağlı olarak patojenler giderilmektedir. Son olarak üçüncü basamak olan olgunlaşma evresi gözlenir. Olgunlaşma evresinde sıcaklık düşer ve mezofilik mikrobiyaya yeniden aktifleşir (Anjum ve ark., 2016).

Kompostlaştırma işleminde atık biyolojik olarak stabilize edilmektedir. Organik atık karışımının biyobozunur fraksiyonu kompostlaşarak, atığın stabil veya biyolojik olarak bozunmaya dirençli hale getirilmesi sağlanır. Kompostlaştırma prosesinin gerçekleştirilebilmesi için ortamda, uygun nem içeriği, aerobik koşullar ve biyolojik olarak kullanıma uygun karbon ve azot bileşikleri bulunmalıdır (Girovich, 1996).

Isıl İşlem

Isı kullanılarak gerçekleştirilen stabilizasyon proseslerinde yüksek sıcaklık dereceleri ile çamur içeriğindeki patojen mikroorganizmaların aktivasyonlarının sonlandırılması amaçlanmaktadır. Stabilizasyon amaçlı arıtma çamurlarına uygulanan ısıl işlemlerden birisi pastörizasyondur. Pastörizasyon işleminde arıtma çamurları 70°C ve daha yüksek sıcaklıklarda 1 saat süreyle veya termofilik parçalanma sıcaklığı olan 55 °C'de en az 8 saat işleme tabi tutularak patojen giderimi sağlanır (Nordell ve ark., 2021). Arıtma çamurlarının stabilizasyonunda yaygın olarak kullanılan ısıl işlemlerden birisi de alçak basınç yaşı oksidasyonudur. Kapalı reaktörlerde gerçekleştirilen bu işlemde arıtma çamuru 160°C ile 220°C sıcaklıkları ve 8 ile 28 bar basınç değerleri arasındaki koşullarda işleme tabi tutularak stabilize edilirler (Blöcher ve ark., 2012; Yin ve Wang, 2016).

Işınlama

Ultrasonik yöntem ve mikrodalga ısınlama işlemleri çamur stabilizasyonunda kullanılan etkili yöntemlerden ikisidir. Ultrasonik yöntemde çamurun stabilizasyonu üç basamakta gerçekleşir. İşlemin ilk basamağında, çamur floklarının boyutları küçülür ve flok yüzeylerinde bağlı bulunan hücre dışı maddeler yüzeyden ayrılırlar. İkinci basamakta, hücre duvarı parçalanır ve hücreyi oluşturan çoğunluğu makromoleküller olan organik maddeler hücre dışı ortama salınırlar. Son aşamada ise ortama salınan makromoleküller bozunmaya uğratarak kısa zincirli organik bileşiklere dönüştürülürler (Khanal ve ark., 2007).

Bir diğer yöntem olan mikrodalga ısınlama işleminde ise diğer ısı işlemlere göre hızlı ve seçici ısıtma, anlık proses kontrolü, boyut küçüklüğü ve maliyet verimliliği gibi avantajlar görülmektedir (Tian ve ark., 2011; Tyagi ve Lo, 2012). Çamur stabilizasyonu amacıyla uygulanan mikrodalga ısınlama işlemi genellikle normal basınç altında ve düşük sıcaklıklarda (<100°C) veya yüksek basınç altında ve yüksek sıcaklıklarda (>100°C) uygulanmaktadır. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında çamur stabilizasyonu çamurun çözünmesi açısından daha verimlidir. Fakat bu işletme koşulları, yüksek enerji gereksinimine ve yatırım-işletme maliyetlerine sebep olmaktadır (Tyagi ve Lo, 2012).

Lagün Stabilizasyonu

Arıtma çamurlarının lagünler içerisinde bekletilerek stabilize edilmeleri basit ve düşük maliyetli bir işlem olmasıyla ön plana çıkmaktadır. Bu işlem ile aynı zamanda yoğunlaştırma, susuzlaştırma ve depolama işlemleri de gerçekleştirilmektedir (Idris ve ark., 2002). Aynı zamanda bu lagünler biyolojik çürütücü olarak görev yapabilmektedirler. Fakat, biyolojik süreçlerin birkaç yıla kadar uzayan uzun hidrolik bekletme süresi, arazi maliyeti, koku oluşumu gibi dezavantajları nedeniyle çamurların lagünlerde stabilizasyonları büyük kapasiteli arıtma tesisleri için uygun görülmemektedir (Corbitt, 1999).

1.2.2. Şartlandırma

Arıtma çamurları, ağır metaller, patojenler ve organik kirleticiler gibi içerikleri nedeniyle çevresel açıdan endişe uyandıran bir atık türüdür. Bu nedenle arıtma çamurları uygun yöntemlerle bertaraf edilmesi gereken atıklardır (Wu ve ark., 2020). Arıtma çamurlarının bertarafının ana basamaklarından birisi de susuzlaştırma işlemidir. Fakat, yüksek oranda hidratlaşmış mikrobiyal yumakların koloidal yapıları çamurların susuzlaştırılmasını zorlaştıran ana nedenlerden bir tanesidir (Christensen ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2016). Bu nedenle, çamur susuzlaştırma işleminin iyileştirilmesi için şartlandırma uygulamaları yapılmaktadır.

Kimyasal Şartlandırma

Kimyasal şartlandırma işleminde, kimyasal eklemesi ile çamurun fiziko-kimyasal özelliklerinin değiştirilerek susuzlaştırılabilirliğinin iyileştirilmesi sağlanmaktadır. Kimyasal şartlandırma, işlem sırasındaki reaksiyon tiplerine göre koagülasyon/flokülasyon, ileri oksidasyon prosesleri, asidik-bazik işlemler ve enzimatik uygulamalar şeklinde kategorize edilmektedirler.

En yaygın kimyasal şartlandırma işlemlerinden birisi olan koagülasyon/flokülasyon işleminde alüminyum ve demir tuzları başlıca tercih edilen inorganik koagülantlardır. Bunun yanında makromoleküler polimerler olarak tanımlanan yumaklaştırıcılar flokülasyon (yumaklaştırma) işleminde kullanılan yardımcı kimyasallardır. Yumaklaştırıcılar ile çamur partikülleri üzerinde adsorpsiyon-köprüleme reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi sağlanarak; yumak boyutu artırılır ve oluşturulan yoğunluk farkı ile katı-sıvı fazlarının ayrımı gerçekleştirilir (Wu ve ark., 2020).

Şartlandırma işlemi için uygulanan ileri oksidasyon işlemlerinde ise asıl amaç, susuzlaştırma işlemini zorlaştıran ve hücre ile suyun bağlı olmasını sağlayan hücre dışı polimerlerin yıkıma uğratılmasıdır. Fenton prosesi şartlandırma için uygulanan ileri oksidasyon proseslerinden bir tanesidir. Fenton prosesi ile hücre dışı polimerler yıkıma uğratılarak ve depolimerize edilerek, hücre dışı polimerlerin su tutma kapasiteleri elimine edilmektedir ve çamur susuzlaştırılabilirliği arttırılmaktadır (Buyukkamaci, 2004).

Asidik-bazik şartlandırmada ise çamur floklarının parçalanması ve böylece hücrelerin su tutma kapasitelerinin azaltılması amaçlanmaktadır (Liao ve ark., 2002; Li ve ark., 2009).

Enzimatik uygulamalarda ise hidroliz enzimleri yer alır. İleri oksidasyon proseslerinde olduğu gibi enzimatik uygulamalarda da viskoz çamur yumakları parçalanarak çamurların su tutma kapasiteleri düşürülmesi amaçlanır. Enzimatik uygulamalar, ileri oksidasyon proseslerine göre daha düşük çevresel risk etmeni oluşturmaktadır. Bunun nedeni, şartlandırma için kullanılan hidroliz enzim dozlarının oksidasyon dozlarından genellikle düşük olmasıdır (Lü ve ark., 2016).

Yıkama İle Ayırma

Kimyasal şartlandırma öncesinde anaerobik çürütülmüş çamurdaki susuzlaştırma işlemini engelleyen veya şartlandırmadaki kimyasal ihtiyacının artmasına neden olan bileşenlerin uzaklaştırılması işlemidir. Ters akım veya eş yönlü akım ile şebeke suyu veya tesisten çıkan arıtılmış su ile yıkama yapılarak çamurdaki çözünmüş veya ince parçacıklı katılar uzaklaştırılmaktadır. Bu sistem ile şartlandırmadaki kimyasal kullanım maliyeti azalsa da arıtma sistemi içerisine istenmeyen katıların geri dönüşü gerçekleştiğinden yıkama ile ayırma işlemi çok tercih edilmemektedir (Corbitt, 1999).

Isıl İşlem

60°C ile 180°C sıcaklıklar arasında kapalı sistem içerisinde çamurun ısıtılma işlemi tabi tutulmasıdır. Bu yöntem ile lipidlerin ve karbonhidratların çözünürlüğü artırılırken bir diğer yandan

hücre içindeki proteinlerin hücre dışı ortama salınımı sağlanmaktadır (Wang ve ark., 2010, 2014; Tunçal, 2011; Wang ve Li, 2015). 175°C sıcaklık ve 10-30 dakika arasındaki bekletme sürelerinde sıvı faza geçen amonyum, uçucu asit ve monosakkarit konsantrasyonları maksimum seviyeye ulaşarak aynı zamanda viskozitenin azalmasını sağlamaktadırlar. Böylece, çamurun filtre edilebilirliği arttırılmaktadır (Everett, 1974; Wang ve ark., 2010). Ortam sıcaklığının 180°C ve 250°C arasında ve basıncın 1 ile 4 MPa arasında olduğu hidrotermal koşullarda ise çamur sırasıyla hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon ve aromatikleşme safhalarını geçirir. Bu safhalarla birlikte çamurun hidrofilik fonksiyonları elimine edilerek su tutma kapasitesi düşürülür ve çamur susuzlaştırılabilirliğinin arttırılması sağlanmış olur (Wang ve ark., 2014).

1.2.3. Yoğunlaştırma

Arıtma çamurlarının yoğunlaştırılması işlemi genellikle anaerobik çamur çürütme veya çamur susuzlaştırma işlemleri öncesinde mevcut çamur hacminin azaltılması amacıyla uygulanmaktadır (Zhao ve ark., 2022). Atıksu arıtma proseslerinde oluşan atık çamurlar ortalama %1 katı madde içerirler ve yaygın çamur yoğunlaştırma metodları ile çamur katı madde oranı yaklaşık %5'e kadar çıkartılabilmektedir (Xiao ve ark., 2022).

Cazibe ile Çöktürme

Arıtma çamurlarının bir havuz içerisinde bekletilerek katı fraksiyonun cazibe ile çöktürülmesi ve üst kısımda kalan sıvı fazın savaklanarak atıksu arıtma tesisine geri gönderildiği yaygın uygulanan bir yoğunlaştırma metodudur (Corbitt, 1999).

Çözünmüş Hava Flotasyonu

Basınçlandırılmış tanklardaki su içerisinde çözündürülen havanın, atmosfere açık bir havuzda çamurla buluşturularak çamur partiküllerinin hava kabarcıkları ile yüzeye taşınması işlemidir. Flotasyon işleminin gerçekleşmesinin ardından yüzeyde biriken çamur partikülleri sıyrıcı ile ayrılarak yoğunlaştırılmış çamur elde edilmektedir (Katz ve Geinopolos, 1967).

Santrifüjleme

Çamur yoğunlaştırma işlemleri arasında yüksek maliyeti ve bakım giderleri nedeniyle daha az tercih edilen bir yöntemdir. Çamur santrifüjleme işlemi %13 katı madde oranına kadar çamur yoğunlaştırma sağlanabilmektedir (Corbitt, 1999).

1.2.4. Susuzlaştırma

Arıtma çamurlarının kütlege nem oranı %99 değerine kadar gözlenebilmektedir. Çamur yapısında bulunan nemin çamur içerisindeki dağılımı: a) çamur kütlesi içeriğinde bulunan ve serbest çöktürme işlemi ile sudan ayrılabilen, çamur floklarına bağlı halde bulunmayan serbest nem; b)

çamur flokları içerisinde hapsedilmiş ve mekanik kuvvetler yardımı ile ayrılabilen nem; c) adsorpsiyon veya adhezyon yolu ile katı partiküllerin yüzeyinde bulunan yüzeydeki nem; d) hücre içi ve kimyasal bağlı nem şekillerinde görülmektedir (Tsang ve Vesilind, 1990). Bu nem içeriği suyun çamur içeriğindeki bulunma şekline göre ve susuzlaştırma metoduna göre uzaklaştırılabilmektedir. Özellikle termal kurutma gibi yüksek enerji ihtiyacı olan prosesler öncesinde çamura uygulanacak olan susuzlaştırma prosesi büyük önem taşımaktadır (Chen ve ark., 2002).

Santrifüjleme

Santrifüjleme işleminde çanak ya da sepet benzeri bir ekipmanın içerisindeki çamur, döndürme ile ortaya çıkarılan merkezkaç kuvveti ile katı ve sıvı fazlarına ayrılarak susuzlaştırılmaktadırlar. Yatay dekantör, disk ve sepet santrifüjler yaygın şekilde kullanılan santrifüj çeşitleridir (MacConnell ve ark., 1991). Santrifüjleme ile gerçekleştirilen susuzlaştırma işlemlerinde %25 ile %35 arasında kuru katı madde içeriğine sahip çamur elde edilebilmektedir (Girovich, 1996).



Şekil 1.3. Çalışmanın gerçekleştirildiği atıksu arıtma tesisindeki yatay dekantör
(Adana Su ve Kanalizasyon İdaresi)

Kurutma Yatakları ile Susuzlaştırma

İklim koşullarının uygun olduğu şartlarda, küçük ölçekli arıtma tesisleri için uygun bir prosestir. Susuzlaştırma işlemi, buharlaşma ve kurutma yatağı tabanındaki medya aracılığı ile suyu sızdırma mekanizmaları ile gerçekleştirilir. Yüksek susuzlaştırma verimi sağlamak ve koku oluşumunun az olması için çamur yeterli derecede stabilize edilmiş olmalıdır. Ayrıca; susuzlaştırma öncesinde uygulanacak yoğunlaştırma işlemi de kurutma yataklarının verimini olumlu yönde etkilemektedir (Corbitt, 1999).

Vakum Filtreleri ile Susuzlaştırma

Mekanik susuzlaştırma işlemleri içerisindeki en geleneksel yöntem olarak öne çıkmaktadır. Dikey silindirik tambur şeklinde ve içerisinde toplam yüksekliğin %20 ile %30'u arasındaki hacimde bir havuz içeren sistemlerdir. Bu havuza alınan şartlandırılmış çamura vakum işlemi uygulanarak, su içeriği filtreden aşağı yönlü olarak çekilir. Filtre medyası üzerinde kalan çamur keki ise ayrıca alınarak uygun şekilde bertaraf edilir (Eckenfelder ve Santhanam, 1981; Corbitt, 1999).

Basınçlı Filtreler ile Susuzlaştırma

%20 ile %40 arasında kuru katı madde içeriğine sahip çamur elde edilebilen susuzlaştırma yöntemidir. Çalışma mekanizması, bir hazne içerisinde yer alan çamurun iki hareketli plaka arasında sıkıştırılması ve ayrılan suyun hazneyi çevreleyen filtreden geçirilerek uzaklaştırılması şeklindedir (Girovich, 1996).

Bant Filtre Pres ile Susuzlaştırma

Şartlandırılmış çamurun iki bant arasında sıkıştırılarak susuzlaştırmanın sağlandığı işlemdir. Bant filtrenin gerilmesi ile oluşturulan basınç sayesinde iki bant arasında sıkışan çamurdan ayrılan su uzaklaşır ve %15 ile %25 katı madde içeriğine sahip çamur elde edilir (Chen ve ark., 2002).

1.2.5. Kurutma

Arıtma çamurlarının kurutma işlemlerinde hem çamur hacminin hem de ağırlığının azaltılması hedeflenmektedir. Genellikle ısı enerjisinin kullanıldığı kurutma prosesleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır (Corbitt, 1999);

- Isıl işlemler
- Yakma
- Piroliz
- Kuru hava ile yakma
- Yaş hava oksidasyonu

1.2.6. Nihai Bertaraf

Aritma çamurlarının nihai bertarafı genellikle toprak yüzeyinin üstündeki veya altındaki uygulamalarla gerçekleştirilir. Tarımsal alanlar, orman arazileri, bozulmuş araziler ve düzenli depolama sahaları nihai çamur bertarafının gerçekleştirildiği yerlerdir. Bu yerlerin tamamında, saha uygulamaları arıtma çamurunun iyileştirilmesine yönelik tasarlanır. Güneş ışığı, toprak mikroorganizmaları, çamurdaki patojenlerin ve toksik organik maddelerin çoğunu gidermede etkili faktörlerdir. Bunun yanında, iz elementler toprak bünyesinde tutulurlarken, diğer yandan azot ve fosfor gibi besi elementleri bitkiler tarafından kullanılarak faydalı biyokütlelere dönüştürülürler. Bazı durumlarda ise özel tasarlanmış düzenli depolama sahalarının altına jeomembran kaplaması yapılarak toprakla atık çamurun direk olarak temas etmesi engellenmektedir.

1.3. Anaerobik Olarak Çürütülmüş Evsel Atıksu Arıtma Çamurlarının (AÇEAÇ) Özellikleri

Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda, anaerobik olarak çürütülmüş evsel atıksu arıtma çamurlarının (AÇEAÇ) özellikleri büyük farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar, atıksu karakteristiği, atıksuya uygulanan arıtma yöntemleri gibi faktörlere bağlı olarak ortaya çıkmaktadır.

AÇEAÇ, katı madde içeriği %2 ile %5 arasında değişkenlik gösterirken, katı maddedeki UKM oranının %45 ile %58 arasında olduğu görülmektedir. Aynı zamanda çamur içeriğindeki katı partiküllerinin boyut dağılımları da anaerobik çürütme prosesi ile değişiklik göstermektedir. Ham arıtma çamurunun %50'sinden daha azı 53µm'den küçük iken bu oran anaerobik olarak çürütme işleminden sonra %80'lere kadar ulaşmaktadır. Bu durum çamur susuzlaştırma prosesi verimini ve çamur katı ve sıvı fazlarındaki içerik dağılımını etkilemektedir (Faisst, 1980).

Bu çamurların içeriğinde bulunan proteinlerin biyolojik olarak bozunması sonucunda azot içeriği ortaya çıkmaktadır. Anaerobik sistemlerin hidroliz ve fermentasyon basamaklarında organik azot içeriğinin yaklaşık %70'i amonyum ve amonyak azotlarına dönüştürülmektedir. Çürütücülerden çıkan bu çamurlarda organik azot ve amonyak azotu içeriği kilogram katı madde başına 52 ile 77 gram arasında değişmektedir. Bu azot içeriği, AÇEAÇların önemli bir azot kaynağı olduğunu göstermektedir (Di Capua ve ark., 2020).

Çamur içeriğinde bulunan bir diğer bileşen ise fosfordur. Fosfor, katı faza geçirilerek sudan uzaklaştırıldığından, atık çamurlarda fosfor içeriğine önemli miktarlarda rastlanmaktadır. Fosforun çamur bünyesine katılması kimyasal ve biyolojik olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Kimyasal süreçlerde, atıksu içerisine eklenen pıhtılaştırıcılar hidrolize uğrayarak adsorpsiyon özelliği yüksek, iyonlaşmış, çok çekirdekli-kompleks yapılar oluştururlar. Bu yapılar, devamında askıda katılarla yumaklaşarak sudaki kirleticileri (fosfor) bünyelerine katarak çökeltme yoluyla uzaklaştırılır (Mehta ve ark., 2015). Atıksuda çözünmüş halde bulunan fosfor genellikle demir ya da alüminyum tuzu haline getirilerek çökeltilir.

Biyolojik arıtma sistemlerinde ise fosfor giderimi, mikroorganizmaların fosforu bünyelerinde biriktirmeleri prensibine dayalı olarak gerçekleşir (Le Corre ve ark., 2009). Metabolik

ihtiyaçlarını gidermek için fosforu kullanan bu organizmalar, çözünmüş fosforu polifosfatlara çevirerek hücre içinde biriktirirler. Bu hücreler son çökeltim tanklarında çöktürülerek sudan ayrılırlar ve arıtma çamurlarını oluştururlar. Bu çamurlar, biyogaz eldesi ve stabilizasyon amaçlı anaerobik çürütücülere beslenerek bertaraf edilirler. Anaerobik çürütücülerde fosforun bir kısmı katı içerisinde kalırken bir kısmı da uçucu katıların parçalanması ve anaerobik koşullar altında fosfor birikimi yapan bakterilerin fosfor salınımı yapması nedeniyle çözünür hale geçerler (Di Costanzo ve ark., 2021). Bu nedenle, atık olarak ortaya çıkan anaerobik olarak çürütülmüş çamurların hem sıvı hem de katı madde içeriğinde fosfor bulunmaktadır. Quist-Jensen ve ark., (2018), yaptıkları çalışmada, çürütülmüş evsel atıksu çamurlarının katı içeriğinde 23-33 mg P/g katı madde arasında değişen bir fosfor içeriği olduğunu belirtmişlerdir.

Güney ve ark., 2008 ise üzerinde çalıştıkları anaerobik olarak çürütülmüş evsel atık çamurda 2550 mg/L toplam fosfor içeriği olduğunu belirtirken, bunun sadece 93 mg/L' sinin çözünmüş formda olduğunu ölçmüşlerdir. Bu da AÇEAÇ' ların katı madde içeriğinde daha çok fosfor bulunduğunu göstermektedir.

Bu çamurlarda diğer bir önemli içerik grubu ise ağır metallerdir. Özellikle nihai bertaraf ve arazi uygulamalarında kısıtlayıcı faktör olan ağır metaller çevresel açıdan endişe yaratmaktadır. Özellikle şehirleşmenin ve endüstriyellemenin gelişmiş olduğu bölgelerde atıksulara geçen ağır metallerin miktarı artmakta ve arıtma çamurlarında Ni, Pb, Zn, Cd, Cr, Cu ve Hg gibi ağır metaller rastlanmaktadır (Aljerf, 2018). Nihai bertaraf ve arazi uygulamalarında bu ağır metaller toprakta ve besin zincirinde birikerek fitotoksositeye sebep olarak insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir (Borggaard ve ark., 2019). Bu negatif etkilerin azaltılarak arıtma çamurlarının tarımda kullanılmasını sağlamak amacıyla Avrupa Birliği (AB) tarafından 86/278/EEC numaralı Avrupa Yönergesi yayınlanarak Cu, Hg, Ni, Pb, Cd, Cr, Zn gibi ağır metaller konsantrasyon sınırı getirilmiş ve tarımda kullanıma yönelik düzenlemeye gidilmiştir (Achkir ve ark., 2023). Literatürde yer alan çalışmalarda çürütülmüş evsel atıksu çamurlarında ağır metal konsantrasyonları büyük değişkenlik göstermektedir (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. Literatürde yer alan farklı AÇEAÇlara ait ağır metal içerikleri

Parametre	(Fuentes ve ark., 2004) (mg/kg katı madde)	(Xiang ve ark., 2000) (mg/kg katı madde)	(Quist-Jensen ve ark., 2018) (mg/kg katı madde)
Cd	18.3±0.5	-	0.00168
Cr	3809±70	663	0.0298
Zn	871±37	2823	1.17
Ni	29±2	622	0.0442
Pb	167±3	57	0.0657
Hg	-	-	-
Cu	337±10	255	0.187

1.4. Arıtma Çamurlarının Nihai Bertarafı ve Kısıtlamalar

Arıtma çamurlarının nihai bertarafı kanalizasyon sisteminin yapısı, nüfus ve arıtma yöntemi gibi etkenlere bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Ayrıca atıksudaki kirliliğin derecesi de çamurun kalitesini belirleyen en önemli etkidir. Literatürde yapılan çalışmalarda; Türkiye, Avrupa Birliği (AB), Çin ve ABD gibi büyük çamur miktarlarının kaynağı olan bölgelerde arıtma çamurlarının nihai bertarafı; tarımsal kullanım, çöp sahasında düzenli depolama, vahşi depolama ve yakma gibi seçeneklerden oluşmaktadır (Wurz ve ark., 2011; Yang ve ark., 2015; Christodoulou ve Stamatelatos, 2016).

Daha az gelişmiş ülkelerde ise atıksular arıtılmadan alıcı su ortamlarına gönderilmekte veya arıtılan atıksulardan kaynaklanan arıtma çamurları alıcı su ortamlarına gönderilmektedir. Hindistan gibi büyük ülkelerde bu durum önemli problemlere yol açmaktadır. Atıksuda bulunan katı fraksiyon alıcı su ortamlarında karbon içeriğini artırarak ortamdaki fauna ve florada anormal bir büyümeye sebep olmaktadır. Ayrıca bu alıcı su ortamlarında ötrofikasyon problemi de görülmektedir (Kapshe ve ark., 2013; Rouse, 2013; Cieřlik ve ark., 2015). AB üyeleri gibi gelişmiş ülkelerde deşarj limitleri ve kriterleri daha sıkı olduğundan arıtma çamurlarının içeriğinde daha fazla kirletici bulunmaktadır. Sadece organik maddeler değil ağır metaller gibi kirleticilerin de atıksulardan uzaklaştırılması ile evsel arıtma çamurlarının yönetimi daha da büyük bir problem haline gelmektedir (Cieřlik ve ark., 2015).

Çamur bertarafı seçimlerinde nüfus yoğunluğu önemli bir etkidir. Özellikle gelişmiş ülkelerde bölgenin nüfus yoğunluğu, alan gereksinimini etkilediğinden çamur bertarafının yönteminin belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır. ABD, düşük nüfus yoğunluklu bir bölge olması sebebiyle çamur bertarafını genellikle geniş uygulama sahalarında tarımsal uygulama ile gerçekleştirmektedir. Bu durumun aksine Japonya gibi yüksek nüfus yoğunluğu olan ve alan gereksiniminin yüksek olduğu ülkelerde yakma, gazifikasyon, karbonizasyon gibi ısıl işlemler bertaraf yöntemi olarak çoğunlukla tercih edilmektedirler. Tarımsal uygulamada çamur içeriğindeki besin maddelerinden fayda sağlanılırken, ısıl işlemlerde ise genellikle ısı ve enerji eldesi sağlanarak bertaraf edilecek atık hacmi azaltılmaktadır (Hong ve ark., 2009; Spinoso, 2015; Christodoulou ve Stamatelatos, 2016). Avustralya ve Yeni Zelanda gibi ülkeler ise arıtma çamurlarının tarımsal alanlarda kullanımının en yüksek olduğu bölgelerdir. Düşük nüfus yoğunluğuna sahip olmaları ve aynı zamanda bu bölgelerdeki toprak yapısının besin içeriğinin düşük olması arıtma çamurlarının tarımsal alanlarda kullanımını avantajlı hale getirmektedir. Diğer yandan yakma işlemi ise yüksek yatırım ve işletme maliyetleri nedeniyle dezavantajlı bir çamur bertaraf yöntemi olarak görülmektedir. Bu ülkelerde tarımsal kullanım yönteminin uygulanabilmesi için çamur içeriğindeki belirli organik kirleticiler, ağır metaller ve patojenler için üst sınırlar vardır (Christodoulou ve Stamatelatos, 2016; Darvodelsky ve Snapshot, 2012). AB ülkelerinde ise arıtma çamurlarının tarımda kullanılması hala en çok tercih edilen yöntem olmasıyla birlikte; Belçika, Hollanda,

Almanya ve Danimarka gibi ekonomik olarak gelişmiş olan ülkelerde bertaraf yöntemi olarak ısıtma işlemleri tercih edilmektedir (Christodoulou ve Stamatiadou, 2016).

Ülkemiz Türkiye’de ise arıtma çamurlarının nihai bertarafı çoğunlukla düzenli depolama ile yapılırken Avrupa Düzenli Depolama Direktifleri’ne uyum sağlanması gerekliliği nedeniyle son yıllarda bazı kısıtlamalarla yüzyüze kalınmıştır. Bu direktiflerin amacı biyolojik olarak parçalanabilir atıkların aşamalı olarak 2050 yılında %50 oranında azaltılmasıdır. Bu direktifler ile atık oluşumunun minimize edilmesi, atıkların yeniden kullanılması ve doğal kaynakların bu atıklardan yeniden kazanılması vurgulanmaktadır (Fytli ve Zabaniotou, 2008). Bu bağlamda; ilk olarak 2003 yılında arıtma çamurları tarımsal alanlarda kullanılarak bertaraf edilmeye başlanmıştır (Wurz ve ark., 2011). Arslan-Alaton ve ark., 2009; yaptıkları araştırmada Türkiye’deki en yaygın çamur bertaraf yönteminin düzenli depolama sahalarında bertaraf olduğunu; bu uygulamayı takip eden en yaygın yöntemlerin kompostlaştırma ve tarımda kullanım olduğunu belirtmişlerdir. Fakat çamur yapısında bulunan patojen ve ağır metal içerikleri tarımda kullanım ve kompostlaştırma işlemlerinin sürdürülebilirliğinde problem yaratmaktadır. Patojenler anaerobik çürütme gibi işlemlerle ortadan kaldırılırken ağır metaller parçalanamadıklarından çamur bünyesinde kalmakta toprakta birikerek besin yoluyla insan vücuduna geçerek halk sağlığını tehdit etmektedir (Yamur ve ark., 2005). Yakma gibi ısıtma işlemleri ise halen yaygın olarak uygulanmamaktadır.

1.5. Arıtma Çamurlarının Değerlendirilme Alternatifleri-Bir Ham Madde Olarak Arıtma Çamuru

Çalışmaya konu olan evsel arıtma çamurları; içeriğinde organik kalıntılarının, bakteri hücrelerinin, inorganik partiküllerin ve kolloidlerin bulunduğu heterojen, kompleks bir yapıdır. Bu çamurlar farklı mikroorganizma türlerini içerdiğinden farklı organik kalıntılar ve hücre dışı organik polimerler (EPS) içerirler. EPSler bakterilerin dış çevresini saran ve koruma sağlayan, yapısında polisakkarit, proteinler, lipitler ve nükleik asitler bulundurulur (Nouha ve ark., 2018). Ayrıca EPSler çamur içeriğindeki UKMlerin bir kısmını oluşturmaktadır. UKMlerin içeriğinde ise organik karbon, azot (N), ve fosfor (P) bulunmaktadır (Tanaka, 2002). Bu durum, evsel arıtma çamurlarının tarımda besin kaynağı olarak kullanılması konusunda önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Günümüzde en yaygın çamur bertaraf yöntemleri, düzenli ve vahşi depolama, yakma, toprak ıslahı uygulamaları, yapı malzemelerinde kullanım gibi yöntemlerden oluşmaktadır (Ogada ve Werther, 1999; Xu ve ark., 2015). En geleneksel yöntem olan vahşi depolama yöntemi ise çamur içindeki kaynakların atık içerisinde kalması ve çamur içeriklerinden dolayı çevrenin dolaylı olarak kirlenmesi riski nedeniyle son yıllarda AB üyeleri gibi gelişmiş ülkelerde bazı kısıtlamalara maruz kalmıştır (Panepinto ve ark., 2016). Örneğin, AB Parlamentosu ve Konseyi’nin Direktifi olan 2008/98/EC öncelik olarak atık oluşumunun minimize edilmesini hedeflemiştir.

Daha sonraki aşamalarda ise atıkların yeniden kullanımını, geri dönüşümünü, geri kazanımını ve en son bertarafını hiyerarşik olarak yapılmasını tavsiye etmiştir (Kacprzak ve ark.,

2017). Bu nedenle, arıtma çamurlarının bertaraf yöntemi olarak çamurların değerlendirilmesi göz önünde bulundurulmalıdır. Evsel arıtma çamurlarının içerik özelliklerinden faydalanılarak katma değerli ürünlere dönüştürülmeleri hem çamur bertarafındaki maliyetleri azaltacak hem de çamurun değerlendirilmesini sağlayacaktır (Nafez ve ark., 2015).

Çamurların değerlendirilmesi yollarından en yaygın hale geleni kaynak geri kazanımıdır. Çamur içeriğinden C, N ve P içerikleri geri kazanım için en uygun olan kaynaklardır. Genellikle karbon içeriği, uçucu yağ asitleri (UYA), polihidroksialkanoat (PHA) ve metan (CH_4) formlarında geri kazanılabilmektedir (Shi ve ark., 2018). Bu çalışmaya konu olan materyal AÇEAÇ olduğundan metan geri kazanımı göz önünde bulundurulmamıştır.

Evsel atıksu içerisindeki N ve P formları atıksu arıtma sürecinde arıtma çamuruna transfer edilerek sudan uzaklaştırılırlar. Bu iki formdan biri olan P doğada sınırlı olarak bulunan ve doğal olarak yenilenemeyen bir element olarak göz önünde bulundurulmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalarda 2035 yılından itibaren P tedariğinde sıkıntılar olacağı öngörülmektedir (Cordell ve ark., 2009). Bu nedenle arıtma çamurlarından P geri kazanımı gerekli bir hal almaktadır. N ve P geri kazanımı ise strüvit (MAP) çöktürmesi şeklinde gerçekleştirilebilmektedir. MAP; içeriğinde molar olarak eşit oranda magnezyum, amonyum ve fosfat bulunan, beyaz kristal yapıda ve tarımda gübre olarak kullanılabilen bir bileşiktir. Fakat magnezyum iyonu çamur içeriğinde fosfat ve amonyum kadar bulunmadığından dışarıdan eklenmesi gerekmektedir (Liu ve ark., 2013).

Bu nedenle MAP çöktürmesi dışında, hidroksil kalsiyum fosfat (HAP) ve demir-fosfat (FeP) çöktürmeleri ile de N ve P geri kazanımı yapılabilmektedir (Huang ve ark., 2015).

Piroliz yoluyla arıtma çamurlarında adsorban eldesi ise bir diğer değerlendirme yöntemidir. Piroliz ile çamur stabilize edilirken aynı zamanda çeşitli kirleticilerin de çamurdan uzaklaştırılması sağlanabilmektedir (Monsalvo ve ark., 2012). Çamurdan elde edilen adsorbanların hazırlanması karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerini içermektedir. Karbonizasyon prosesi, piroliz, bekletme süresi, ısıtma hızı ve ham madde tipine bağlı olarak gerçekleşirken, aktivasyon işlemi ise fiziksel ve kimyasal birtakım işlemleri içermektedir (Xu ve ark., 2015).

Arıtma çamurlarından biyoyumaklaştırmacı eldesi de son yıllarda önem kazanan araştırma konularından bir tanesidir. Bu ürünün eldesinde aktif çamurda yer alan bakterilerin büyüme esnasındaki doğal sekresyonlarının biyoyumaklaştırmacılara dönüşmesi mekanizmasından faydalanılmaktadır. Bu nedenle de AÇEAÇlardan biyoyumaklaştırmacı eldesi mümkün değildir (Sun ve ark., 2012; Shi ve ark., 2018).

Evsel arıtma çamurları içeriğinde %20 ile %30 arasında inorganik madde içermektedir. Bu inorganik maddeler; silisyum, alüminyum, demir, kalsiyum vb. içermektedir. Bu içerik yapısından dolayı evsel arıtma çamurları tuğla, çimento gibi yapı malzemeleri üretiminde de değerlendirilebilmektedir (Zou ve ark., 2009; Shi ve ark., 2018).

Sonuç olarak; arıtma çamurlarından kaynak geri kazanımı ve yeni ürünlerin eldesi, doğal kaynakların korunması açısından çevresel bir öneme sahipken aynı zamanda katma değeri olan

ürünlerin eldesi açısından ekonomik açıdan avantaj sağlayan bir uygulamadır. Ayrıca, geleneksel çamur bertaraf yöntemlerine göre değer yaratan ve C, N, P gibi maddelerin atık olarak çamurda kalmasının önüne geçilmesi konusunda daha avantajlıdır. Bu çalışmada, vahşi depolama ile bertaraf edilen AÇEAÇtan; kaynağı tükenmekte olan fosforun geri kazanımı ve farklı alanlarda kullanılabilir bir malzeme olarak biyokömür üretimi çalışılmıştır.

1.6. Fosfor Geri Kazanımı

Gelişmiş şehirlerde tuvaletlerden, mutfaklardan ve banyolardan kaynaklanan evsel atıksular, partikül madde, organik madde, azot, fosfor ve patojen gibi kirleticileri bünyesinde bulundurmaktadır. Bu atıksular arıtılmadan alıcı su ortamlarına deşarj edildiği takdirde su kirliliğine neden olarak çevresel ve ekolojik problemlere sebep olmaktadır. Bu nedenle şehirlerde atıksuların toplanarak arıtıldığı verimli ve düşük maliyetli arıtma tesislerine ihtiyaç duyulmaktadır. Evsel atıksular genellikle aktif çamur, damlatmalı filtre, oksidasyon havuzu ve aerobik lagünler gibi düşük maliyetli, aerobik metabolizmaların faaliyetlerine dayanan, geleneksel biyolojik arıtma sistemleri ile arıtılmaktadırlar (D. Li ve ark., 2019; Bustos-Terrones ve ark., 2020). Yine de bu arıtma sistemlerinde çok yüksek miktarlarda arıtma çamuru oluşmaktadır. Bu nedenle; en yaygın aktif çamur bertarafı yöntemi anaerobik çürütmedir (Pöschl ve ark., 2010; Kacprzak ve ark., 2017; Wu ve ark., 2020). Fakat, anaerobik çürütme prosesinin düşük katı madde giderim verimi nedeniyle anaerobik çürütme sonrasında anaerobik çamur olarak adlandırılan atık (AÇEAÇ) ortaya çıkmaktadır (Strong ve ark., 2011; Sólyom ve ark., 2011).

AÇEAÇ içeriğindeki başlıca kirleticiler; ağır metaller, organik kirleticiler, ilaç kalıntıları ve patojenlerdir (Dichtl ve ark., 2007). Bu kirleticilere rağmen, AÇEAÇ içerdiği organik madde, makro ve mikro besinler gibi değerli maddeler nedeniyle yeniden değerlendirilme açısından büyük bir potansiyele sahiptir (Sheha ve ark., 2013; Shi ve ark., 2018; Eid ve ark., 2020; Xu ve ark., 2020). Bu nedenle güncel çalışmalarda geleneksel çamur bertaraf işlemleri, yerini çamurdan değerli içeriklerin geri kazanımına bırakmıştır.

Bu değerli içeriklerden birisi olan fosfor, kaynağı tükenmekte olan ve 2035 yılı itibarıyla tüm dünyada eksikliği olacağı öngörülen bir besin maddesidir. Ayrıca doğada fosfor kaynağı olarak bilinen fosfat kayaçları, doğada döngüsü olmayan kaynaklardır (Cordell ve ark., 2009). Fosfor, bitki ve hayvanların birçok metabolik reaksiyonlarında yer alan ve tüm canlı organizmaların yaşamsal faaliyetleri için gerekli ana besin maddelerinden bir tanesidir. Bu nedenle, fosforun mümkün olan birçok atıktan geri kazanımı gelecekte büyük önem taşıyan bir çalışma alanı olacaktır. Fosforun arıtma çamurlarından en yaygın geri kazanım yöntemi, bu çamurların gübre olarak tarımsal faaliyetlerde kullanılmasıdır. Yine de bu yöntem AB üyeleri gibi bazı gelişmiş ülkelerde arıtma çamurlarının ağır metaller, patojenler ve toksik organik maddeler gibi içerikleri nedeniyle kısıtlanmıştır (Vardanyan ve ark., 2018).

Bu nedenle son yıllarda, çamur içeriğindeki fosfor kimyasal veya ısıt işlemler ile çamurdan ayrılarak geri kazanılmaya çalışılmaktadır (Gorazda ve ark., 2017; Law ve Pagilla, 2018). Isıt işlemler sürdürülebilir geri kazanım prosesleri olmalarına rağmen hala maliyetli bir seçenek olduğundan öncelikli bir yol olarak seçilmemektedir (Vaneekhaute ve ark., 2017). Alternatif yol olarak ise sulu çözelti içerisindeki çözünmüş fosfor çöktürme, adsorpsiyon ve iyon değiştirme gibi proseslerle geri kazanılmasıdır (Biswas ve ark., 2009; Donatello ve ark., 2010; Fang ve ark., 2018).

Bununla birlikte, atıksudan arıtılan fosforun %90'ı kimyasal veya biyolojik yollarla çamurun katı fazında bağlı halde olduğu için bu geri kazanım işlemlerinden önce fosforun çözünür hale getirilmesi gerekmektedir (Antakyali ve ark., 2013; Desmidt ve ark., 2015). Çözünmüş haldeki fosforun en bilinen geri kazanım yolu ise çözeltiye magnezyum veya kalsiyum tuzlarının eklenerek fosforun çöktürülmesidir. Strüvit (Magnezyum_Amonyum_Fosfat-MAP) ve kalsiyum fosfat bileşikleri çamurdan fosfor geri kazanım ürünlerinin en yaygın olanlarıdır (Yuan ve ark., 2012).

Polonya, Finlandiya, Çin, Almanya, Japonya, İsviçre, Yeni Zelanda ve Portekiz gibi ülkelerde arıtma çamurlarının alternatif bir fosfor kaynağı olarak incelendiği birçok çalışma mevcuttur (Güney ve ark., 2008; Sano ve ark., 2012; Schütte ve ark., 2015; Guedes ve ark., 2016; Havukainen ve ark., 2016; Gorazda ve ark., 2018; Munir ve ark., 2019; Yang ve ark., 2019). Yine de arıtma çamurlarının karakteristikleri bölgeden bölgeye farklılıklar gösterdiğinden daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır (Tchobanoglous ve ark., 2003; Gorazda ve ark., 2018). Bu nedenle bu çalışmada, Türkiye'nin güneyinde bulunan Adana ilindeki evsel atıksu arıtma tesisindeki AÇEAÇ örneğinden fosfor geri kazanımı çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu bölgede arıtma çamurlarından fosfor geri kazanımı üzerine çok az çalışma mevcuttur.

1.7. Biyokömür Eldesi

Biyokömür, kaynağı biyokütle olan, karbon içerikli ve gözenekli yapıya sahip olan bir üründür. Biyokömürler için kaynak olarak kullanılan biyokütller ise tarımsal faaliyetlerden çıkan atıklar, odun atıkları, büyükbaş hayvan atıkları ve arıtma çamurları olarak çeşitlilik göstermektedir (Gopinath ve ark., 2021). Gazifikasyon, piroliz, hidrotermal karbonizasyon gibi termokimyasal işlemler, biyokömür üretiminde kullanılan verimli proseslerdir (Tripathi ve ark., 2016). Biyokömür eldesi çevresel iyileştirme süreçleri içinde etkili bir çözüm yoludur. Geniş yüzey alanı, yüksek porozite oranı ve çok sayıda fonksiyonel gruba sahip olması nedeniyle adsorban ve katalizör madde olarak kullanılabilir. Atıksularda bulunan çok sayıdaki organik ve inorganik maddenin gideriminde de biyokömürler kullanılmaktadırlar (Mohan ve ark., 2014; Sharma ve ark., 2018; Varjani ve ark., 2019).

Evsel arıtma çamurları; içerdikleri ağır metal, patojen içerikleri ve yüksek miktardaki oluşumları nedeniyle yönetimi zor olan bir atık türüdür. Bu atıkların bertarafı için tercih edilen geleneksel yöntemlerin dışında ısıt işlemler de alternatif bir bertaraf yöntemi olarak öne çıkmaktadır (Franca ve ark., 2010; Hejazifar ve ark., 2011). Evsel arıtma çamurları da gözle görülür oranlarda

biyokütle içerdiklerinden piroliz ve hidrotermal karbonizasyon gibi termokimyasal yöntemlerle biyokömür ve biyoyağ gibi ürünlere dönüştürülebilmektedirler (Gascó ve ark., 2018). Termokimyasal yöntemlerden birisi olan piroliz işleminde ısıtma süresinin daha kısa sürede daha verimli olabilmesi için biyokömür üretiminde kullanılacak ham maddedeki nem içeriğinin uzaklaştırılması gerekmektedir (Tripathi ve ark., 2016).

Nemin uzaklaştırılması işlemi bir diğer adıyla kurutma; açık hava koşullarında (25-30°C) birkaç haftada tamamlanabileceği gibi 100 veya 105°C'deki daha yüksek sıcaklıklarda da 24 saatte gerçekleştirilebilmektedir (Zielińska ve ark., 2015; Chen ve ark., 2019).

Sıcaklık, bekletme süresi, ısıtma hızı ve partikül boyutu gibi piroliz proses parametreleri elde edilen biyokömürün kalite ve nicelik açısından özelliklerini etkilemektedir. Bu etkenler içerisinde biyokömür kalitesini etkileyen en önemli parametre sıcaklıktır (Antal ve Grønli, 2003). Piroliz sıcaklığının artmasıyla biyokömür pH'ı, BET yüzey alanı, karbon içeriği, kullanılabilir besin içeriği ve ağır metal stabilitesi artarken, kütlece elde edilen biyokömür verimi, toplam azot içeriği, su emme kapasitesi ve iyon değiştirme kapasitesi azalmaktadır. Optimum piroliz sıcaklığı, elde edilen biyokömürün kullanım amacına göre değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda elde edilen biyokömürler tarımsal uygulamalara daha uygunken, daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen biyokömürler artan pürüzlülük özelliği nedeniyle kirletici adsorpsiyonunda kullanılabilmektedirler (Agrafioti ve ark., 2013).

Evsel arıtma çamurlarından elde edilen biyokömürler, boyalar, ağır metaller ve diğer endüstriyel kimyasallar gibi geniş çaptaki kirleticileri sentetik ve gerçek atıksulardan arıtabilecek etkili bir adsorban olarak öne çıkmaktadır (Gopinath ve ark., 2021). Bu kirleticilerden en yaygın karşılaşılanlardan biri olan boyalara deri, ilaç, tekstil, boya ve kağıt endüstrilerinden kaynaklanan atıksularda rastlanmakta ve bu atıksulardaki organik kirleticilerden biri olarak ele alınmaktadırlar. Boyalar kompleks organik yapıya sahiptirler ve düşük konsantrasyonları bile sindirim sistemi, cilt ve akciğer üzerinde sağlık problemleri yaratmaktadırlar (Rangabhashiyam ve ark., 2022). Ayrıca, alıcı su ortamlarında KOİ'nin artmasına neden olarak ve ışığın su kütlesine nüfuz etmesini engelleyerek su flora ve faunasını çevresel anlamda olumsuz etkilemektedirler (Pajootan ve ark., 2012; Georgin ve ark., 2019). Bu nedenle bu boya bileşiklerinin ya atıksulardan arıtılmaları ya da zararsız hale getirilmeleri gerekmektedir.

Atıksulardan boya giderimi, biyodegradasyon, ileri oksidasyon, fenton, ozonlama ve membran teknolojileri gibi tekniklerle atıksulardan arıtılmaktadırlar (Lyu ve ark., 2016). Fakat, bu yöntemler uzun bekletme süreleri ve yüksek maliyet gibi sebeplerden dolayı çoğu zaman uygulanamamaktadır. Adsorpsiyon prosesi ise bu yöntemlerle kıyaslandığında, alg ve tarımsal atıklar gibi kolay ulaşılabilir hammaddeler ile adsorban madde üretilbildiğinden, ticari olarak avantajlı bir yöntem şeklinde ele alınmaktadır (Choi ve ark., 2020). Son zamanlarda evsel atıksu arıtma çamurları da yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban üretimi için uygun bir ham madde olarak göz önünde bulundurulmaktadır (Ho ve ark., 2017). Aynı zamanda, evsel arıtma çamurlarının adsorban

eldesinde kullanılması da çamurların bertarafı ve yönetimi açısından verimli bir yoldur (Ni ve ark., 2019).

Atıksu arıtma faaliyetlerinden kaynaklanan arıtma çamurlarının miktarı her geçen yıl artmakta ve bu çamurların bertarafının ve yönetiminin stratejisini belirlemek bir o kadar zorlaşmaktadır (Ghaleb ve ark., 2021). Geleneksel çamur bertaraf yöntemleri olan, tarımda kullanım, susuzlaştırma işleminden sonra çöp depolama sahalarında depolama uygulamaları sera gazı emisyonlarına, yeraltı suyu ve toprak kirliliklerine sebebiyet vermektedir. Ayrıca çamur yakma işlemi de dioksin ve toksik yan ürünlerin oluşumu nedeniyle çevre dostu bir uygulama olarak görülmemektedir. Bu nedenlerle arıtma çamurlarının bertarafı ve idaresi maliyetli bir işlem haline gelmektedir (Hii ve ark., 2014). Bu yüzden, arıtma çamurlarının değerlendirilerek daha ileri kullanımı için değerli ürünlere dönüştürülmeleri, çamur bertarafına alternatif bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Piroliz yöntemine tabi tutulan arıtma çamurlarının, biyokömür olarak ağır metaller, boya, fenolik bileşikler ve fosfat gibi kirleticilerin arıtılmasında kullanımı giderek artan değerlendirme yöntemlerinden birisidir (Gao ve ark., 2020). Literatürde, arıtma çamurlarından elde edilen biyokömürler ile sentetik ve gerçek endüstriyel atıksulardan farklı kirletici türlerinin giderimleri sıkça çalışılmıştır (Devi ve Saroha, 2017). Bu çalışmada ise; AÇEAÇ lardan farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömürlerin, morfolojik ve yüzeysel özellikleri incelenerek kullanılabilecekleri alanlar belirlenmeye çalışılmıştır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Arıtma Çamurlarından Fosfor Geri Kazanımı ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Quist-Jensen ve ark. (2018), beş farklı atıksu arıtma tesisinden aldıkları arıtma çamurları üzerinde yaptıkları çalışma ile çamurların bünyesinde bulunan fosforun geri kazanıma uygun forma geçirilmesini çalışmışlardır. Bu çalışmada anaerobik olarak çürütülmüş çamur ve anaerobik olarak çürütülmemiş çamurlar kullanılmış ve kıyaslamalar yapılmıştır. H_2SO_4 ile 1 saat süre boyunca asidifikasyon işlemine tabi tutulan çamurlarda en yüksek fosfor salınımı verimi anaerobik olarak çürütülmüş çamurda, pH 2 değerinde, %80 olarak saptanmıştır. Anaerobik olarak çürütülmemiş çamurlarda benzer verimlilik sağlanamamıştır. Anaerobik olarak çürütülmüş çamurlarda bikarbonat alkalinitesi daha yüksek olduğundan asit tüketiminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Düşük pH değerlerinde çözeltiye alınan fosforun çamur bünyesindeki demir ve kalsiyuma bağlı olan fosfor olduğu belirtilmiştir.

Monea ve ark. (2020), ileri arıtma kapsamında gerçekleştirilen kimyasal arıtma sonucu oluşan ve anaerobik olarak çürütülmüş çamurlardaki fosfor salınımı davranışlarını incelemişlerdir. Sentetik olarak oluşturulan ve gerçek yedi farklı arıtma çamuruna NaOH ve H_2SO_4 ile sırasıyla alkali ve asidik liç işlemleri uygulanmıştır. Uygulama sonuçlarında pH değişimi ile çözeltildeki fosfor konsantrasyonunun artarak, yüksek kalitede fosfor gübresi geri kazanımı için uygun hale geldiği görülmüştür. Alüminyum içeren kimyasal arıtma çamurlarında pH 2’de %95 oranında fosfor salınım verimi belirlenmiştir. Demir içeren kimyasal arıtma çamurunda ise pH 1.5’ta %80 oranında fosforun çözeltiliye geçtiği tespit edilmiştir. Asidik koşulların aksine, pH 13 değerindeki alkali şartlarda ise alüminyum ve demir içeren kimyasal arıtma çamurlarında sırasıyla %70 ve %40 oranlarında fosfor çözüldüğü belirtilmiştir. Çalışma sonucunda, çamurdaki fosforun bağlı bulunduğu metal çeşidinin optimum çözünme pH’ını etkileyen en önemli faktör olduğu görülmüştür.

Antakyali ve ark. (2013), anaerobik çürütülmüş çamurdan strüvit formunda fosfor geri kazanımını çalışmışlardır. Sülfürik asit kullanarak sağlanan pH 4 koşulunda, çamurdaki fosforun %75’i çözeltiliye geçirilmiştir. Çalışmanın devamında katı fazı ayrılan fosforca zenginleştirilmiş üst suda fosfor geri kazanımı çalışılmıştır. Çamur üst suyunda fosfor ile birlikte bulunan amonyum, suya magnezyum oksit eklenerek strüvit formunda birlikte çöktürülmüştür. Strüvit çökmesi için uygun görülen pH 8.5 değerine NaOH dozlaması ile ulaşıldığı belirtilmiştir. Bunun yanında çökeltme işlemi esnasında sitrik asit dozlaması yapılarak metal içeriğin fosfora bağlanması engellenmeye çalışılmıştır. İşlemler sonucunda çözünmüş haldeki fosforun %98’i strüvit formunda geri kazanılmıştır.

Vardanyan ve ark. (2018), susuzlaştırılmış anaerobik atık çamura asidik koşullardaki biyolojik liç prosesinin fosforun çözünürlüğüne etkisini incelemişlerdir. Heterotrofik demir indirgeyen bakteriler ile anaerobik koşullarda pH 2.5’ta işleme tabi tutulan çamurdaki fosforun %93’lük kısmının çözünür forma geçirildiği belirtilmiştir. Çalışma sonucunda biyolojik liç işlemi ile

organik bağı fosforlara göre inorganik bağı fosfor türlerinin çözeltiye daha verimli bir şekilde geçirildiği gözlemlenmiştir.

Güney ve ark. (2008), anaerobik olarak çürütülmüş çamurdan fosfor geri kazanımını ve problem yaratan metallerin giderimini birlikte incelemişlerdir. İlk aşama olarak H_2SO_4 ile pH 1.8’de çamur içeriğindeki fosforun %98’inin çözünür forma geçirildiği belirtilmiştir. Daha sonra asidik işlem uygulanan çamurun sıvı fazı ayrılarak katyon değiştirici membran ünitesine alınarak fosfor geri kazanımında safsızlık problemi yaratan metal içeriği elimine edilmeye çalışılmıştır. En yüksek metal iyonu giderimi verimleri Al, Ca ve Fe iyonları için sırasıyla %98, %97 ve %80 olarak belirlenmiştir. Daha sonra metalleri uzaklaştırılmış su fazında kalan fosfor pH 8.5 ta strüvit formunda çöktürülmüştür. Çalışma sonunda sisteme giren fosforun %65’inden fazlasının geri kazanıldığı belirtilmiştir.

Stark ve ark. (2006), arıtma çamur külünden asidik ve bazik şartlarda fosfor salınımını araştırmışlardır. 1 gram kül örneği 1 M konsantrasyonundaki 25’er mL hacmindeki HCl ve NaOH çözeltileri içerisinde ayrı ayrı işleme tabi tutulmuşlar ve çözeltiye alınan fosfor oranları kıyaslanmıştır. Asidik koşullarda %85 ve bazik koşullarda ise %70 oranlarında fosfor salınımı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca yüksek konsantrasyondaki asit ortamında, fosfor salınım veriminin kül bileşimi tarafından etkilenmediği vurgulanmıştır.

Shiba ve Ntuli, (2017), anaerobik olarak çürütülmüş çamurun kurutulmuş formu üzerinde fosfor geri kazanımı çalışması gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın ilk basamağında, H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 asitleri ayrı ayrı kullanılarak fosfor salınımı için uygun asit çözeltisi belirlenmeye çalışılmıştır. Asit çeşidi, asit konsantrasyonu, katı yükleme oranı ve reaksiyon süresi gibi faktörler ele alınmış ve en iyi sonucun 100 mL 1M H_2SO_4 çözeltisi ile 5 gram çamur örneğinin 2 saat boyunca 100°C sıcaklıkta işleme tabi tutulması ile sağlandığı belirlenmiştir. Bu koşullar altında çamur içeriğindeki toplam fosforun %82’sinin çözeltiye alındığı bildirilmiştir. Fosforca zengin hale getirilen sıvı fazda fosfor geri kazanımına olumsuz etki eden metallerin giderimi için bentonit ile adsorpsiyon ve katyonik reçine ile iyon değiştirme yöntemleri denenmiştir. Uygulanan iki işlemde de çözeltide fosfor kaybı meydana gelmemiştir. Bentonit ile %13.02 Mn ve %22.85 Fe giderimi sağlanırken, katyonik reçine ile Mn ve Fe giderimleri sırasıyla %74 ve %82 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar ile katyon değiştirme yönteminin metal giderimi açısından daha etkili olduğu vurgulanmıştır.

Metal giderimi yapılmış olan sıvı faza $Mg(OH)_2$ eklenerek fosforun strüvit formunda çökmesi sağlamıştır. Elde edilen çökeltide %57 oranında strüvit bulunduğu görülmüştür. Elde edilen çökeltinin fosfor içeriğinin bitkiler tarafından kullanılabilirliğinin belirlenmesi için 10 g çökelti 100 mL hacmindeki %2’lik sitrik asit çözeltisinde bekletilmiştir. Çökelti içerisindeki fosforun %96’sının çözüldüğü belirtilmiştir ve bu fosforun bitkiler tarafından kullanılabilirdiği bildirilmiştir.

Semerci ve ark. (2021) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, kurutulmuş arıtma çamurunun ve çamur külünün asidik ve alkali koşullar altındaki fosfor ve ağır metal salınımları karşılaştırılmıştır. Evsel atıksu arıtma tesisine ait biyolojik fosfor giderim ünitesinden alınan çamur örneğinden

kurutulmuş çamur ve çamur külü örnekleri laboratuvar şartlarında elde edilmiştir. Kurutulmuş çamur materyali arıtma çamurunun 105°C’de 1 saat kurutulması ile elde edilirken, aynı çamur örneği 550°C’de 5 saatlik ısıtma işlemine tabi tutularak çalışmada kullanılacak kül materyali oluşturulmuştur. HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak oluşturulan asidik ve alkali koşullarda gerçekleştirilen liç prosesleri ile mevcut materyallerin fosfor ve ağır metal salınımları kıyaslanmıştır. Her iki koşul için de 2 saatlik temas süresi ve ortam sıcaklığı optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Asidik koşullardaki fosfor salınım veriminin alkali şartlardakine göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Asidik koşullarda gerçekleştirilen liç proseslerinde optimum sıvı-katı oranları kül için 75 mL/g, kurutulmuş çamur içinse 25 mL/g olduğu görülmüştür. Fosfor salınım oranları kurutulmuş çamur ve kül için sırasıyla %91.1 ve %94.6 olarak belirtilmiştir. Bu sonuçların elde edildiği çalışma setlerinde kullanılan HCl konsantrasyonlarının ise sırasıyla 0.6 N ve 0.4 N olduğu vurgulanmıştır. Kurutulmuş çamurda kullanılan asit hacminin daha az olması ve asidik koşullarda daha düşük ağır metal salınımı gerçekleştirmesi nedeniyle fosfor geri kazanımı için arıtma çamur külüne göre daha uygun bir materyal olduğu öne sürülmüştür.

Blöcher ve ark., (2012), farklı fosfor giderim proseslerine sahip 9 farklı atıksu arıtma tesisinden aldıkları çamurlarda fosfor geri kazanımı çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Arıtma çamurları alınan bu tesislerde, birbirinden farklı olarak ileri biyolojik fosfor giderimi, alüminyum ve demir tuzları ile fosfor giderimi prosesleri mevcuttur. Aynı zamanda çamur örneklerinin ön çökeltim havuz çamuru, son çökeltim havuz çamuru ve anaerobik olarak çürütülmüş çamur olmak üzere 3 farklı tipte olduğu bildirilmiştir. Bu çamurlardan fosfor geri kazanımı, düşük basınçlı ıslak oksidasyon prosesi ile çamurun parçalanması yoluyla fosforun çözünür forma geçirilerek devamında nanofiltrasyon prosesi ile fosforun ayrılması prensibine dayanarak gerçekleştirilmiştir. Bu entegre proses ile ağır metallerden arındırılmış bir fosforik asit çözeltisi elde edilerek temiz gübre eldesi sağlanmıştır. Bu çalışma sonucunda, uygulanan entegre proses ile çamurdaki toplam fosforun %54 oranında geri kazanımının sağlandığı bildirilmiştir.

Guedes ve ark., (2014), arıtma çamuru külünden fosfor geri kazanımı üzerine çalışma yapmışlardır. Bu çalışmaya konu olan atıksu arıtma tesisinde fosfor giderimi demir ile kimyasal çöktürme ve biyofosfor tankına dayanmaktadır. Bu tesiste oluşan arıtma çamurları 800°C’de yakılarak kül haline getirilmektedir. İlgili çalışmada, arıtma çamuru külünden fosfor geri kazanımı elektrodializ ayırma prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Sülfürik asit çözeltisi içerisinde karışıma tabi tutulan arıtma çamur külü 3, 7 ve 14 günlük bekletme süreleri ile elektrodializ ayırma prosesine tabi tutulmuştur. 14 günlük bekletme süresi sonunda %70’e varan oranda fosforun anot tarafına doğru geçtiği gözlemlenmiştir. Bu esnada ağır metallerin de katot tarafına geçtiği bildirilmiştir. Bu çalışma sonucunda elektrodializ prosesinin ağır metaller olmadan fosfor geri kazanımına uygun bir yöntem olduğu belirtilmiştir.

Atienza–Martínez ve ark., (2014), kurutulmuş AÇEAÇları, 530°C sıcaklıkta piroliz işlemine tabi tutarak biyokömür elde etmişlerdir. Elde edilen biyokömür 600, 750 ve 900°C sıcaklıklarında yakılarak kül eldesi sağlanmıştır. Elde edilen küller farklı asit türleri ile muamele edilerek fosfor salınımı incelenmiştir. Sülfürik asitle yapılan işlemlerde 900°C sıcaklıkta daha yüksek fosfor salınımı olduğu belirtilmiştir. Okzalik asit kullanılan deney çalışmalarında ise asit türü ile sıcaklık arasında bir bağlantı olmadığı gözlemlenmiştir. 2 saatlik bekletme sürelerinde okzalik asit ve sülfürik asit ile kül içeriğindeki tüm fosforun çözeltiye geçtiği bildirilmiştir. Bu çalışma ile arıtma çamurlarından elde edilen biyokömürlerin doğal fosfor kaynağı olan fosfat kayalarına alternatif bir ürün olduğu gösterilmiştir.

Pradhan ve ark., (2021), Acidithobacillus thiooxidans ve Acidithobacillus thiooxidans bakterilerini kullanarak arıtma çamurundan fosfor salınımını sağlamayı amaçlamışlardır. 10 mL arıtma çamuru ile 90 mL medya sıvısı ve aşı içeren solüsyon karıştırılarak 30°C’de inkübe edilmiştir. 3 aşamalı yarı sürekli sistem olarak işletilen sistemde her aşama sonunda toplam karışımın %10’u yeni arıtma çamuruyla değiştirilerek diğer aşamaya geçilmiştir. 3. Aşamada 10 g/L olacak şekilde elementel sülfür eklenerek sistem desteklenmiştir. Her iki bakteri türü ile de aşılana karışımlarda 42. güne kadar 2.2 ve 6.3 pH değerleri arasında ölçüm sonuçlarının elde edildiği bildirilmiştir. 3. aşamada elementel sülfür ilavesinden sonra A. Thiooxidans bakterisinin olduğu karışımın pH değerinin 0.9’a düştüğü gözlemlenmiştir. Bu pH değerinde ise çamur içeriğindeki toplam fosforun %92’sinin ekstrakte edildiği belirtilmiştir.

Yang ve ark., (2023), ön ve son çökeltim çamurlarının bir arada bulunduğu yoğunlaştırma tankından aldıkları çamur numunesinde fosfor geri kazanım çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Alınan çamur numunesi filtrasyona tabi tutularak nem içeriği %94’ten %79’a düşürülmüştür. Daha sonra nem içeriği azaltılmış çamur numunesine Fenton reaktifi eklenmiş ve nem içeriği %63’e düşürülmüştür. Nemi azaltılmış çamur örneği ve ham çamur örneği 105°C’de kurutularak, mekanik olarak öğütülmüş ve piroliz işlemine hazır hale getirilmiştir. 500°C’de gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde KOH, NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃, KHCO₃, NaHCO₃ aktivasyon kimyasalı olarak kullanılmışlardır. Suda çözünür fosfor formunu en çok arttıran KHCO₃ aktivasyonu olduğu için optimum sıcaklığı belirlemek için 400, 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarda tekrar piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. 600°C’de uygulanan piroliz işleminde, Fenton reaktifi eklenen çamurdan elde edilen biyokömürün içeriğindeki toplam fosforun %96’sı suda çözünebilir forma geçtiği bildirilmiştir. Daha sonra elde edilen biyokömür 10 g/L oranında, 30 dakika süre ile 150 rpm karıştırma şiddetinde deiyonize su ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Suda çözünen fosfor formu kristalizasyon işlemi ile geri kazanılmıştır. Çalışma sonunda fosforun %88’inin vivianite olarak geri kazanıldığı belirtilmiştir.

Uysal ve ark., (2011), atıksu arıtma tesisinden aldıkları AÇEAÇ numunesinden fosforu struvit formunda geri kazanmışlardır. AÇEAÇ önce asidik koşulda liç prosesine tabi tutulmuş fosforun orto-fosfata dönüştürülmesi sağlanmıştır. Asidik liç uygulaması ile çamur içeriğindeki

toplam fosforun %84'ü orto-fosfata dönüştürülerek çözünür forma geçirilmiştir. Çözeltiye alınan fosfor, Mg:N:P molar oranı 2:1:1.3 şeklinde sağlanarak struvit formunda çöktürülerek geri kazanılmıştır. Bu yöntemle sıvı faza geçen fosfor ve amonyanın sırasıyla %99'u ve %40'ı struvit formuna dönüştürülmüştür.

Shi ve ark., (2019), susuzlaştırılmış evsel arıtma çamuru üzerinde yaptıkları çalışmada hidrotermal işlem altında çamur içeriğindeki fosfor türlerinin değişimini ve dönüşüm mekanizmasını tanımlayarak fosfor gerikazanımı üzerine etkisini araştırmışlardır. Hidrotermal işlem ile toplam fosforun %80'inden daha fazlasının inorganik fosfora dönüştüğü gözlemlenmiştir. İşlem sıcaklığı arttıkça kalsiyum-fosfor türlerinin arttığı bildirilmiştir. Ayrıca hidrotermal işlem esnasında HCl eklenmesi ile %80'den fazla fosforun sulu faza geçerek besin olarak kullanıma elverişli hale geldiği saptanmıştır. Ayrıca pH 7.52 de gerçekleştirilen struvit çöktürmesi çalışmasında da %98 verimle fosforun geri kazanıldığı belirtilmiştir.

2.2. Arıtma Çamurlarından Biyokömür Eldesi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Agrafiotti ve ark., (2013), evsel arıtma çamurunu piroliz işlemine tabi tutarak biyokömür eldesi üzerinde sıcaklık, işlem süresi ve kimyasal muamele etkisini araştırmışlardır. En yüksek biyokömür eldesi veriminin 300°C sıcaklıktaki piroliz işleminde sağlandığını bildirmişlerdir. Biyokömür yüzey alanının sıcaklıkla birlikte doğru orantılı olarak arttığını ayrıca K₂CO₃ ile muamele edilen biyokömürlerin de yüzey alanlarının daha fazla arttığını belirtmişlerdir. Bu yolla en yüksek yüzey alanı olan 90m²/g değerine ulaşmışlardır. Ayrıca kimyasal muameleye maruz bırakılmayan biyokömürler ile sudan adsorpsiyon yolu ile arsenik ve krom giderimi çalışılmıştır. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında arsenik ve kromun sırası ile %30 ve %70 oranlarında giderildiklerini ortaya koymuşlardır.

Velli ve ark., (2021), arıtma çamurundan elde ettikleri biyokömürlerin domates yetiştiriciliğindeki etkileri üzerine çalışmışlardır. Çalışmada biyokömür, kompost ve biyokömür-kompost karışımı olmak üzere 3 farklı yolla domatese uygulama yapılmıştır. Yetiştirilen ürünün besin içeriği, büyüme hızı ve ağır metal içeriği incelenmiştir. Dört farklı uygulama dört ay boyunca şu şekilde uygulanmıştır: toprak (kontrol grubu), kompost-toprak karışımı (ağırlıkça %2), biyokömür-toprak karışımı (ağırlıkça %2), biyokömür+kompost-toprak karışımı (ağırlıkça %2). Bu çalışma ile topraktaki toplam organik karbon %85 seviyesine kadar yükselirken, nitrat ve amonyum azotu oranları sırasıyla %55 ve %145 seviyelerine yükselmiştir. Biyokömür-toprak karışımından ise bitkilerin erişebileceği fosfor oranı %54'e kadar yükselmiştir. Elde edilen domates verimi yükselmemesine rağmen kök ve gövde yapısında gelişme gözlemlenmiştir. İncelenen domates örneklerinde ise ağır metal içeriğinin oldukça düşük olduğu belirtilmiştir.

Fan ve ark., (2020), iki farklı atıksu arıtma tesisinden aldıkları arıtma çamurlarına 200, 300, 500 ve 700 °C sıcaklıklarda 4 saatlik piroliz işlemi uygulamışlardır. Elde edilen biyokömürlere FTIR, XPS, Raman, elementel analizleri uygulayarak biyokömürlerin yüzeyde tutma özellikleriyle

ilişkilerini açıklamaya çalışmışlardır. Alüminyum içeriği daha yüksek olan arıtma çamurundan elde edilen biyokömürlerde daha güçlü polarite, daha geniş yüzey alanı, yüzeyde daha fazla fonksiyonel gruba rastlanırken; daha düşük grafitleşme ve aromatikleşme gözlemlendiği belirtilmiştir. Ayrıca elde edilen biyokömürlerde tek noktalı adsorpsiyon katsayısı analizi de gerçekleştirmişlerdir. 200-300°C sıcaklıkları arasında elde edilen biyokömürlerde adsorpsiyon katsayısının yüzey alanı ve gözenek hacmi ile doğru orantılı olarak ilişkili olduğu görülürken, 300-700°C derece sıcaklıkları arasında elde edilen biyokömürlerin adsorpsiyon katsayısının ise oksijen içeriği, oksijen/karbon ve (oksijen+azot)/karbon oranları ile doğru orantılı olduğu belirtilmiştir. Çalışma sonucunda, daha yüksek alüminyum içeren arıtma çamurlarından elde edilen biyokömürlerde daha büyük gözenek hacimlerinin ve yüzeyde daha fazla fonksiyonel grupların olduğu bildirilmiştir.

Zielińska ve ark., (2015), ham çamur özelliklerinin çamurdan elde edilen biyokömürlerin karakteristiğinin ve kompozisyonunun üzerine etkilerini araştırmışlardır. Farklı organik madde içeriğine sahip evsel arıtma çamurlarına 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarda piroliz işlemi uygulanmıştır. Elde edilen biyokömürlere ait kompozisyonlar, yüzey ve termal özellikler incelenmiştir. Piroliz sıcaklığı yükseldikçe biyokömürlere ait pH'ın, kül içeriğinin ve makro-mikro besin içeriklerinin arttığı belirtilmiştir. Aynı zamanda sıcaklıkla birlikte aromatikleşmenin de arttığı bildirilmiştir. Diğer yandan, piroliz sıcaklığının yükselmesi ile biyokömür elde veriminin, H, N, O yüzdelerinin, biyokömür poliarizasyonunun ve kristalcik boyutunun azaldığı belirlenmiştir. Biyokömür içeriğindeki karbon miktarının ve biyokömür yüzey alanının ise çamur tipine bağlı olarak değiştiği görülmüştür.

Yuan ve ark., (2015), piroliz sıcaklığının elde edilen biyokömürlerin tarımsal kullanım özelliklerine etkisini incelemişlerdir. 300 ve 700°C sıcaklıklar arasında gerçekleştirilen piroliz uygulamalarında sıcaklık yükseldikçe biyokömür elde veriminin düştüğü, gözenekliliğin arttığı bildirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda elde edilen biyokömürlerin daha yüksek sıcaklıklarda elde edilenlere göre daha asidik oldukları belirlenmiştir. Çözünür tuz içeriğinin sıcaklık arttıkça azaldığı görülmüştür. Ayrıca sıcaklık yükseldikçe biyokömür içeriğindeki besi elementlerinin arttığı da belirtilmektedir. Ağır metallerin biyoyararlanım özelliklerinin biyokömürlerde arıtma çamuruna göre daha düşük olduğu ve bu nedenle tarımda arıtma çamuru yerine biyokömür kullanımının daha güvenli bir yol olduğu sonucuna varılmıştır.

Liang ve ark., (2022), evsel arıtma çamurundan elde ettikleri biyokömür ile sulardan fosfor giderimini araştırmışlardır. 300 ve 750°C arasında değişen piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömürlerin özellikleri ve fosfor adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığı yükseldikçe kütleye biyokömür elde verimi, çamur içeriğindeki C, H ve N elementlerinin azalması nedeniyle düştüğü belirlenmiştir. Artan piroliz sıcaklığıyla birlikte Ca, Mg, Al, Fe ve ağır metallerin (Cu, Zn, Ni, Pb) biyokömür içeriğinde arttığı görülmüştür. 300°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyokömür asidik özellik gösterirken, bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen biyokömürler alkali özellik göstermişlerdir. Piroliz sıcaklığı arttıkça elde edilen biyokömürlerdeki

alifatik fonksiyonel grupların azaldığı belirtilirken aromatikleşmenin ise arttığı rapor edilmiştir. Piroliz sıcaklığı yükseldikçe biyokömürlerin fosfor adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 700°C'de elde edilen biyokömür ile 5.93 mg P/g biyokömür olduğu belirtilmiştir. Biyokömürler ile yapılan adsorpsiyon izoterm çalışmaları sonucunda elde edilen sonuçların Langmuir modeliyle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Jin ve ark., (2017), evsel arıtma çamuru ve bambu talaşını kütlece 1:1 oranında karıştırarak 400 ile 600°C sıcaklıklar arasında piroliz işlemine tabi tutmuşlardır. Piroliz işlemi ile değişen fizikokimyasal özellikler ve metal içerik özellikleri incelenmiştir. Arıtma çamuru ile bambu talaşı karışımı ile gerçekleştirilen piroliz işleminde yalnızca evsel arıtma çamuruyla yapılan piroliz işlemine göre kütlece daha düşük biyokömür eldesi verimi sağlanmasına rağmen daha yüksek karbon içeriğine sahip biyokömürler elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca bambu talaşı ile karışım sayesinde arıtma çamuru içeriğindeki toksisiteye sebep olan ağır metallerin daha stabil hale geçerek doğaya salınım riskinin azaldığı belirlenmiştir. Araştırmacılar, evsel arıtma çamurunun bambu talaşı ile karıştırılarak piroliz işlemine tabi tutulmasının çamur bertarafı ve depolaması için güvenli bir yöntem olduğu sonucuna varmışlardır.

Yuan ve ark., (2016), 300 ve 700°C arasında değişen sıcaklıklarda evsel arıtma çamuruna piroliz işlemi uygulamışlardır. Elde edilen biyokömürler ile ekstraksiyon ve kolon liç deneyleri gerçekleştirerek azot, fosfor ve potasyumun suya geçerek çözünür hale geçişini incelemişlerdir. Buna ek olarak çalışma yapılan toprak numunesinden çözünen amonyum, fosfat, nitrat ve potasyum iyonlarının biyokömür tarafından alıkonması da araştırılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen biyokömürlerde daha düşük azot elementi belirlenirken, daha yüksek fosfor ve potasyum elementlerine rastlanmıştır. Aynı şekilde yüksek sıcaklıklarda elde edilen biyokömürlerde suda çözünen azot elementi azalırken, suda çözünen fosfor ve potasyum elementleri artış göstermiştir ve bu nedenle biyokömür eklenen toprak numunesinde besin içeriğinin arttığına karar verilmiştir. 500 °C ve 700 °C sıcaklıklarda elde edilen biyokömürlerin topraktan salınan amonyum, fosfat, nitrat ve potasyum iyonlarını adsorbe ederek toprağın su sızması yoluyla besi kaybını engellediği belirlenmiştir. Bu nedenle evsel arıtma çamurlarında elde edilen biyokömürlerin toprakta kullanımının avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Yin ve ark., (2019), evsel arıtma çamuru ve ceviz kabuğu atıklarını karıştırarak piroliz işlemiyle biyokömür elde etmişlerdir. Elde edilen biyokömürler ile sudan amonyum ve fosfatın giderimini incelemişlerdir. Evsel arıtma çamurundan elde edilen biyokömürler metal oksitler ve fonksiyonel gruplar açısından zengin olmakla birlikte, ceviz kabuğu eklenmesi ile elde edilen biyokömürlerde gözenekli yapıların arttığı belirlenmiştir. Evsel arıtma çamurunun ve ceviz kabuğunun kütlece 3:1 oranında karıştırılmasıyla elde edilen biyokömür (MBC3-1), nötr ve zayıf alkali sulardan amonyum gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesi ortaya koymuştur. Fosfat gideriminde ise en iyi verimin evsel arıtma çamurundan elde edilen biyokömür ile geniş bir pH aralığında sağlandığı belirtilmiştir.

Dai ve ark., (2022), evsel arıtma çamuru, lignin ve iki hammaddenin karışımı (kütlege %50 oranında) ile 3 farklı ham maddeden biyokömür elde ederek, bu biyokömürlerin özelliklerini ve biyokömürlerle metilen mavisi giderimini çalışmışlardır. Bu iki farklı hammaddenin bir arada kullanılarak biyokömür eldesine etkileri 400, 600 ve 800°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz işlemleri ile gerçekleştirilerek araştırılmıştır. Termogravimetrik analizlerde, lignin ve evsel arıtma çamurunun karıştırılarak pirolize tabi tutulmasının, reaksiyon sıcaklığının 741°C'den 688°C'ye düşmesini sağladığı belirlenmiştir. Kütlege biyokömür elde veriminin 0.46 ve 0.75 arasında değiştiği belirtilmiştir. Metilen mavisi gideriminin ise lignin ve evsel arıtma çamurunun karıştırılarak elde edildiği biyokömürler ile daha yüksek olduğu ortaya konmuştur. En iyi metilen mavisi giderimleri çok fazla fonksiyonel grubun olduğu 400°C'de elde edilen biyokömürler ve spesifik yüzey alanının en yüksek olduğu 800°C'de elde edilen biyokömürler ile gerçekleştirildiği görülmüştür.

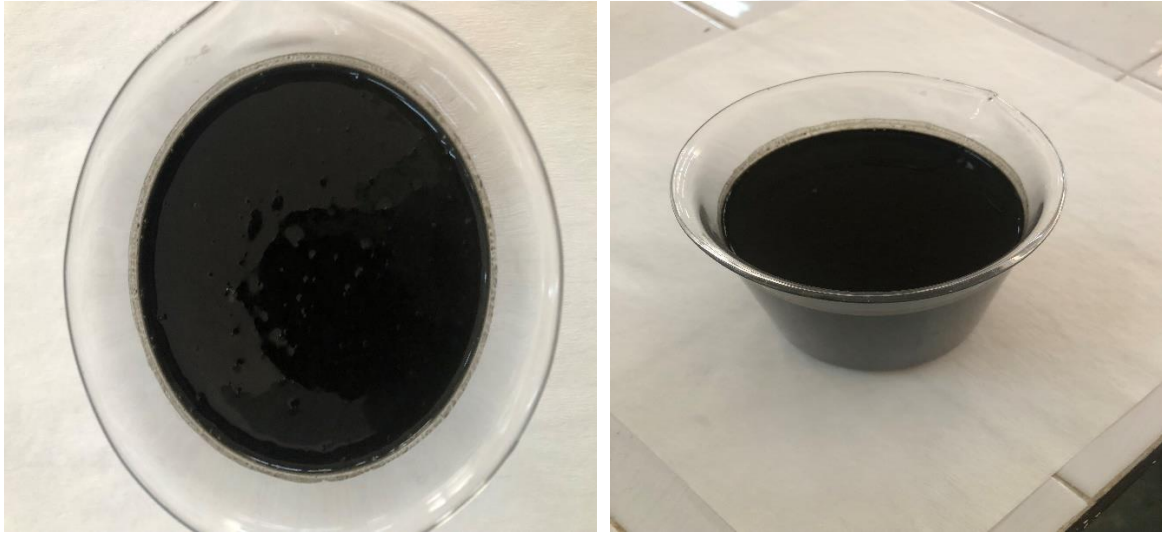
Regkouzas ve Diamadopoulos, (2019), üç farklı evsel arıtma çamuru ile 300, 500 ve 700°C sıcaklıklarda piroliz işlemi gerçekleştirilerek farklı özelliklere sahip biyokömürler elde etmişlerdir. Elde edilen biyokömürlerin fizikokimyasal özellikleri belirlenirken aynı zamanda pirolize tabi tutulan çamurların başlangıç metal konsantrasyonları ve biyokömürlerin metal liç potansiyelleri araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen biyokömürler ile çeşme suyundan ve arıtılmış atıksudan 7 yeni organik mikro kirleticinin giderimleri çalışılmıştır. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında içme suyundan %67 ile %99 arasında kirletici giderimi sağlanırken, atıksudan %35 ile %97 arasında kirletici giderimi sağlanmıştır. Bu çalışma ile evsel arıtma çamurlarından çevre dostu, düşük maliyetli ve verimli adsorban eldesi sağlandığı görülürken aynı zamanda evsel arıtma çamurlarının yönetimi için de çevre dostu bir çözüm önerisi getirilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. AÇEAÇ'tan Fosfor Geri Kazanımı

3.1.1. Materyal

Çalışmada fosfor kaynağı olarak kullanılan AÇEAÇ numunesi Adana ili Yüreğir ilçesinde yer alan evsel atıksu arıtma tesisinden tedarik edilmiştir. İlgili tesiste, şehrin belirli bölgelerinden toplanan evsel atıksu ve yağmur suyu aktif çamur sistemi ile arıtılmaktadır. Bu proseste bakteriler, atıksuda bulunan fosforun bir kısmını metabolik ihtiyaçları için hücrelerinde polifosfat ve organik fosfat formlarında depolamaktadırlar (Cieřlik ve Konieczka, 2017). Bu hücre grupları son çökeltim tanklarında çöktürülerek toplanmakta ve bir kısmı ön yoğunlaştırma tanklarına gönderilmektedirler. Aynı zamanda tesiste yer alan ön çökeltim tankında biriktirilen çökelmiş çamurlar da bu ön yoğunlaştırma tanklarına gönderilmektedirler. İki farklı tipteki atık çamurun karışımı anaerobik çamur çürütücülere beslenerek stabilize edilmekte ve aynı zamanda biyogaz eldesi sağlanmaktadır. Anaerobik çürütme işleminden çıkan çamurlar ise son yoğunlaştırma tanklarına alınarak yoğunlaştırılmakta ve nem içeriğı azaltılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan AÇEAÇ numunesi son yoğunlaştırma tanklarının numune vanalarından alınan anlık numunelerin karıştırılması ile elde edilmiştir (Şekil 3.1). Aylık olarak ortalama 360 ton AÇEAÇ oluşan atıksu arıtma tesisine ait ortalama çamur özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan AÇEAÇ numunesi

Çizelge 3.1. Fosfor Gerikazanımı çalışmasında kullanılan AÇEAÇ özellikleri

Parametre	Birim	Değer±SS
pH		7.21±0.01
TKM	g/L	29.92±0.57
UKM	g/L	17.11±0.08
Alkalinite	mg/L as CaCO ₃	150.00±8.4 9
Toplam Fosfor	mg/L	542±3
Orto-fosfat	mg/L	24±1
Ca	mg/L	76.00±1.41
Mg	mg/L	72.02±0.85
Fe	mg/L	0.16±0.00
Al	mg/L	0.08±0.00
Cu	mg/L	0.08±0.00
Zn	mg/L	0.11±0.00
Ni	mg/L	0.002±0.00
Cr	mg/L	<0.001
Pb	mg/L	<0.001

3.1.2. AÇEAÇ Asidifikasyonu

AÇEAÇ katı fraksiyonunda bulunan fosfor içeriğinin çözeltiye geçirilmesi için asidifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Asidifikasyon işlemi sulu AÇEAÇ içerisine asit çözeltisi eklenerek belirli sürelerde sabit karıştırma ile gerçekleştirilmiştir. Asidifikasyon ile en verimli fosfor salınımının belirlenebilmesi için farklı pH değerlerinde ve hidrolik bekletme sürelerinde (HBS) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Optimum pH seviyesinin belirlenmesi için pH 1, 2 ve 3 değerlerinde 120 dakika boyunca asidifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra uygun HBS belirlenmesi için 30, 60, 90, 120 ve 180 dakikalık 5 farklı bekletme süresinde asidifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Uygun pH değeri ve HBS, işlemler sonrasında çözeltiye alınan fosfor miktarları ölçülerek belirlenmiştir. Asidifikasyon çalışmaları 1 L'lik cam beherlerdeki 800 mL AÇEAÇ numunesine 2M H₂SO₄ (Merck Millipore) eklenerek, VELP Scientifica FC6S jar test cihazı ile tam karışım işlemi sağlanarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Karıştırma hızı tüm asidifikasyon çalışmalarında 200 rpm olarak seçilmiştir.



Şekil 3.2. VELP Scientifica FC6S jar test cihazı

Ayrıca AÇEAÇ numunesi deiyonize su ile seyreltilerek 6 farklı katı-sıvı oranında fosfor salınımı araştırılmıştır. Deiyonize su eklenerek sağlanan katı sıvı oranları; 2.99, 5.98, 7.48, 9.97, 14.96 g katı madde / L'dir. Her katı-sıvı oranında salınımı yapılan fosfor, gram kuru katı maddede salınan fosfor miktarı olarak hesaplanmıştır.

3.1.3. Kimyasal Fosfor Çöktürmesi

Asidifikasyon işlemine tabi tutulmuş olan AÇEAÇ numunesi 0.45 µm boyutundaki gözenek çapına sahip Sartorius marka asetat filtre kullanılarak filtre edilmiş ve katı partiküller uzaklaştırılmıştır. Daha sonra sıvı fazda bulunan çözünmüş fosfor pH 6, 8 ve 10 da ayrı ayrı çökelme işlemine tabi tutulmuştur. Çökelme işlemi ve belirlenen pH dereceleri iki ayrı baz çözeltisi ile sağlanmıştır. 1.3 M Ca(OH)₂ (Merck Millipore) ve 3 M NaOH (Sigma Aldrich) baz çözeltileri fosfor çöktürme işlemlerinde ayrı olarak kullanılmışlardır. Bu çalışmada kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmışlardır. Fosfor çökeltim prosesindeki karıştırma süresi ve HBS sırasıyla 120 rpm ve 30 dakikadır. Kesikli reaktör prensibine dayalı çöktürme işlemleri VELP Scientifica FC6S marka jar test cihazında gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda elde edilen çökelti, Eppendorf Centrifuge 5810R marka modele sahip santrifüj cihazında 5 dakika süre ile 5000 rpm dönüş hızında santrifüj edilerek toplanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.3. Eppendorf Centrifuge 5810R marka-model santrifüj cihazı

3.1.4. Fiziksel ve Kimyasal Analizler

Çalışmada gerçekleştirilen toplam katı madde (TKM), UKM ve alkalinite ölçümleri APHA (1998) metoduna göre yapılmışlardır. Sıvı faz içerisindeki metal (Ca, Mg, Fe, Al, Cu, Zn, Ni, Cr, Pb) konsantrasyonları Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS Perkin Elmer PinAAcle 900H) ile ölçülmüştür. pH ölçümleri WTW 3110i marka ve modeline sahip pH metre ile yapılmıştır. Toplam fosfor (TP) ve orto-fosfat (o-P) konsantrasyonları ise UV-VIS spektrofotometre (HACH DR6000) ile ölçülmüştür. Çöktürme çalışmalarından sonra santrifüj ile ayrılan çökeltilerin kimyasal bileşimleri X-Ray Floresans cihazı (XRF Panalytical Minipal) ile belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen çökeltilerin polimorfik özellikleri, 0.02 adım boyutunda 2θ 5-25° aralığında Cu-Ka radyasyonu ile donatılmış Rigaku Miniflex II markalı X ışını Difraktometresi ile değerlendirilmiştir. Daha sonra cihazdan alınan kırınım verileri, mineral tanımlaması için PDXL ve High Score Plus yazılımı kullanılarak incelenmiştir. Aynı prosedür NaOH ve Ca(OH)_2 bazlarının kullanılarak elde edildiği tüm çökelti örneklerinde uygulanmıştır.

3.2. AÇEAÇ'tan Biyokömür Eldesi

3.2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan AÇEAÇ numunesi Adana İli Yüreğir İlçesinde faaliyet gösteren evsel atıksu arıtma tesisinden temin edilmiştir. Tesiste bulunan anaerobik çürütücülerden çıkan çürütülmüş çamur son yoğunlaştırma tankında yoğunlaştırılarak çamur susuzlaştırma ünitelerine gönderilmektedir. Gönderim esnasında iletim hatlarındaki çamura katyonik polimer dozlaması gerçekleştirilerek, polimer ve çamurun boru hatlarında karışımı sağlanarak kimyasal şartlandırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Katyonik polimer ile şartlandırılan çamur yatay dekantörlere beslenerek su içeriğinden santrifüj işlemiyle ayrılmaktadır. Santrifüj işleminin yarattığı merkezkaç kuvveti ile su ve çamur fazı birbirinden ayrılmaktadır. Çıkan su içeriği atıksu arıtma tesisine atılmak üzere geri gönderilirken, elde edilen susuzlaştırılmış çamur ise konveyör bantlarla depolama alanına gönderilmektedir. Depolama alanına gönderilen susuzlaştırılmış çamur birikintisinin farklı noktalarından çalışmada kullanılmak üzere numuneler alınarak homojen olarak karıştırılmıştır. Alınan çamur numunesi Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Kimya Laboratuvarında önce 7 gün açık havada daha sonra 105°C'de etüv içerisinde 24 saat süre boyunca kurutulmuştur. Kurutulan çamur örneği bilyalı öğütücüde toz haline getirilerek çalışmaya hazır hale getirilmiştir. Toz haline getirilen çamur numunesi eleklerden geçirilerek 212-300 µm gözenek çapı aralığında olan çamur, biyokömür eldesinde kullanılmıştır (Şekil 3.4). Biyokömür eldesine ait özellikler Çizelge 3.2'de verilmiştir.



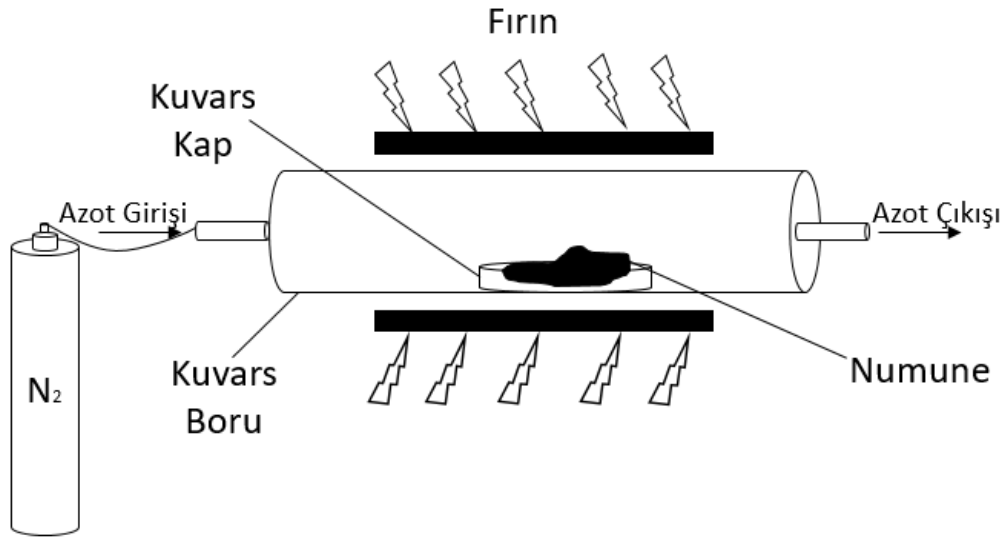
Şekil 3.4. 1) Kurutulmuş AÇEAÇ Numunesi 2) 212-300 µm gözenek çapı aralığındaki AÇEAÇ numunesi

Çizelge 3.2. Biyokömür eldesinde kullanılan AÇEAÇ özellikleri

Parametre	Birim	Değer
Nem	Kütlece %	8.32
UKM	Kütlece %	57.06
Kül İçeriği	Kütlece %	42.06
Sabit Karbon	Kütlece %	57.94

3.2.2. Biyokömür Eldesi

212-300 μm gözenek çapı aralığında olan kurutulmuş çamur numunesi biyokömür elde etmek amacı ile Şekil 3.5'te gösterilen reaktör düzeneğine konularak piroliz işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.5. Biyokömür eldesinde kullanılan piroliz düzeneği

Yatay tüp fırın içerisine 1100°C sıcaklığa dayanıklı, 85 cm uzunluğunda ve 4.8 cm dış çap boyutuna sahip bir silindirik kuvars boru yerleştirilmiştir. Piroliz işlemine tabi tutulacak olan AÇEAÇ numunesi bu silindirik borunun ortasına gelecek şekilde kuvars bir kap içerisinde yerleştirilmiştir.

Fırın piroliz işlemi için devreye alındığı andan itibaren kuvars borunun iki tarafı kapatılarak sadece gaz giriş ve çıkış muslukları açılmıştır. Gaz girişi bölgesinden azot gazı beslenerek piroliz reaktörü içerisinde inert ortam sağlanarak numunenin yüksek sıcaklıkta oksidasyona uğraması engellenmiştir. Sisteme verilen azot gazının debisi 16 L/saat olarak seçilmiştir.

Biyokömür eldesi için seçilen piroliz sıcaklıkları 300, 400, 500, 600 ve 700°C olarak belirlenmiştir. Tüp fırının istenilen sıcaklığa ulaşma hızı ise 10°C/dakika olarak ayarlanmıştır. Tüp fırında istenilen piroliz sıcaklığına gelindiğinde numune 2 saat süre ile sabit sıcaklıkta pirolize tabi tutulmuştur. 2 saatlik işlem süresi sonunda fırın kapatılarak reaktörün oda sıcaklığına inmesi beklenmiştir. Fırının soğutulması esnasında azot gazı beslemesine devam edilmiştir. Oda sıcaklığına

inen reaktör içerisinde, elde edilen biyokömürler alınarak desikatör içerisinde muhafaza edilmiştir. Piroliz işlemi sonunda kütlece biyokömür elde verimi hesaplanarak, sıcaklıklara bağlı biyokömür elde verimi elde edilmiştir. Hesaplama eşitliği denklem 3.1’de verilmiştir.

$$\%KBEV = \frac{C-B}{C} \times 100 \quad (3.1)$$

%KBEV: Kütlece biyokömür elde verimi (%)

C: Piroliz işlemine tabi tutulan AÇEAÇ kütlesi (g)

B: Piroliz işleminden sonra elde edilen biyokömür kütlesi (g)

3.2.3. Fiziksel ve Kimyasal Analizler

AÇEAÇ ve piroliz sonucu elde edilen biyokömürlerde gerçekleştirilen nem, UKM, kül ve sabit karbon içerikleri standart metod yöntemlerine göre ölçülmüştür (Miner, 2006). Nem içeriği, numunenin başlangıç kütlesi ile 105°C’ye ayarlanmış etüvde numunenin sabit kütleye gelene kadar bekletilmesi sonundaki kütlesi farkı alınarak hesaplanmıştır. UKM analizi ise 105°C’de nemi alınan numunenin 550°C’de sabit kütleye gelene kadar yakılması ile gerçekleştirilmiştir. Yakma öncesi kütle ile yakma sonrası kalan kalıntı kütlesi farkı numune kütlesine ait UKM değerini vermektedir. Sabit karbon değeri ise 105°C’de nemi alınmış numunenin 600°C’de sabit kütleye gelene kadar yakılması ile ölçülmüştür. Burada da yakma öncesi kütleden, yakma sonrası kütle çıkarılarak numune kütlesine ait sabit karbon içeriği hesaplanmıştır.

Piroliz sonucu elde edilen biyokömürlerin pH değerleri ise Liang ve ark., (2022)’nın gerçekleştirdiği pH belirleme prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir. 2 g biyokömür ile 10 mL deiyonize su 100 mL hacmindeki erlen içerisinde çalkalayıcıya konularak, 30 dakika boyunca 100 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Süre sonunda biyokömür-deiyonize su karışımı filtrelenecek biyokömür ile deiyonize su ayrılmıştır. Elde edilen filtratın pH’ı WTW 3110i marka ve modele sahip pH metre ile ölçülerek biyokömür pH değerleri belirlenmiştir.

Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömürlerin yüzeylerinde oluşan fonksiyonel grupların belirlenmesi için Jasco marka FT/IR-6700 model fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre kullanılmıştır.

Elde edilen biyokömürlere ait yüzey özelliklerini incelemek amacıyla FEI marka Quanta 650 Field Emission model taramalı elektron mikroskobu ile görüntülemeler elde edilmiştir. Görüntülemeler 10000, 5000 ve 2500 kat büyütme oranlarıyla gerçekleştirilmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. AÇEAÇ'tan Fosfor Geri Kazanımı

4.1.1. AÇEAÇ Asidifikasyonu

Asidifikasyon sonucu çamurda oluşturulan asidik koşullar, çamur parçacıkları yüzeyinde bulunan elektrostatik çift tabakanın kalınlığını azaltmakta ve devamında buna bağlı olarak partiküller arasındaki elektrostatik itme kuvvetini düşürmektedir (Tang ve Zhang, 2014). Bu nedenle, çamur viskozitesi azalmakta ve çamur partiküllerinden sıvı faza kütle transferi artmaktadır. Böylece, çamur katı fraksiyonunda bulunan fosfor içeriği de çözünerek sıvı faza geçmektedir (Shiba ve Ntuli, 2017). Literatürde yer alan bazı çalışmalarda, asidik koşulların fosforun çözünürlüğünü verimli bir şekilde artırdığı belirtilmektedir. Vardanyan ve ark., (2018), heterotrofik demir indirgeyen bakterilerden faydalanarak çamurdan fosfor liçi çalışmışlardır. Gerçekleştirilen bu çalışmada çamurdaki fosforun %86'sını çözeltiye almışlardır. Verimli bir fosfor liçi gerçekleştirilmiş olsa da, yüksek hidrolik bekletme süresi ve alan gereksinimi, biyoliç proseslerinin büyük ölçekli tesisler için uygulanabilir olmadığını göstermiştir. HNO₃, HCl, H₂SO₄ gibi asitlerin kullanılarak fosforun çözünür hale geçirildiği alternatif çalışmalar da mevcuttur. Daha önceki çalışmalarda, H₂SO₄ kullanılarak pH 3'ün altında AÇEAÇ'tan %75 ile %90 arasında fosfor ekstraksiyonu gerçekleştirildiği bildirilmiştir (Güney ve ark., 2008; Antakyali ve ark., 2013; Monea ve ark., 2020).

Bu nedenle mevcut çalışmada, AÇEAÇ numunesi 2 M H₂SO₄ ile asidifikasyona tabi tutulmuştur. Asidifikasyon esnasında fosforun çözünme reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Shiba ve Ntuli, (2017), yaptıkları araştırmada H₂SO₄'ün fosforun kalsiyum fosfat bileşiklerinden çözeltiye alınması işleminde HNO₃ ve HCl çözeltilerine göre daha verimli olduğunu belirlemişlerdir. Bununla birlikte, literatürdeki diğer çalışmalarda da H₂SO₄ çözeltisinin fosforun çözeltiye alındığı endüstriyel uygulamalarda kullanılan en yaygın kimyasal olduğu vurgulanmaktadır (Pettersson ve ark., 2008; Acelas ve ark., 2014).

Çalışmada atıksu arıtma tesisinden elde edilen AÇEAÇ numunesi 3 ayrı behere alınmıştır ve 2M H₂SO₄ çözeltisi eklenerek pH dereceleri ayrı ayrı 1, 2 ve 3 e indirilmiştir. 3 ayrı pH değerinde çözeltiye alınan o-P ve metal konsantrasyonları ölçülerek asidifikasyon için uygun pH değeri araştırılmıştır. Asidifikasyona tabi tutulan çamurlar pH derecelerine göre isimlendirilmişlerdir. pH 1, pH 2 ve pH 3' e indirilen AÇEAÇ örnekleri sırasıyla AS1, AS2 ve AS3 olarak adlandırılmışlardır. pH 1, pH 2 ve pH 3'te asidifikasyona tabi tutulan çamurların sıvı fazındaki o-P konsantrasyonları

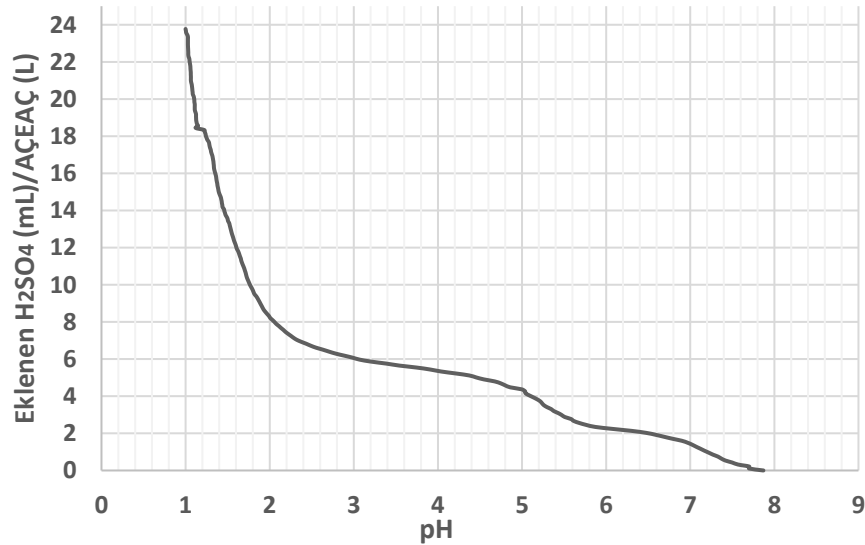
ölçülmüş ve ham çamur sıvı fazında 24 mg/L olan o-P konsantrasyonunun sırasıyla 331 mg/L, 328 mg/L ve 279 mg/L değerlerine yükseldiği belirlenmiştir.

Ca, Mg, Fe, Al, Cu, Zn, Ni ve Cr metallerinin ve ağır metallerinin sıvı fazdaki konsantrasyonlarının ise asidifikasyon ile arttığı görülmüştür (Çizelge 4.1.).

Çizelge 4.1. Asidifikasyon işlemleri sonrasında AÇEAÇ sıvı fazındaki o-P, metal ve ağır metal konsantrasyonları

Parametre	Birim	AS1	AS2	AS3
pH		1	2	3
PO ₄ -P	mg/L	331±4	328±1	279±4
Ca	mg/L	1212±2.12	384±1.56	299±2.83
Mg	mg/L	247±5.66	134±1.98	109±2.26
Fe	mg/L	157±2.55	112±0.71	80±0.71
Al	mg/L	49±2.01	35±1.67	0.35±0.03
Cu	mg/L	0.09±0.00	0.09±0.01	0.08±0.00
Zn	mg/L	40.8±0.78	9.42±0.20	0.1±0.04
Ni	mg/L	0.07±0.00	0.04±0.00	0.04±0.00
Cr	mg/L	1.1±0.06	0.23±0.02	0.03±0.01
Pb	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001

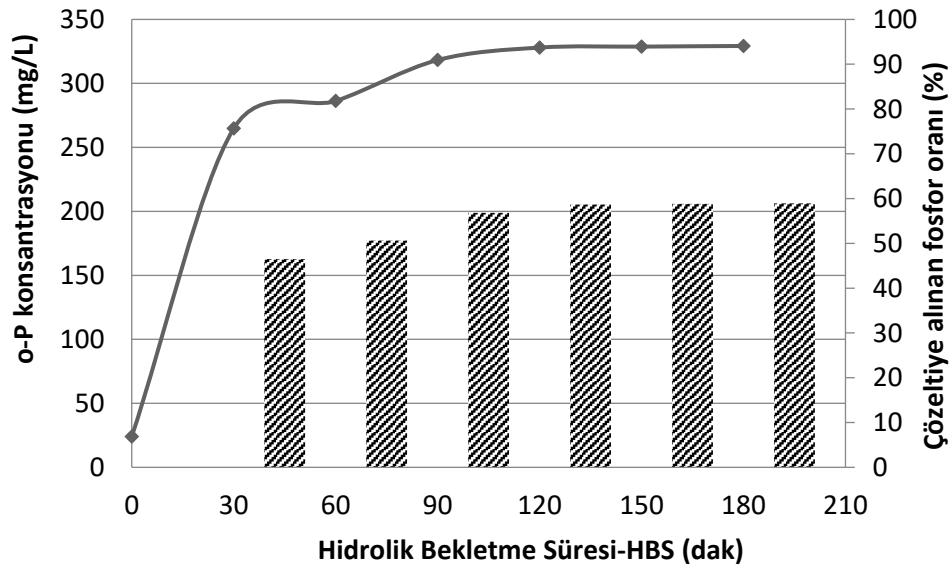
Asidifikasyon işlemi sonrasında katı fazdan sıvı faza çözünerek geçen fosforun önemli bir kısmı çamur bünyesinde yer alan kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve demir metallerine bağlı olan fosforlardır (Quist-Jensen ve ark., 2018). pH 1’de gerçekleştirilen asidifikasyon işleminde köpük problemi ve yüksek asit tüketimi gözlemlenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Farklı Asidifikasyon pH değerlerinde tüketilen asit miktarı

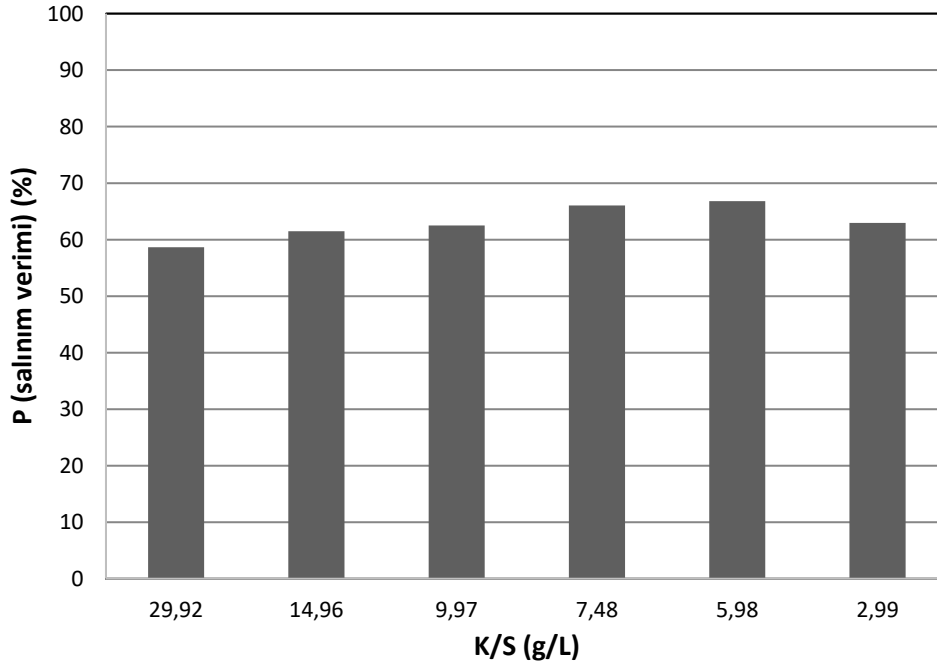
Şekil 4.1 incelendiğinde, pH 2 ve pH 1’de gerçekleştirilen asidifikasyon işlemlerinde asit tüketiminin sırasıyla litre AÇEAÇ başına 8.2 mL ve 23.8 mL olduğu görülmüştür. pH 1 de artan asit tüketiminin Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere fosfor salınımından ziyade Ca, Mg, Fe, Al ve Zn çözünürlüğüne etki ettiği görülmektedir. Yüksek metal çözünmesi ve köpük probleminden dolayı asidifikasyon için pH 1 değeri uygun görülmemiştir. Şekil 4.1’de pH 2 ve pH 1 arasındaki eklenen asit miktarının çoğu metallerin çözünür hale geçirilmesi için harcanmıştır. Bu nedenle hem asit tüketimi açısından hem de fosforun çözeltiliye alınma verimi nedeniyle pH 2 değeri asidifikasyon için en uygun değer olarak belirlenmiştir. pH 2’de sülfürik asit çözeltisi ile gerçekleştirilen asidifikasyon işleminde AÇEAÇ katı içeriğinde bulunan fosforun %58.7 verimle çözünür hale geçirildiği görülmüştür. Yapılan güncel çalışmalarda, asidifikasyon ile fosforun çamurdan çözünme oranlarının %41 ile %98 arasında değiştiği gözlemlenmiştir (Güney ve ark., 2008; Antakyali ve ark., 2013; Shiba ve Ntuli, 2017; Quist-Jensen ve ark., 2018). Bu çalışmalarda, yüksek çamur katı madde oranının (%5-5.5) ve yüksek asidifikasyon sıcaklıklarının (100°C), yüksek fosfor salınım verimleri sağladığı görülmüştür (Güney ve ark., 2008; Shiba ve Ntuli, 2017). Ayrıca, arıtma çamur karakteristiklerinin farklılıkları ve çamur içeriğinde bulunan fosforun türü de çözünmeyi etkileyen diğer faktörlerdir (Antakyali ve ark., 2013).

HBS’nin asidifikasyon verimine etkisi de kesikli reaktör prensibine dayalı olarak tam karışımli reaktörde gerçekleştirilmiştir. 6 farklı HBS’de pH 2’de gerçekleştirilen asidifikasyon çalışmasına ait veriler Şekil 4.2’de verilmiştir. 120 dakikaya kadar çıkan HBS boyunca fosfor salınımının arttığı görülmüştür. Denenen daha yüksek HBS’de fosfor salınımında önemli bir değişiklik görülmemiştir.



Şekil 4.2. pH 2 de gerçekleştirilen asidifikasyon işleminde HBSnin fosfor salınımına etkisi

Katı/Sıvı oranının (K/S) değişimiyle, fosfor salınım verimi ilişkisi Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Ham AÇEAÇ numunesine deiyonize su eklenerek daha düşük K/S elde edilmiştir. 2.99 g/L ile 29.92 g/L K/S arasında değişen değerlerin fosfor salınımına önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. 5.99 g/L K/S değerinde, toplam fosforun %66.8'i çözeltiye alınmış ve en yüksek salınım değeri bu K/S değerinde görülmüştür. Daha önceki çalışmalarda daha yüksek K/S'de yüksek fosfor salınım verileri elde edilmesine rağmen bu çalışmada denenen daha düşük K/S değerlerinin fosfor salınım verimine önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır (Shiba ve Ntuli, 2017).

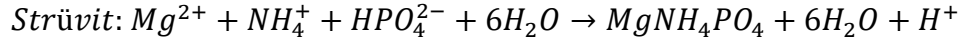


Şekil 4.3. Farklı K/S değerlerinde elde edilen fosfor salınım verimleri

Ayrıca arıtma çamurlarının içeriğindeki fosfor tipleri inorganik fosfor, polifosfat ve organik fosfat olmak üzere 3 çeşittir. Literatürde yer alan çalışmalarda ve bu çalışmada birbirinden farklı fosfor çözünme oranlarının elde edilmesinin bir diğer sebebi de çamur bünyesinde yer alan fosfor tiplerinin ve oranlarının farklılıklar göstermesidir (Wang ve ark., 2006; Zhang ve ark., 2012; Yu ve ark., 2021). Çamur içeriğinde yer alan demir-fosfat, alüminyum fosfat ve kalsiyum fosfat gibi inorganik fosfor tipleri asidik koşullar altında çözünerek iyonlaşırken, polifosfat ve organik fosfat türleri çamur katı fazında çözünmeden kalmaktadır. Organik fosfor ve polifosfat türlerinin çözünebilmesi için ek olarak hidrotermal işlemler kullanılmalıdır (Yu ve ark., 2021).

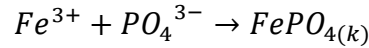
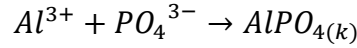
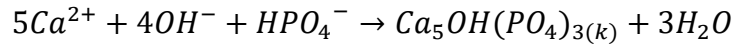
4.1.2. Asidifikasyon Sonrası AÇEAÇ Sıvı Fazından Ca(OH)_2 ve NaOH ile Fosfor Çöktürmesi

Strüvit bileşiği ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), genellikle %9.8 magnezyum, %7.3 amonyum, %38.8 fosfat, %44.1 organik madde ve geri kalanı sudan oluşmaktadır (Drizo, 2019). Strüvit çöktürmesi Mg, NH_4 ve PO_4 'ün molar olarak 1:1:1 oranında gerçekleşmektedir. Strüvit çökmesine ait reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Strüvit bileşiği arıtma çamurlarından en yaygın kazanılan ürünlerden bir tanesidir. Arıtma çamurlarının çoğunda Mg içeriği kısıtlı olduğundan, strüvit eldesi için dışarıdan $MgCl_2$, MgO gibi bileşiklerin eklenmeleri gerekmektedir. Magnezyum tuzlarının maliyetlerinin yüksek olması, aynı zamanda MgO gibi bileşiklerin suda yavaş çözünmelerinin yüksek hidrolik bekletme süresi gerektirmeleri nedeniyle strüvit çökeltmesi işlemi yatırım ve işletme maliyetleri açısından dezavantajlı görülmektedir (Desmidt ve ark., 2015; Crutchik ve ark., 2018; Law ve Pagilla, 2018). Alkali koşullar altında fosforun kalsiyum bileşikleri (Ca-P) halinde çöktürülmesi ise düşük maliyetli ve işletmesi daha kolay bir yöntemdir (Hermassi ve ark., 2015). Ca-P bileşikleri alkali koşullar altında daha kararlı bir yapıya sahip olduklarından yüksek pH değerleri Ca-P çöktürmesi için uygun görülmektedir. Arıtma çamurlarından geri kazanılan Ca-P bileşikleri tarımda gübre olarak veya fosfor bazlı ürünlerin üretimi için ham madde olarak kullanılabilir veya depolanabilirler. Ayrıca Ca içeren çözeltilere, NaOH çözeltisi eklenerek alkali koşullar sağlanabilir ve çamur sıvı fazında mevcut bulunan Ca ile fosfor çökelttilerle Ca-P çökelttileri elde edilebilir.

Asidifikasyona tabi tutulan AÇEAÇ 5 dakika süre ile 5000 rpm hızında santrifüjlenerek katı-sıvı faz birbirinden uzaklaştırılmıştır. Daha sonra sıvı faz, 0.45 µm gözenek çapına sahip filtreden geçirilerek kalan partiküller de uzaklaştırılmıştır. Elde edilen sıvı faz ayrı beherlere alınmış ve NaOH ve $Ca(OH)_2$ bazları eklenerek farklı bazlar ile fosfor çöktürmesi denemeleri gerçekleştirilmiştir. Çöktürme işlemi esnasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Farklı pH derecelerinde iki ayrı baz kullanılarak gerçekleştirilen çöktürme prosesi sonucu sıvı fazda gerçekleşen konsantrasyon değişimleri çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı pH derecelerinde alkali çöktürme işlemi sonrası AÇEAÇ sıvı fazındaki konsantrasyon değerleri (mg/L)

Parametre	NaOH			Ca(OH) ₂		
	6	8	10	6	8	10
pH	95	10	1	65	1	0.4
o-P	357.7±1.41	306.5±2.12	140.4±1.84	447±12.73	551.8±7.78	540.1±7.50
Ca	142.3±0.71	127.5±2.40	80±3.39	141.7±3.25	135.1±0.28	117.4±4.24
Mg	25.5±0.85	0.656±0.02	0.188±0.01	24.8±0.42	0.279±0.03	0.152±0.01
Fe	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Al	0.051±0.01	0.051±0.01	0.051±0.01	0.054±0.01	0.052±0.00	0.052±0.00
Cu	0.638±0.03	0.039±0.00	0.033±0.00	0.56±0.03	0.048±0.00	0.028±0.00
Zn	0.408±0.01	0.365±0.01	0.344±0.00	0.401±0.01	0.363±0.00	0.313±0.00
Ni	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cr	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Pb	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

pH 6, pH 8 ve pH 10'da gerçekleştirilen çöktürme işlemlerinde, NaOH ile gerçekleştirilen fosfor giderim oranları %70.8 ile %99.7 arasında değişirken, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile %80.1 ile %99.9 arasında giderim verimleri sağlanmıştır. İki baz türü ile yapılan çalışmalarda pH değeri yükseldikçe, fosfor çöktürme veriminin arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek pH değeri olan pH 10 değerinde NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleşen fosfor çöktürme verimleri sırasıyla %99.7 ve %99.9 olarak belirlenmiştir. Çalışmada, çöktürme prosesi sonucunda elde edilen gram fosfor miktarı başına tüketilen gram baz miktarı Çizelge 4.3'te verilmiştir. pH 8 ve pH 10 değerlerinde geri kazanılan fosfor miktarında önemli bir fark olmamasına rağmen baz tüketimi farkının oldukça fazla olduğu görülmektedir. pH 10'da baz tüketiminin yüksek olmasının sebebi fosfor ile birlikte kalsiyum ve magnezyumunda çökelmeye dahil olmasıdır.

Çizelge 4.3. Fosfor geri kazanımı (g) başına tüketilen baz miktarı (g)

Baz	Tüketim		
	pH-6	pH-8	pH-10
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5.2	5.7	11.8
NaOH	4.6	5.1	10.2

NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile gerçekleştirilen çöktürme çalışması sonrasında AÇEAÇ'ta bulunan fosforun sırasıyla %60.3'ünün ve %60.4'ünün çökelti ile birlikte geri kazanıldığı görülmüştür. Literatürde evsel atıma çamurlarından fosfor geri kazanımı için en iyi yöntemin hangisi olduğuna dair karar verilebilmesi için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.4'te gerçekleştirilen çalışmalara ait veriler ortaya konmuştur.

Çizelge 4.4. Literatürdeki fosfor geri kazanım çalışmalarının karşılaştırmalı tablosu

Fosfor Kaynağı Olarak Kullanılan Arıtma Çamuru Tipi	Fosforun Çözeltiye Alınmasında Kullanılan Yöntem	Arıtma Çamurunda Bulunan Fosforun Çözeltiye Alınma Oranı (%)	Fosforun Çözeltiye Alınmasından Sonra Gerikazanımı için Kullanılan Yöntem	Fosfor Gerikazanım Oranı (%)	Kaynak
Kurutulmuş Anaerobik Çürütücü Çamuru	1M H ₂ SO ₄ çözeltisi ile 100°C’de, 2 saatlik liç prosesi	%82.0	Strüvit Çöktürmesi	%57.0	(Driver ve ark., 1999)
Atık Aktif Çamur Külü (800°C’de yakma işlemi ile elde edilmiş)	0.05 M H ₂ SO ₄ çözeltisi ile liç prosesi	%82.3	Strüvit Çöktürmesi	%69.1	(Yu ve ark., 2021)
	0.05 M H ₂ C ₂ O ₄ (Okzalik Asit) çözeltisi ile liç prosesi	%92.8	NaOH ile Fosfor Çöktürmesi	%65.5	
Biyolojik Nütrient Giderim Prosesi Çamuru	0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi ile liç prosesi	%55.0	Kalsiyum Silikat Hidrat ile Fosfor Çöktürmesi	%49.3	(Crutchik ve ark., 2018)
Atık Aktif Çamur	-	-	Elektrodiyaliz Prosesi ile Fosforun Çözeltiden Ayırılması	%70.3	(Sano ve ark., 2012)
Evsel Arıtma Çamuru Külü	0.19 M H ₂ SO ₄ çözeltisi ile liç prosesi	~ % 85.0	Kasyon Değiştirici Reçine Kullanılarak Fosforik Asit Eldesi	~ %79.0	(Law ve Pagilla, 2018)
AÇEAÇ	2 M H ₂ SO ₄ çözeltisi ile asidifikasyon (liç) prosesi	%58.7	Ca(OH) ₂ ve NaOH ile Fosfor Çöktürmesi	%60.4 - %60.3	Mevcut Çalışma

Çizelge 4.4’te yer alan çalışmalarda farklı çalışma koşullarında gerçekleştirilen fosfor geri kazanım çalışmaları gösterilmiştir. Yine de, mevcut çalışma asidifikasyon ve alkali çöktürme proseslerinin fosfor geri kazanımı için bazı yöntemlere göre daha kapasiteli olduğunu göstermiştir. Literatürde yer alan başka çalışmalarda da alkali çöktürmenin verimli bir fosfor geri kazanım yöntemi olduğu ortaya çıkmıştır.

Quist-Jensen ve ark., (2018), NaOH çözeltisi ile alkali koşulları sağlayarak pH 6 ve pH 9’da evsel atıksu arıtma tesisi çamurundan sırasıyla %53.7 ve %80.8 oranlarında fosfor geri kazanımı gerçekleştirmişlerdir. Li ve ark., (2019), Mg ve Fe tuzları ile sırasıyla pH 10 ve pH 6.2 seviyelerinde

evsel arıtma çamurundan %98'in üzerinde verimle fosfor geri kazanımı sağlamışlardır. Sulu çözeltilerden fosfor geri kazanımında alkali çöktürme işlemi verimli bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Cichy ve ark., 2019). Ayrıca strüvit çöktürmesi, fosfor geri kazanımında yaygın olarak tercih edilen bir yol olmasına rağmen, alkali çöktürmenin daha düşük maliyetli bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır (Çizelge 4.5.).

Çizelge 4.5. Çalışmada elde edilen deney sonuçlarına göre 3 farklı fosfor geri kazanım yönteminin maliyet kıyaslamaları

	NaOH	Ca(OH) ₂	Strüvit
Fosfor Gerikazanım			
Maliyeti	106 ¹	279 ¹	292 ¹
(\$/kg P)			

¹Fiyatlandırmalar yerel firmalardaki laboratuvar kimyasallarının fiyatları üzerinden yapılmıştır.

Çözeltideki metal konsantrasyonlarının değişimleri incelendiğinde ise, her iki bazla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda Fe, Mg ve Al konsantrasyonlarının dikkate değer şekilde düştükleri görülmüştür (Çizelge 4.2.).

4.1.3. Geri Kazanılan Ürünlerin Karakteristik Özellikleri

Her iki baz ile pH 6, pH 8 ve pH 10'da gerçekleştirilen çökeltim çalışmalarında çökelti adı verilen geri kazanılmış ürünlerin özellikleri incelenmiştir. Çizelge 4.6'da çalışmanın farklı koşullarında elde edilen çökeltilere ait XRF analizi sonuçları görülmektedir.

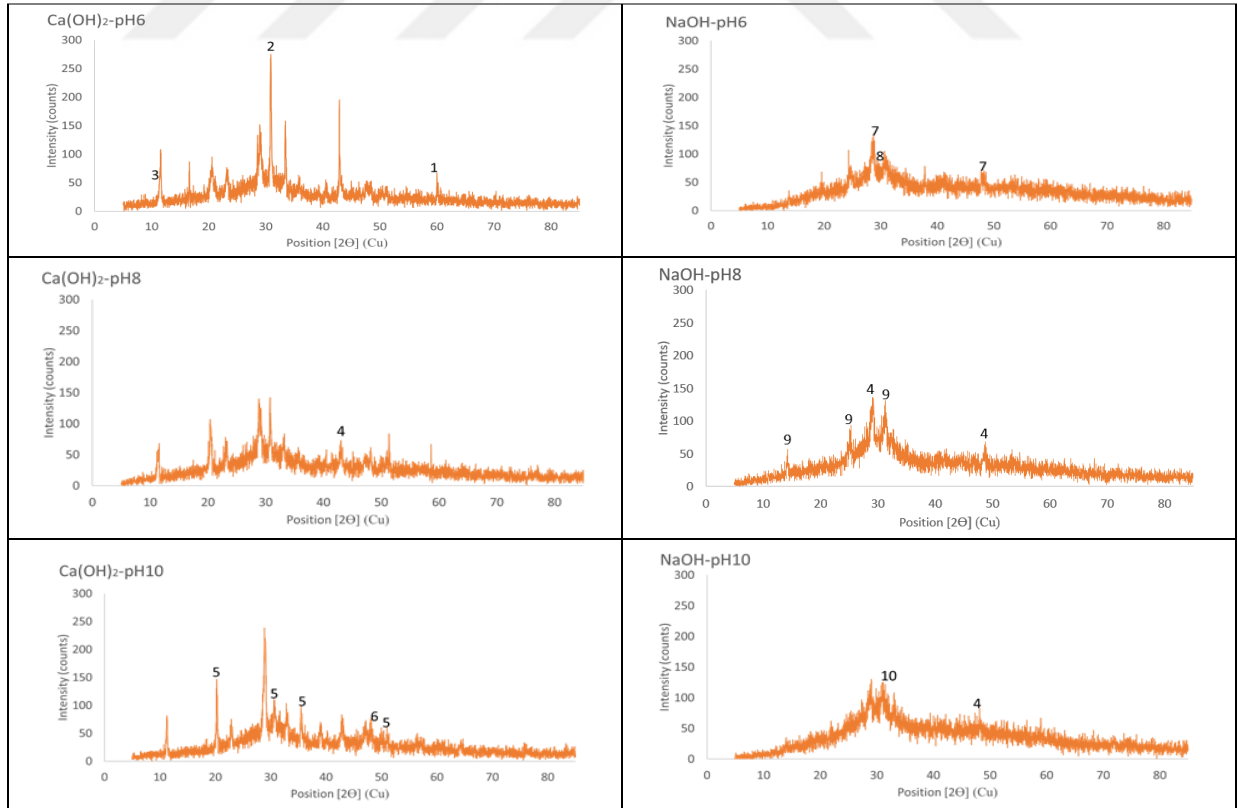
Çizelge 4.6. Geri kazanılan ürünlerin kimyasal bileşimleri (kütlece %)

	pH	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃
Ca(OH)₂	6	13.8	9.9	24.9	11	28.9	3.5	4.1
	8	12.2	6.8	33.1	7	33.0	2.9	2.1
	10	11.9	4.4	46.2	6	24.8	1.9	2.4
NaOH	6	17.8	7.9	11.4	11	37.5	5.3	6.5
	8	14.6	9.3	23.4	5.9	36.8	3.5	3.7
	10	12.3	11.1	28.7	9	31.5	2.8	2.2

Elde edilen ürünlerin SO₃ ve CaO içeriklerindeki farklılıklar, çalışmada kullanılan asit ve bazların cinsi ve miktarının elde edilen ürünlerin bileşimine doğrudan etki ettiğini göstermektedir. SO₃ içeriğinin bir kısmı H₂SO₄ kullanımından kaynaklanırken, CaO içeriğinin de önemli bir kısmı Ca(OH)₂ kullanımından kaynaklanmaktadır (Lee ve ark., 2018). P₂O₅, MgO, Fe₂O₃ ve Al₂O₃ içerikleri ise asidifikasyon sonrası elde edilen sıvı faz içeriğinden kaynaklanmaktadır. Hem AÇEAÇ numunesinde hem de asidifikasyon sonrası elde edilen sıvı fazda Cu, Zn, Ni, Pb, Cr içerikleri oldukça düşük olduğundan, geri kazanılan ürünlerde ağır metal içerikleri üzerinde çalışılmamıştır (Çizelge 4.1.).

Elde edilen 6 farklı ürünlerdeki P_2O_5 içerikleri kütlece oran olarak %11.9 ile %17.8 arasında değişmektedir. CaO ve Fe_2O_3 içeriklerinin ise P_2O_5 içeriklerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle elde edilen bu ürünlerin, fosfor-potasyum (PK) ve azot-fosfor-potasyum (NPK) gibi gübrelerin üretimi için ikincil ham madde olarak kabul edilebilir olduğu belirlenmiştir (Song ve ark., 2006; Adam ve ark., 2009). Buna ek olarak, elde edilen bu ürünler fosfor içeriği göz önüne alındığında fosfor endüstrisinde bir ham madde sınıfı olan düşük dereceli karbonik fosfat kayaçlarına ($<15 P_2O_5$) alternatif bir ürün olarak kullanılabilir durumdadır (Prasad ve ark., 2000).

Elde edilen 6 farklı ürüne ait XRD analizi grafikleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Al-P ve Fe-P bileşiklerine ait pikler yalnızca pH 6'da elde edilen çökeltilerde görülmüştür. Ca-P bileşiklerine ait pikler ise tüm pH değerlerinde ve iki bazla da elde edilen çökeltilerde görülmüştür. XRD grafikleri incelendiğinde fosfor kristallerine ait pik yoğunluklarının düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle çökeltilerdeki fosfor içeriklerinin amorf yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca çöktürme prosesi pH değeri ile kristalleşme yoğunluğu arasında bir ilişkiye de rastlanmamıştır. Hermassi ve ark., (2015) gerçekleştirdikleri çalışmada, çöktürdeki kristalleşme yoğunluğunun artırılması için, karıştırma hızının, baz dozlama debisinin ve başlangıçtaki fosfor konsantrasyonunun artırılması gerektiğini belirtmişlerdir. Bunun yanında, çökeltilerde $CaCO_3$ içeriğine rastlanmıştır. Çöktürme prosesindeki karıştırma işlemi esnasında, ortam havasındaki CO_2 'nin absorblanarak, yüksek pH değerinde $CaCO_3$ bileşiğinin oluşumuna sebep olduğu düşünülmektedir (Vanotti ve Szogi, 2009; de Luna ve ark., 2020).



Şekil 4.4. Elde edilen çökeltilere ait XRD grafikleri (1: $CaPO_3(OH)_2H_2O$, 2: $AlPO_4.2H_2O$, 3: $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$, 4: $CaCO_3$, 5: $Ca(H_2PO_4)_2$, 6: $Ca_9HPO_4(PO_4)_5OH$, 7: $Fe_3(OH)_3(PO_4)_2$, 8: $Al_2(H_2PO_4)_3(H_2O)_6PO_4$, 9: $Ca_8H_2(PO_4)_6(H_2O)_5$, 10: $CaHPO_4.2H_2O$)

4.2. AÇEAÇ'tan Biyokömür Eldesi

4.2.1. AÇEAÇ ve Elde Edilen Biyokömürlerin Kısa Analizleri

Çalışmada materyal olarak evsel atıksu arıtma tesisinden alınan susuzlaştırılmış AÇEAÇ numunesi açık havada ve sonrasında 105°C'de kurutulmuştur. Elde edilen kuru AÇEAÇ numunesi bilyalı öğütücülerde toz haline getirilmiş, eleklerden geçirilmiş ve 212µm-300µm gözenek boyutu aralığındaki çamur biyokömür eldesinde kullanılmıştır. Piroliz işlemine ham madde olarak kullanılan AÇEAÇ'a ve 300, 400, 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarında uygulanan piroliz işlemlerinden elde edilen biyokömürlere ait gerçekleştirilen kısa analiz sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Elde edilen biyokömürler, uygulanan piroliz sıcaklıklarına göre B300, B400, B500, B600 ve B700 olarak isimlendirilmişlerdir.

Çizelge 4.7. AÇEAÇ ve elde edilen biyokömürlere ait kısa analiz sonuçları (kütlece %)

	Nem	UKM	Kül İçeriği	Sabit Karbon
AÇEAÇ	8.3	57.1	41.2	-
B300	2.5	44.9	52.8	2.3
B400	2.4	35.1	61.1	3.8
B500	2.5	30.3	65.5	4.2
B600	1.8	23.3	69.3	7.5
B700	1.1	15.1	84.0	0.9

AÇEAÇ numunesinde UKM oranı kütlece %57.1 iken, bu maddeden elde edilen biyokömürlerin UKM oranları %15.1 ile %44.9 aralığında değişim göstermektedir. UKM oranının piroliz sıcaklığı arttıkça azaldığı görülmüştür. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda da piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte elde edilen biyokömürlerin UKM oranlarının azaldığı görülmektedir. Yuan ve ark., (2015), susuzlaştırılmış AÇEAÇ numunesi ile gerçekleştirdikleri piroliz ile biyokömür eldesi çalışmasında piroliz sıcaklığının artması ile birlikte AÇEAÇ numunesindeki %39.7 olan UKM içeriğinin 700°C sıcaklıktaki piroliz işlemi ile elde edilen biyokömürde %5.5'e kadar düştüğünü gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda UKM içeriğinin azalması ile birlikte karbon içeriği de azalmaktadır (Almahbashi ve ark., 2021).

Biyokömürlerin kül içerikleri incelendiğinde ise, sıcaklık artışıyla birlikte kül içeriğinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. 300°C'de elde edilen B300 biyokömüründeki kül içeriği %52.8 iken, 700°C'de elde edilen B700 biyokömürünün kül içeriği %84.0'a yükselmiştir. Kül içeriği arıtma çamurları içeriğinde bulunan minerallerden kaynaklanmaktadır. Piroliz sıcaklığının yükselmesi ile birlikte organik içerik daha fazla bozunarak uzaklaşmakta ve kül içeriği bu nedenle artış göstermektedir (Gopinath ve ark., 2021).

Literatürde, mısır koçanı ve hindistan cevizi kabuğu ile gerçekleştirilen benzer çalışmalarda da 400°C ve 600°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömürlerin kül içerikleri kütlece %42.2 ve

%67.3 olarak belirlenerek, sıcaklık ile biyokömür kül içeriği arasında doğru bir orantı olduğu saptanmıştır (J. Zhang ve ark., 2019; M. Zhang ve ark., 2019).

Çizelge 4.7’de yer alan sabit karbon değerleri ise biyokömürlerin elemental karbon içeriğini ifade etmektedir. 300°C ile 600°C piroliz sıcaklıkları arasında sabit karbon içeriği ile sıcaklık arasında doğru bir orantı olduğu saptanmıştır. 700°C sıcaklığa çıkıldığında ise sabit karbon değerinin düştüğü görülmüştür. Yuan ve ark., (2015), gerçekleştirdikleri çalışmada da benzer sonuçlar elde etmişlerdir. 300°C piroliz sıcaklığında elde edilen biyokömürdeki sabit karbon içeriği %4.6 iken 600°C’ye çıkıldığında aynı içeriğin %9.2’ye yükseldiği fakat 700°C’de %7.6’ya düştüğü belirtilmiştir. Bu çalışma ve mevcut çalışma incelendiğinde, 600°C’nin üzerindeki piroliz sıcaklıklarında sabit karbon içeriğinin azaldığı görülmüştür.

4.2.2. Biyokömür Elde Verimleri (BEV)

Farklı sıcaklıklarda uygulanan piroliz işlemi ile farklı oranlarda biyokömür eldesi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.8’de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça biyokömür elde veriminin azaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.8. Farklı piroliz sıcaklıklarındaki biyokömür elde verimleri

Sıcaklık (°C)	BEV (Kütlece %)
300	72.6
400	59.7
500	55.8
600	54.1
700	47.0

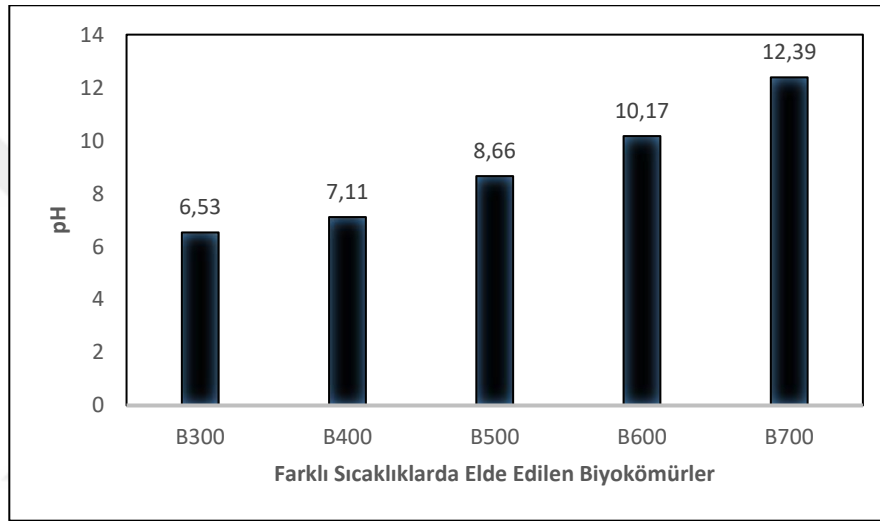
300°C sıcaklıktan başlamak üzere 700°C sıcaklığa kadar her 100°C sıcaklıkta verim oranı düşüşü sırasıyla; %12.9, %3.9, %1.7 ve %7.1 olarak hesaplanmıştır. 600°C’ye kadar düşüş oranı azalırken 600°C’nin üzerine çıkıldığında düşüş oranı yükselmiştir. Bunun nedeninin Çizelge 4.7’de verilen sabit karbon içeriklerinin 600°C’nin üzerine çıkılmasından itibaren düşüş göstermesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Literatürde gerçekleştirilen benzer çalışmalarda da mevcut çalışmaya paralel sonuçların ortaya çıktığı görülmektedir. Kim ve Parker, (2008), çürütülmüş evsel atıma çamuru ile yaptıkları biyokömür eldesi çalışmasında, piroliz sıcaklığını 250°C’den 500°C’ye çıkardıklarında, BEV değerinin %34 oranında azaldığını belirtmişlerdir.

Hossain ve ark., (2011), sabit yataklı piroliz reaktörü ile evsel atıma çamurundan biyokömür eldesi çalışmalarında, 300°C piroliz sıcaklığında %72.3 BEV değeri elde ederken, piroliz sıcaklığını 700°C’ye çıkardıklarında ise BEV değerinin %52.4’e düştüğünü belirlemişlerdir. Sıcaklığın artışıyla birlikte düşen BEV değeri, sıcaklık arttıkça daha çok organik içeriğin bozunmasıyla ilişkilidir (Yuan ve ark., 2015). Çamur içeriğindeki selüloz gibi maddeler sıcaklığın artışıyla birlikte uçucu maddelere

ve CO, CO₂, CH₄, H₂ gibi yoğunlaşmayan gazlara dönüşerek arkalarında amorf bir karbon anayapısı bırakarak uzaklaşırlar (Mašek ve ark., 2013; Pan ve ark., 2021).

4.2.3. Biyokömür pH Değerleri

AÇEAÇ'tan 5 farklı sıcaklık değerinde piroliz yöntemi uygulanarak elde edilen biyokömürlere ait pH değerleri Şekil 4.5.'te gösterilmiştir. 300°C piroliz sıcaklığında elde edilen B300 biyokömürünün pH değeri 6.53 iken, en yüksek piroliz sıcaklığı olan 700°C'de elde edilen B700 biyokömürünün pH değeri ise 12.39 olarak ölçülmüştür. Yapılan analizler sonrasında, piroliz sıcaklığı arttıkça biyokömür pH değerinin yükseldiği görülmüştür.



Şekil 4.5. Elde edilen biyokömürlere ait pH değerleri

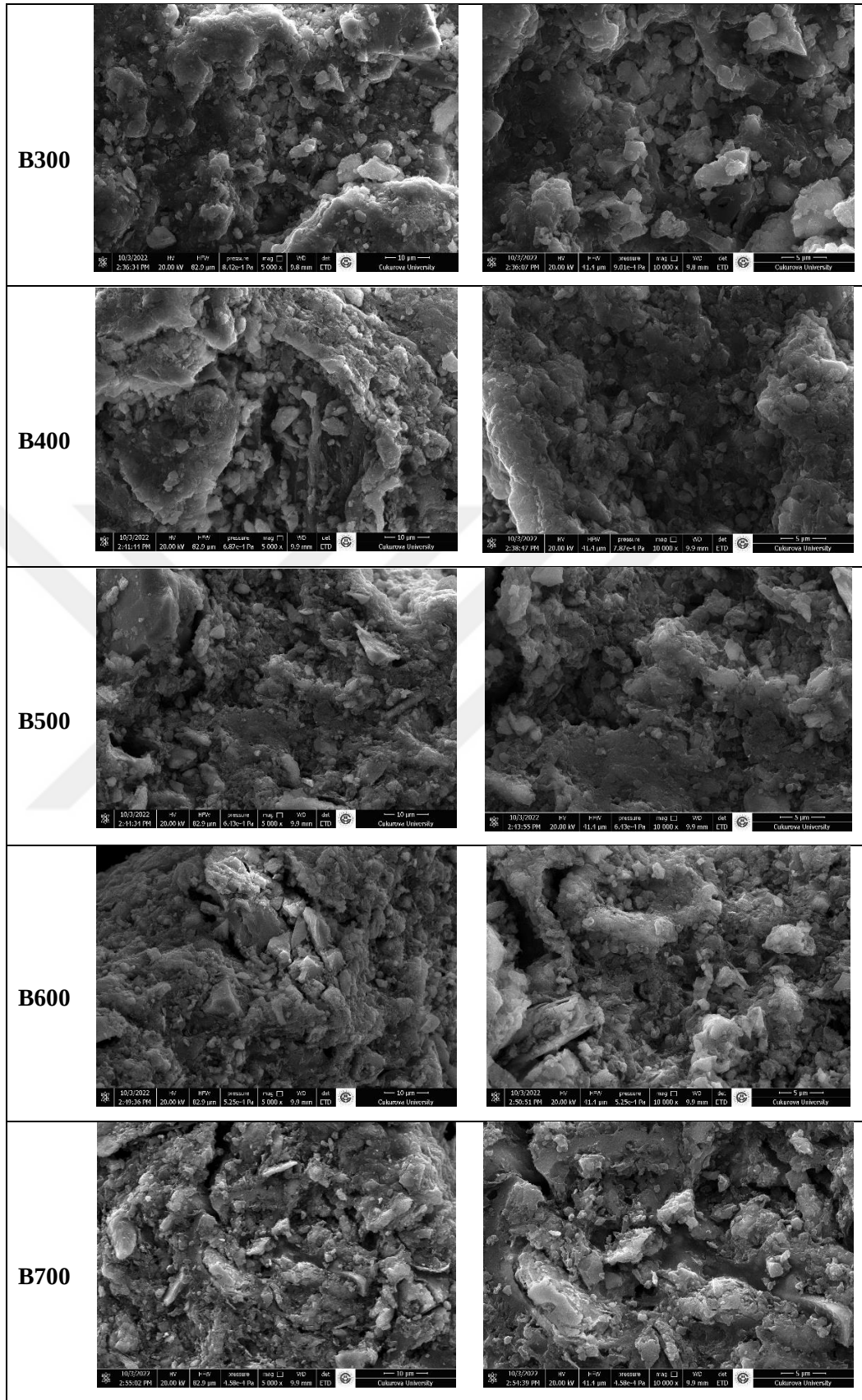
Piroliz sıcaklığının yükselmesi ile biyokömür pH değerlerinin yükselmesinin nedenlerinden birisi yüksek sıcaklıklarda AÇEAÇ bünyesindeki organik asitlerin ve karbonatların bozunarak uzaklaşmasıdır. Bunun yanında, piroliz sıcaklığı yükseldikçe elde edilen biyokömürlerde bulunan organik anyonların alkali özellikleri de daha güçlü olmaktadır (Fuertes ve ark., 2010; Yuan ve ark., 2011).

Ayrıca, çamur içeriğindeki alkali metal tuzları yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça, organik anayapıdan ayrılırlar (Zielińska ve ark., 2015). Bu nedenle piroliz sıcaklığı yükseldikçe, biyokömür pHları da daha yüksek değerlere çıkmaktadır.

4.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Piroliz işlemi ile AÇEAÇ'tan elde edilen B300, B400, B500, B600 ve B700 biyokömürlerine ait 5000 ve 10000 katı büyütme oranları ile elde edilmiş SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. B300 biyokömürüne ait görüntülerde heterojen ve pürüzlü bir yüzey yapısı görülürken, gözenek oluşumuna rastlanmamıştır. B400 biyokömüründe ise yarık ve gözenek oluşumlarının başladığı ve biyokömür üzerinde çukurumsu yapıların meydana gelmeye başladığı belirlenmiştir. B500

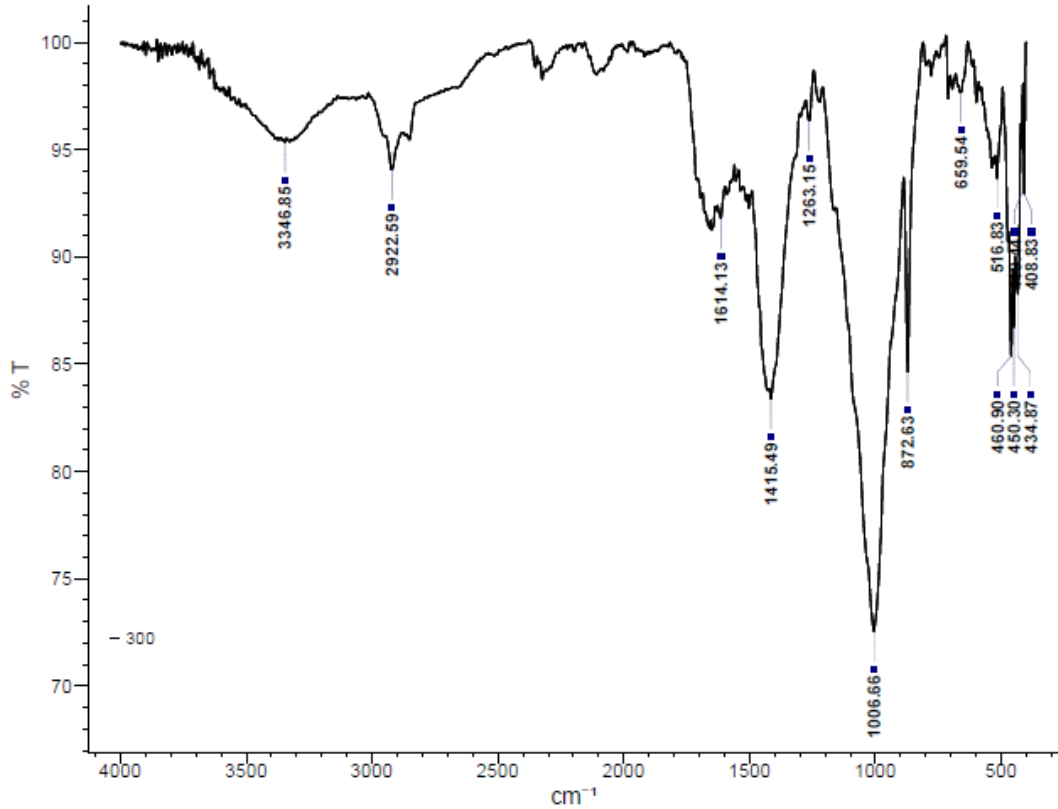
biyokömürünün yüzeyinde yer yer düz bölgeler oluşmuş, aynı zamanda gözenek oluşumlarının arttığı görülmüştür. B600 biyokömürünün yüzeyinde B500 biyokömüründeki düz yapıların tekrar kaybolduğu ve heterojen, pürüzlü bir yüzeyin oluşmaya başladığı saptanmıştır. Fakat gözenek sayısının B500 biyokömürüne göre arttığı gözlemlenmiştir. B700 biyokömüründe ise yer yer düz yapılar görülmeye başlanırken, birbirine daha yakın gözenek oluşumlarının meydana geldiği görülmüştür. Düşük piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömürlerin yüzeylerinin pürüzlülüğünün ve heterojen yapısının daha fazla olduğu saptanmıştır. AÇEAÇ içeriğindeki çeşitli mineral fazlarının sıcaklığın etkisiyle farklı formlara dönüşmesi, pürüzlülüğe ve heterojen yüzey yapısına neden olan sebeplerden bir tanesidir (Rawat ve ark., 2020). 400°C sıcaklığın üzerinde elde edilen biyokömürlerde ise genel olarak gözenekliliğin daha fazla artış gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeni, uçucu katı madde içeriğinin, katran ve diğer safsızlıkların yüksek sıcaklıklarda form değiştirerek veya anayapıdan ayrılarak uzaklaşması ile ilişkilendirilmektedir (Raj ve ark., 2021; Al-Mahbashi ve ark., 2022). Bunun yanında, gözeneklilik artışı ile birlikte biyokömürlerin yüzey alanları artmakta, bu da birçok adsorpsiyon işleminde biyokömürün kirletici giderim performansını arttırmaktadır (Almahbashi ve ark., 2021).



Şekil 4.6. Elde edilen biyokömürlere ait SEM görüntüleri

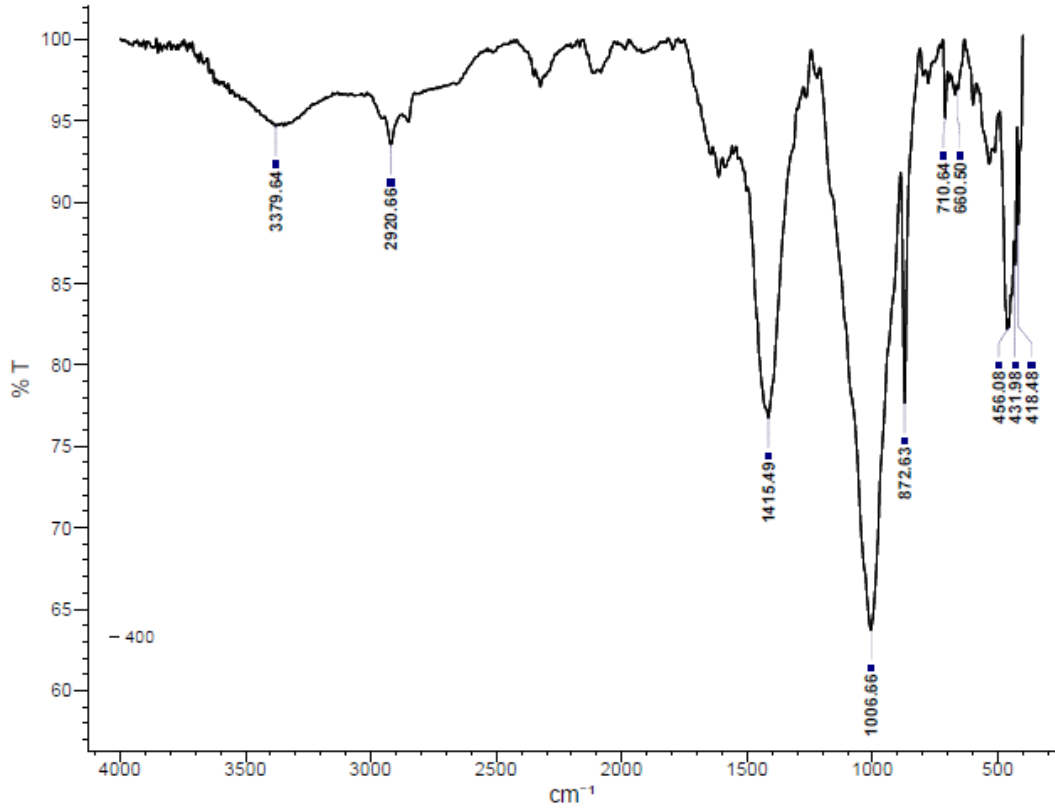
4.2.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizleri

Elde edilen B300, B400, B500, B600 ve B700 biyokömürlerine ait FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir. 1500-4000 cm^{-1} dalga sayıları aralığında bulunan fonksiyonlu grup bölgeleri incelenmiş ve biyokömürlerin yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplar belirlenerek karşılaştırmalar yapılmıştır. Ayrıca parmak izi bölgesi olarak adlandırılan 1500 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} aralığındaki pikler incelenerek biyokömür yapısı içerisinde bulunan molekül grupları belirlenmiştir.



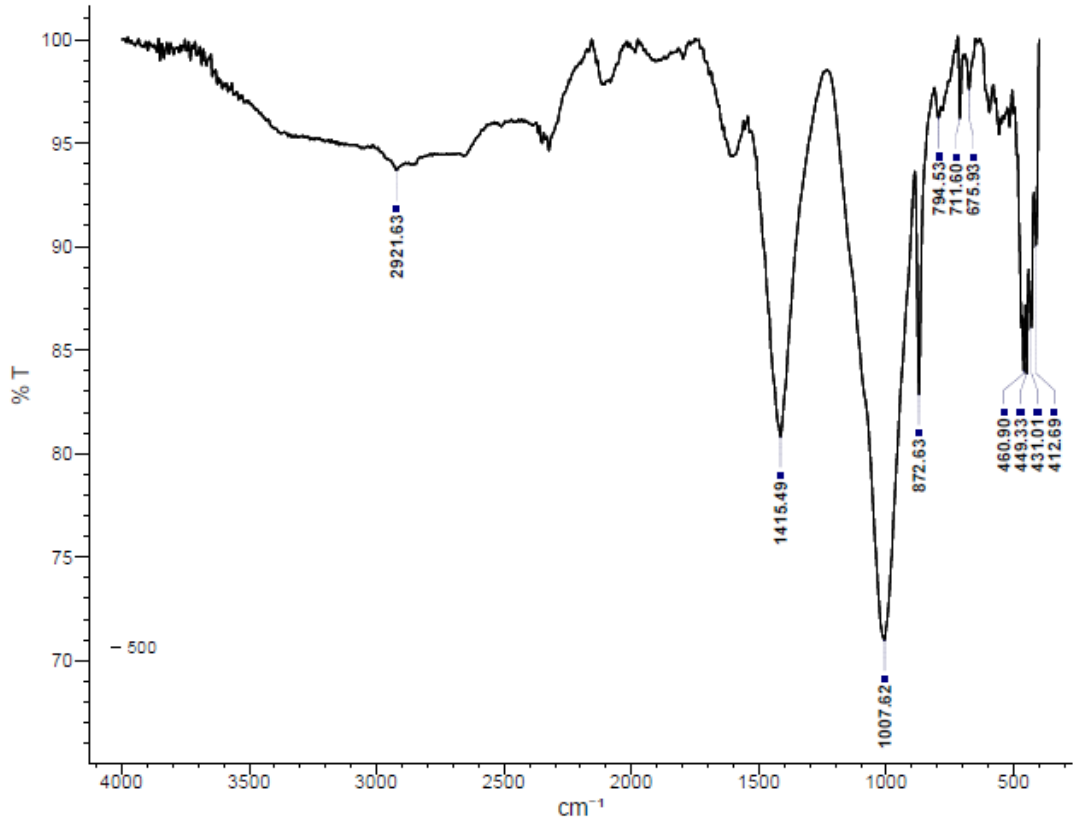
Şekil 4.7. B300 biyokömürüne ait FTIR analizi

Şekil 4.7’de yer alan B300 biyokömürüne ait FTIR grafikleri incelendiğinde, 1614 cm^{-1} ve 2922.59 cm^{-1} dalga sayılarında piklere rastlanmıştır. Söz konusu pikler, elde edilen B300 biyokömürü yapısında sırasıyla, C=C (konjüge alken) ve O-H (alkol) fonksiyonel gruplarının varlıklarını işaret etmektedir (Yang ve ark., 2007; Fan ve ark., 2016; Gopinath ve ark., 2021). 1500 cm^{-1} altındaki bölge incelendiğinde ise 872.63 ve 1006.66 cm^{-1} dalga sayılarında alken grubunu işaret eden C=C bükülmesi görülmektedir. 1415.49 cm^{-1} dalga sayısında bulunan pik ise sülfat molekülüne atfedilmektedir.



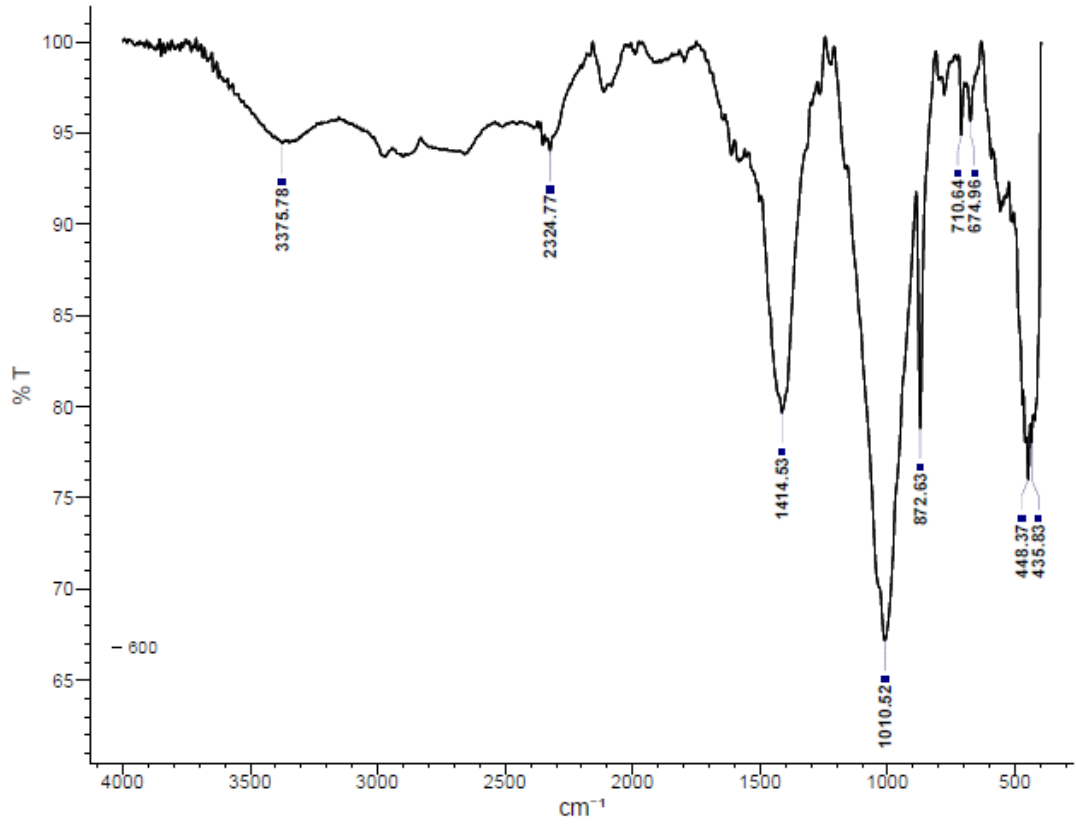
Şekil 4.8. B400 biyokömürüne ait FTIR analizi

Şekil 4.8’de B400 biyokömürüne ait FTIR analiz grafiği yer almaktadır. Mevcut grafikte 2920.66 cm^{-1} dalga sayısında zayıf pik gözlemlenmiştir. B400 biyokömüründeki bu pik, O-H (alkol) fonksiyonel grubuna atfedilmiştir. B400 biyokömüründeki parmak izi bölgesinde ise (1500 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} arası) B300 biyokömüründeki özelliklerin aynısı görülmektedir.



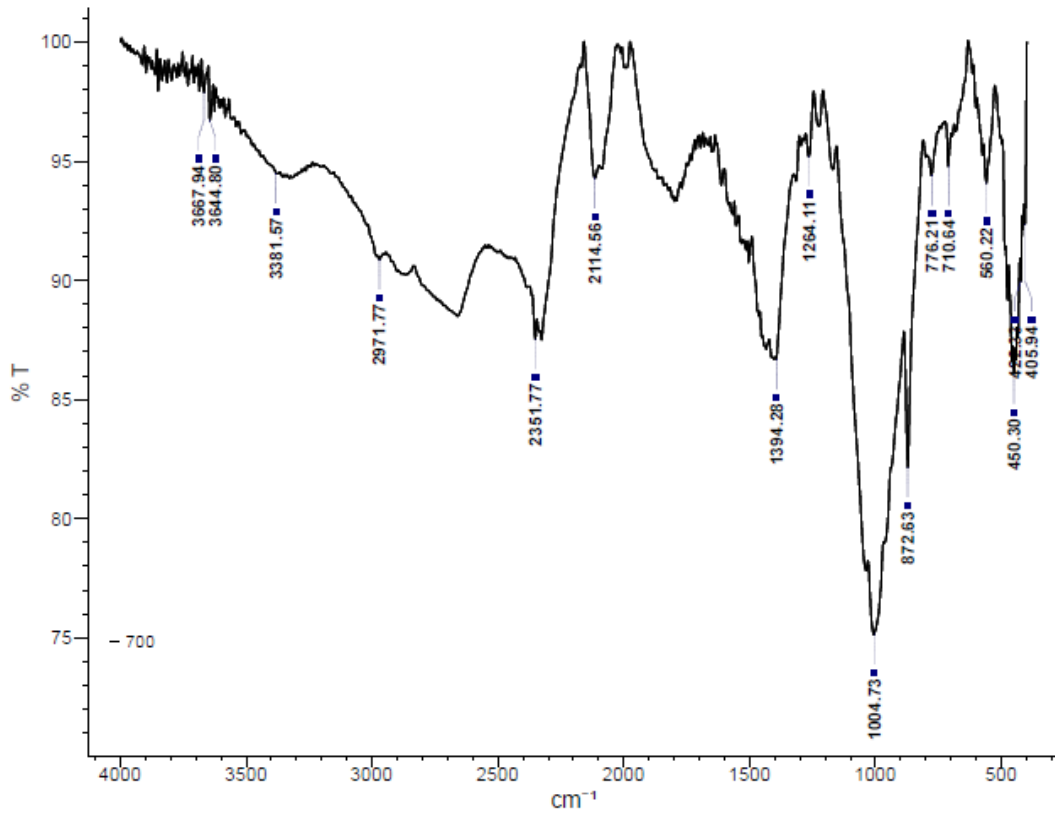
Şekil 4.9. B500 Biyokömürüne ait FTIR analizi

500°C'lik piroliz sıcaklığında elde edilen B500 biyokömürü üzerinde gerçekleştirilen FTIR analizine ait Şekil 4.9'da gösterilen grafikte fonksiyonel gruplara ait sadece 2921 cm⁻¹ dalga sayısında bir adet zayıf pik gözlemlenmiştir. Bu pik, O-H fonksiyonel grubuna aittir. FTIR spektrumunun parmak izi bölgesi incelendiğinde ise B300 ve B400 biyokömürleri ile aynı molekül piklerine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10. B600 Biyokömürüne ait FTIR analizi

B600 biyokömürü üzerinde yapılan FTIR analizi sonucunda elde edilen grafikte ise 2323.77 cm^{-1} dalga sayısında anlamlı pik gözlemlenmiştir. 2323.77 cm^{-1} dalga sayısındaki pik $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (karbondioksit) fonksiyonel grubu pikine yakın değerdedir. Ayrıca B600 biyokömürüne ait spektrumun parmak izi bölgesi daha önceki biyokömürlerin parmak izi bölgelerindeki piklerle aynı özellikleri göstermektedir.



Şekil 4.11. B700 Biyokömürüne ait FTIR analizi

B700 biyokömürüne ait FTIR spektrumun incelendiğinde, 2971.77 cm^{-1} dalga sayısında, O-H fonksiyonel grubuna atfedilen zayıf şiddetteki pik görülmüştür. Parmak izi bölgesi olarak adlandırılan bölgedeki pikler ise, diğer dört biyokömür ile benzerlik göstererek, biyokömürlerin aynı moleküllere sahip ve benzer yapılarda olduğunu göstermektedir.

Elde edilen beş adet biyokömüre ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 300°C de elde edilen B300 biyokömüründeki, C=C fonksiyonel grubuna ait pik, daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen biyokömürlerin FTIR spektrumlarında görülmemiştir. Yükselen piroliz sıcaklığı ile transformasyona uğrayan organik gruplar nedeniyle biyokömürdeki karbon içeriği azalmıştır ve C=C fonksiyonel grubu ortadan kalkmıştır (Dai ve ark., 2022; Liang ve ark., 2022). 400 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} dalga sayıları aralığında bulunan parmak izi bölgesindeki piklerin ise tüm biyokömürlerde aynı olduğu saptanmıştır. Bu durum, biyokömürlerin anayapılarının benzer olduğunu ve sıcaklıkla değişmediğinin bir göstergesidir.

AÇEAÇ numunesinden elde edilen biyokömürlerin kullanım alanları incelendiğinde ise, sahip olunan fonksiyonel grupların biyokömürlerin adsorpsiyon kabiliyetlerinde etkili oldukları görülmüştür. B300, B400, B500, B600 ve B700 biyokömürlerinin tamamında zayıf pike sahip –OH fonksiyonel gruplarına rastlanmıştır.

–OH piklerinin zayıf olması, O ve H atomlarının ayrışma kabiliyetlerinin de düşük olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, hidrofilik O^- oluşumu ve buna bağlı olarak biyokömür yüzeyinin negatif yüklü hale gelmesi ihtimali de ortadan kalkmaktadır (Lu ve ark., 2013). Böylece,

biyokömürün fosfat gibi negatif iyonları bağlama kabiliyeti daha güçlü hale gelmektedir (Li ve ark., 2020). Bunun yanında, literatürde yapılan çalışmalarda –OH fonksiyonel grubunun su içerisindeki farklı kirleticilerin de gideriminde rol oynadığı vurgulanmıştır. Stella Mary ve ark., (2016), -OH yüzey fonksiyonel grubunun, atıksulardaki Remazol Brilliant Blue R boyar maddesinin adsorpsiyonunda rol oynadığını belirtmişlerdir. Singh ve ark., (2023), -OH fonksiyonel grubunun metilen mavisi moleküllerinin adsorpsiyonunda etkin olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, literatürde –OH grubunun da içerisinde yer aldığı karboksilik fonksiyonel grupların ağır metallerle bağ kurarak ağır metallerin adsorpsiyon ile atıksulardan giderimlerinde de yer aldıkları görülmüştür (Wang ve ark., 2019).

Elde edilen biyokömürler; anyonlar, boyar maddeler ve ağır metaller gibi kirleticilerin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde kullanılabilecekleri gibi, fosfat benzeri bitkiye yararlı bileşiklerin topraktaki kayıplarının azaltılmaları için de tarımsal uygulamalarda kullanılabileceklerdir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. AÇEAÇ'tan Fosfor Gerikazanımı Çalışmasına Ait Sonuçlar ve Öneriler

Anaerobik çürütücü çıkışlarında bulunan son yoğunlaştırma tanklarından alınan AÇEAÇ numunesi üzerinde fosforun geri kazanımı üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sıvı ve katı fazında toplamda 542 mg/L fosfor içeriği belirlenen AÇEAÇ numunesinden, sırasıyla asidifikasyon ve çöktürme prosesleri ile fosfor içeriği geri kazanılmaya çalışılmıştır. Her aşamada gerçekleştirilen çalışmalar ve elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

- Çalışmada materyal olarak kullanılan AÇEAÇ numunesi 2M H_2SO_4 çözeltisi ile asidifikasyona tabi tutularak içeriğindeki katı fazda bağlı bulunan fosfor içeriği çözünür forma geçirilmiştir. İlk olarak asidifikasyon için uygun pH değerinin belirlenebilmesi için AÇEAÇ numunesinin pH değerleri sırası ile 1, 2 ve 3'e indirilmiştir. AÇEAÇ numunesi içerisinde başlangıçta 24 mg/L olan çözünür haldeki fosfor konsantrasyonu; asidifikasyon işlemi ile pH 1, pH 2 ve pH 3'te sırasıyla 331 mg/L, 328 mg/L ve 279 mg/L değerlerine yükselmiştir. En yüksek fosfor çözünürlüğü pH 1'de gerçekleşmesine rağmen işlem sırasındaki yüksek asit tüketimi ve köpük oluşumu nedeniyle uygun asidifikasyon pH değeri 2 olarak belirlenmiştir.
- Asidifikasyon sonucunda fosforun dışında, Ca, Mg, Fe, Al, Cu, Zn, Ni ve Cr metallerinin ve ağır metallerinin de çözünürlüklerinin arttığı görülmüştür.
- Asidifikasyon işlemi ile çözünür forma geçen fosforun, çamur bünyesinde yer alan kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve demir metallerine bağlı fosfor olduğu düşünülmektedir.
- pH 2 ve pH 1 değerlerine ulaşmak için harcanan asit miktarları (2M H_2SO_4) sırasıyla 8.2 mL/L AÇEAÇ ve 23.8 mL/L AÇEAÇ olarak ölçülmüştür. pH 1 değerinde, pH 2 değerine göre yüksek oranda Ca, Fe, Mg, Al ve Zn çözünür forma geçmiştir. Hem daha düşük asit tüketimi hem de elde edilen fosfor içerikli çözeltinin metal konsantrasyonunun daha düşük olması sebebiyle pH 2 asidifikasyon için uygun değer olarak seçilmiştir.
- 2 M H_2SO_4 çözeltisi ile gerçekleştirilen asidifikasyon işlemi ile çamur bünyesindeki toplam fosforun %58.7'si çözünür forma geçirilmiştir.
- Asidifikasyon işlemi için uygun hidrolik bekletme süresinin (HBS) belirlenebilmesi için, 2M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak, pH 2'de, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakikalık hbsler ile asidifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla %46.4, %50.6, %56.8, %58.7, %58.8 ve %58.9 fosfor çözünme verimi sağlanmıştır. En uygun hbs, eldeki fosfor çözünme verimlerine göre belirlenerek 120 dak. seçilmiştir.

- Katı/sıvı oranının (K/S), fosforun çözünme verimine etkisi ise 29.92 g/L K/S'ye sahip AÇEAÇ numunesinin farklı oranlarda deiyonize su ile seyreltilmesi şeklinde çalışılmıştır. AÇEAÇ numunesine deiyonize su ekleyerek; 2.99 g/L, 5.98 g/L, 7.48 g/L, 9.97 g/L ve 14.96 g/L K/S sağlanarak, her bir K/S için 2M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak pH 2'de 120 dak. asidifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Mevcut çalışmada, K/S'nin azaltılmasının fosforun çözünme verimine önemli derecede bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.
- Asidifikasyon çalışmaları sonucunda; 2 M H₂SO₄ ile 29.92 g/L K/S'ye sahip AÇEAÇ, pH 2'de 120 dakika boyunca asidifikasyona tabi tutulmuş ve toplam fosforun %58.7'si çözeltiye alınmıştır. Asidifikasyon işlemi sonucunda 328 mg/L çözünmüş fosfor içeren AÇEAÇ, santrifüj (5000 rpm, 5 dak.) ve filtrasyon (0.45 µm) işlemlerine tabi tutularak katı partiküllerinden arındırılmış ve alkali çöktürmeye hazır hale getirilmiştir.
- Fosforun alkali çöktürme yöntemi ile geri kazanılması çalışmasında iki ayrı baz kullanılmıştır. Ca(OH)₂ ve NaOH çözeltileri ile ayrı ayrı gerçekleştirilen çöktürme işleminde hem çöktürme için uygun baz seçimi hem de uygun pH derecesini bulabilmek için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Her iki baz için de pH 6, pH 8 ve pH 10'da gerçekleştirilen alkali çöktürme işlemlerinde en yüksek fosfor çöktürme verimleri her iki baz için de pH 10'da %99.9 (Ca(OH)₂) ve %99.7 (NaOH) olarak elde edilmiştir.
- Her iki baz için de pH 8 ve pH 10'da geri kazanılan fosfor miktarlarında büyük farklılıklar olmasa da tüketilen baz miktarları arasında büyük farklılıklar görülmektedir. pH 10'da harcanan baz miktarı pH 8'de harcanan baz miktarının yaklaşık 2 katıdır. pH 10'da harcanan fazla bazın nedeni, fosfora ek olarak pH 10'da kalsiyum ve magnezyumun çökeltiye alınmasıdır.
- NaOH ve Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen çöktürme çalışması sonrasında AÇEAÇ'ta bulunan fosforun sırasıyla %60.3 ve %60.4'ünün çökelti ile birlikte geri kazanıldığı görülmüştür.
- Literatürde ve gerçek uygulamalarda fosfor genel olarak strüvit formunda geri kazanılırken, bu çalışmada ise Ca(OH)₂ ve NaOH ile alkali çöktürme uygulanarak daha düşük maliyetli bir sonuç elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan AÇEAÇ için literatürde varsayılan kimyasal tüketim oranlarına göre yapılan hesaplamalarda strüvit çöktürmesi için kazanılan kg fosfor başına 292 \$ maliyetin ortaya çıktığı hesaplanmıştır. Mevcut çalışmamızda geri kazanılan kg fosfor başına Ca(OH)₂ ile yapılan işlem için 279\$, NaOH ile yapılan işlem için 106\$ maliyet hesaplanmıştır. Mevcut çalışmada önerilen yöntem, literatürdeki strüvit formunda fosfor geri kazanımına göre daha düşük işletme maliyeti ile daha avantajlı ve uygulanabilir olarak önerilmektedir.

- Her iki baz ile pH 6, pH 8 ve pH 10'da geri kazanılan fosfor bazlı ürünler XRF analizine tabi tutularak ürün bileşimleri incelenmiştir. Elde edilen 6 farklı üründe %11.1'e varan SO_3 ve %46.2'ye varan CaO içeriklerine rastlanmıştır. SO_3 içeriğinin bir kısmı H_2SO_4 kullanımından kaynaklanırken, CaO içeriğinin de önemli bir kısmı Ca(OH)_2 kullanımından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, çöktirilerde CaCO_3 içeriğine rastlanmıştır. Çöktirim prosesindeki karıştırma işlemi esnasında, ortam havasındaki CO_2 'nin absorblanarak, yüksek pH değerinde CaCO_3 bileşiğinin oluşumuna sebep olduğu düşünülmektedir.
- Elde edilen 6 farklı üründeki fosfor (P_2O_5) içerikleri kütlece oran olarak %11.9 ile %17.8 arasında değişmektedir. CaO ve Fe_2O_3 içeriklerinin ise P_2O_5 içeriklerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle elde edilen bu ürünlerin, fosfor-potasyum (PK) ve azot-fosfor-potasyum (NPK) gibi gübrelerin üretimi için ikincil ham madde olarak kabul edilebilir olduğu belirlenmiştir.
- Buna ek olarak, elde edilen bu ürünlerin, fosfor içeriği göz önüne alındığında fosfor endüstrisinde bir ham madde sınıfı olan düşük dereceli karbonik fosfat kayaçlarına (<%15 P_2O_5) alternatif bir ürün olarak kullanılabilir durumda olduğu belirlenmiştir.
- Elde edilen 6 farklı ürün XRD analizine tabi tutularak, elde edilen fosforun mineral şekli belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda Al-P ve Fe-P bileşiklerine yalnızca pH 6'da elde edilen ürünlere rastlanmıştır. Ca-P bileşiklerinin ise tüm pH değerlerinde elde edilen ürünlerin içeriğinde bulunduğu tespit edilmiştir.
- Elde edilen ürünlere ait XRD grafikleri incelendiğinde fosfor bileşiklerinin kristal yapılarının zayıf olduğu ve amorf yapıda oldukları saptanmıştır.
- Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, asidifikasyon işlemi yerine hidrotermal yöntemlerin kullanılarak daha yüksek fosfor geri kazanım verimlerine ulaşılabileceği düşünülmektedir. Asidifikasyon yöntemi ile çamur içeriğinde demir-fosfat, alüminyum-fosfat ve kalsiyum fosfat gibi inorganik fosfor türlerinin çözeltiye alınabildiği görülmüştür. Çamur içeriğinde bulunan organik fosfor ve polifosfat türlerinin de hidrotermal yöntemlere başvurularak çözeltiye alınması ile fosfor geri kazanım veriminin artırılabilirliği düşünülmektedir.
- Asidifikasyon ve kimyasal çöktürme işlemleri dış ortama kapalı reaktörlerde gerçekleştirilerek, hava ortamındaki CO_2 'nin absorplanmasının engelleneceği ve ürün içeriğindeki CaCO_3 içeriğinin elimine edilmesi ile fosfor yüzdesi daha yüksek ve katma değerli bir ürün elde edilebileceği görülmüştür.

5.2. AÇEAÇ'tan Biyokömür Eldesi Çalışmasına Ait Sonuçlar ve Öneriler

Çalışmada materyal olarak evsel atıksu arıtma tesisinden alınan susuzlaştırılmış AÇEAÇ numunesi açık havada ve sonrasında 105°C'de kurutulmuştur. Elde edilen kuru AÇEAÇ numunesi bilyalı öğütücüde toz haline getirilmiş, eleklerden geçirilmiş ve 212µm-300µm gözenek boyutu aralığındaki çamur biyokömür eldesinde kullanılmıştır. Piroliz işleminde ham madde olarak kullanılan AÇEAÇ'a ve 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700°C sıcaklıklarındaki piroliz işlemleri (16L/sa N_{2(g)}) ile 5 farklı biyokömür elde edilmiştir. Elde edilen biyokömürler, uygulanan piroliz sıcaklıklarına göre B300, B400, B500, B600 ve B700 olarak isimlendirilmişlerdir. Gerçekleştirilen çalışmaya ait sonuçlar şu şekildedir:

- Pirolize tabi tutulan AÇEAÇ numunesine ait UKM içeriği %57.1 iken, piroliz işlemi sonucu elde edilen B300, B400, B500, B600 ve B700 biyokömürlerinin UKM içerikleri sırasıyla, %44.9, %35.1, %30.3, %23.3, %15.1 olarak ölçülmüştür. Piroliz sıcaklığı arttıkça elde edilen biyokömürlerin UKM içeriğinin azaldığı tespit edilmiştir.
- UKM içeriğinin aksine piroliz sıcaklığı yükseldikçe, UKM içeriğinin azalmasına bağlı olarak kül içeriğinin arttığı belirlenmiştir. B300, B400, B500, B600 ve B700 biyokömürlerinin kül içerikleri sırasıyla %52.8, %61.1, %65.5, %69.3 ve %84 olarak ölçülmüştür.
- B300, B400, B500, B600 ve B700 biyokömürlerinin sabit karbon içerikleri ölçülerek sırasıyla, %2.3, %3.8, %4.2, %7.5 ve %0.9 oldukları belirlenmiştir. Literatürdeki diğer çalışmalarda da paralel sonuçlara rastlanmış ve 600°C'den daha yüksek piroliz sıcaklıklarında sabit karbon içeriğinin azalmaya başladığı tespit edilmiştir.
- Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde başlangıç materyali olarak kullanılan AÇEAÇ kütlelerinden elde edilen biyokömür kütleleri belirlenerek kütlece % biyokömür elde verimleri (BEV) hesaplanmıştır. 300°C, 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C piroliz sıcaklıklarında hesaplanan BEV değerleri sırasıyla %72.6, %59.7, %55.8, %54.1 ve %47.0 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık arttıkça organik içeriğin bozunmasına dayalı olarak piroliz sıcaklığı yükseldikçe BEV değeri de düşüş göstermiştir. 600°C'ye kadar verim düşüş oranları arasındaki fark azalmıştır. Fakat 700°C'de sabit karbon içeriğinin de bozunmaya başlaması ile BEV düşüşü yükseliş göstermiştir.
- B300, B400, B500, B600 ve B700 biyokömürlerinin pH değerleri sırasıyla; 6.53, 7.11, 8.66, 10.17 ve 12.39 olarak belirlenmiştir. Yükselen sıcaklıkla birlikte, AÇEAÇ bünyesindeki organik asitlerin ve karbonatların bozunarak uzaklaşmasına bağlı olarak pH değeri de artış göstermiştir.

- Elde edilen 5 farklı biyokömüre ait 5000 ve 10000 katı büyütme oranları ile elde edilmiş taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelenerek biyokömürlerin yüzey özellikleri ile alakalı incelemeler yapılmıştır. Düşük piroliz sıcaklıklarında elde edilen biyokömür yüzeylerinin pürüzlülüğünün ve heterojen yapısının daha fazla olduğu saptanmıştır.
- 400°C sıcaklığın üzerinde elde edilen biyokömürlerde ise uçucu katı madde içeriğinin, katran ve diğer safsızlıkların yüksek sıcaklıklarda form değiştirerek veya anayapıdan ayrılarak uzaklaşması ile genel olarak gözenekliliğin daha fazla artış gösterdiği görülmüştür.
- Literatürde yapılan çalışmalarda gözeneklilik artışı ile birlikte biyokömürlerin yüzey alanlarının arttığı belirtilmektedir. Buna bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda elde edilen biyokömürlerin yüzey alanlarının daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Bu durumun da birçok adsorpsiyon işleminde biyokömürün kirletici giderim performansını doğru orantılı olarak etkilediği görülmektedir.
- Elde edilen 5 farklı biyokömürün sahip olduğu fonksiyonel gruplar ve moleküllerin belirlenmesi ve karşılaştırılabilmesi için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen spektrumlarda 1500 cm⁻¹ ve 4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki piklerde fonksiyonel gruplar incelenmiş, 400 cm⁻¹ ve 1500 cm⁻¹ dalga sayıları aralığında da biyokömürlerin benzerlikleri ve sahip oldukları molekülleri araştırılmıştır. B300 biyokömürüne ait FTIR spektrumu incelendiğinde C=C konjüge alken ve –OH fonksiyonel gruplarına rastlanmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen B400, B500, B600 ve B700 biyokömürlerinde konjüge alken fonksiyonel grubuna rastlanmamıştır. Yükselen piroliz sıcaklığı ile transformasyona uğrayan organik gruplar nedeniyle biyokömürdeki karbon içeriği azalmıştır ve C=C fonksiyonel grubu ortadan kalkmıştır.
- 400 cm⁻¹ ve 1500 cm⁻¹ dalga sayıları aralığında bulunan parmak izi bölgesindeki piklerin ise tüm biyokömürlerde aynı olduğu saptanmıştır. Bu aralıkta biyokömürlerde alken grubunu işaret eden C=C bükülmesi ve sülfat molekülüne ait piklere rastlanmıştır. Bu durum, biyokömürlerin anayapılarının benzer olduğunun ve sıcaklıkla değişmediğinin bir göstergesidir.
- B300, B400, B500, B600 ve B700 biyokömürlerinin tamamında zayıf pike sahip –OH fonksiyonel gruplarına rastlanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde bu çalışmada elde edilen –OH fonksiyonel grubuna sahip biyokömürlerin; fosfat gibi negatif iyonların, atıksulardaki Remazol Brilliant Blue R ve metilen mavisi boyar maddesinin ve ağır metallerin adsorpsiyonunda etkili oldukları görülmüştür.
- Elde edilen biyokömürler, fosfat gibi bitkiye yararlı bileşiklerin topraktaki kaybının azaltılmasında ve ağır metallerin adsorpsiyonunu sağlayarak bitkilerde birikimini engellemesi açısından tarımsal uygulamalarda kullanılması uygun ürünler olarak karşımıza çıkmaktadır.

- Atıksularda renk parametresine neden olan boyar maddelerin ve sulardaki ağır metallerin de bu biyokömürler ile giderilebileceği ortaya çıktığından elde edilen bu ürünler atıksu arıtma endüstrisinde de kullanılabilir malzemeler olarak değerlendirilebileceklerdir.
- Elde edilen biyokömürler, ham maddelerinin atık çamur olması ve bu çamurların sürekli oluşması nedeniyle ticari rakiplerine göre düşük maliyetli ürünler olarak avantaj sağlamaktadır.
- Bu çalışmada elde edilen biyokömürlere aktivasyon işlemi ve kimyasal birtakım işlemler uygulanarak ve hem yüzeysel fonksiyonel gruplarının çeşitlendirilmesi hem de yüzey özelliklerinin (yüzey alanı ve pürüzlülük) iyileştirilmesi sağlanabilir. Böylelikle, aktive edilmiş biyokömürlerin kullanım alanları genişleyebilir ve adsorpsiyon kabiliyetleri artırılabilir.
- Elde edilen biyokömürler ile piyasada ticari olarak sunulan biyokömürler benzer uygulamalarda kullanılarak performans karşılaştırması yapılabilir ve elde edilen biyokömürlerin ticari fizibilitesi elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- Acelas, N. Y., López, D. P., Brilman, D. W., Kersten, S. R. ve Kootstra, A. M. J. (2014) “Supercritical water gasification of sewage sludge: gas production and phosphorus recovery”, *Bioresource technology*, 174, 167-175.
- Achkir, A., Aouragh, A., El Mahi, M., Labjar, N., Bouch, M. E., Ouahidi, M. L., Badza, T., Farhane, H. ve Moussaoui, T. E. (2023) “Implication of sewage sludge increased application rates on soil fertility and heavy metals contamination risk”, *Emerging Contaminants*, 9(1), 100200.
- Adam, C., Peplinski, B., Michaelis, M., Kley, G. ve Simon, F.-G. (2009) “Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery”, *Waste Management*, 29(3), 1122-1128.
- Adana Su ve Kanalizasyon İdaresi (tarih yok) *ADANA ASKİ*. <https://www.adana-aski.gov.tr/web/atiksu.aspx> (Erişim: 17 Ağustos 2023).
- Agabo-García, C., Pérez, M., Rodríguez-Morgado, B., Parrado, J. ve Solera, R. (2019) “Biomethane production improvement by enzymatic pre-treatments and enhancers of sewage sludge anaerobic digestion”, *Fuel*, 255, 115713.
- Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D. ve Diamadopoulos, E. (2013) “Biochar production by sewage sludge pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72-78.
- Aljerf, L. (2018) “High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: kinetics and equilibrium study”, *Journal of Environmental Management*, 225, 120-132.
- Almahbashi, N., Kutty, S., Ayoub, M., Noor, A., Salihi, I., Al-Nini, A., Jagaba, A., Aldhawi, B. ve Ghaleb, A. (2021) “Optimization of preparation conditions of sewage sludge based activated carbon”, *Ain Shams Engineering Journal*, 12(2), 1175-1182.
- Al-Mahbashi, N. M. Y., Kutty, S. R. M., Bilad, M. R., Huda, N., Kobun, R., Noor, A., Jagaba, A. H., Al-Nini, A., Ghaleb, A. A. S. ve Al-dhawi, B. N. S. (2022) “Bench-scale fixed-bed column study for the removal of dye-contaminated effluent using sewage-sludge-based biochar”, *Sustainability*, 14(11), 6484.
- Anjum, M., Al-Makishah, N. H. ve Barakat, M. A. (2016) “Wastewater sludge stabilization using pre-treatment methods”, *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 615-632.
- Antakyali, D., Meyer, C., Preyl, V., Maier, W. ve Steinmetz, H. (2013) “Large-scale application of nutrient recovery from digested sludge as struvite”, *Water Practice and Technology*, 8(2), 256-262.
- Antal, M. J. ve Grønli, M. (2003) “The art, science, and technology of charcoal production”, *Industrial & engineering chemistry research*, 42(8), 1619-1640.
- Arslan-Alaton, I., Iskender, G., Tanik, A., Gurel, M., Ovez, S. ve Orhon, D. (2009) “Current situation of urban wastewater treatment plants in megacity Istanbul”, *Desalination*, 246(1-3), 409-416.

- Atienza-Martínez, M., Gea, G., Arauzo, J., Kersten, S. R. ve Kootstra, A. M. J. (2014) "Phosphorus recovery from sewage sludge char ash", *Biomass and bioenergy*, 65, 42-50.
- Biswas, B. K., Inoue, K., Harada, H., Ohto, K. ve Kawakita, H. (2009) "Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel", *Journal of Environmental Sciences*, 21(12), 1753-1760.
- Blöcher, C., Niewersch, C. ve Melin, T. (2012) "Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration", *Water Research*, 46(6), 2009-2019.
- Borggaard, O. K., Holm, P. E. ve Strobel, B. W. (2019) "Potential of dissolved organic matter (DOM) to extract As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from polluted soils: a review", *Geoderma*, 343, 235-246.
- Bustos-Terrones, Y. A., Estrada-Vázquez, R., Ramírez-Pereda, B., Bustos-Terrones, V. ve Rangel-Peraza, J. G. (2020) "Kinetics of a fixed bed reactor with immobilized microorganisms for the removal of organic matter and phosphorous", *Water Environment Research*, 92(11), 1956-1965.
- Buyukkamaci, N. (2004) "Biological sludge conditioning by Fenton's reagent", *Process Biochemistry*, 39(11), 1503-1506.
- Chen, G., Lock Yue, P. ve Mujumdar, A. S. (2002) "Sludge dewatering and drying", *Drying Technology*, 20(4-5), 883-916.
- Chen, Q., Liu, H., Ko, J., Wu, H. ve Xu, Q. (2019) "Structure characteristics of bio-char generated from co-pyrolysis of wooden waste and wet municipal sewage sludge", *Fuel Processing Technology*, 183, 48-54.
- Choi, Y.-K., Choi, T.-R., Gurav, R., Bhatia, S. K., Park, Y.-L., Kim, H. J., Kan, E. ve Yang, Y.-H. (2020) "Adsorption behavior of tetracycline onto *Spirulina* sp.(microalgae)-derived biochars produced at different temperatures", *Science of the Total Environment*, 710, 136282.
- Christensen, M. L., Keiding, K., Nielsen, P. H. ve Jørgensen, M. K. (2015) "Dewatering in biological wastewater treatment: a review", *Water research*, 82, 14-24.
- Christodoulou, A. ve Stamatelatou, K. (2016) "Overview of legislation on sewage sludge management in developed countries worldwide", *Water Science and Technology*, 73(3), 453-462.
- Cichy, B., Kuźdżał, E. ve Krztoń, H. (2019) "Phosphorus recovery from acidic wastewater by hydroxyapatite precipitation", *Journal of environmental management*, 232, 421-427.
- Cieślik, B. ve Konieczka, P. (2017) "A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of 'no solid waste generation' and analytical methods", *Journal of Cleaner Production*, 142, 1728-1740.
- Cieślik, B. M., Namieśnik, J. ve Konieczka, P. (2015) "Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods", *Journal of Cleaner Production*, 90, 1-15.

- Corbitt, R. A. (1999) *Standard Handbook of Environmental Engineering*. Washington.
- Cordell, D., Drangert, J.-O. ve White, S. (2009) “The story of phosphorus: global food security and food for thought”, *Global environmental change*, 19(2), 292-305.
- Crutchik, D., Rodrigues, S., Ruddle, D. ve Garrido, J. M. (2018) “Evaluation of a low-cost magnesium product for phosphorus recovery by struvite crystallization: Evaluation of a low-cost magnesium product for phosphorus recovery by struvite crystallization”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(4), 1012-1021.
- Dai, Q., Liu, Q., Zhang, X., Cao, L., Hu, B., Shao, J., Ding, F., Guo, X. ve Gao, B. (2022) “Synergetic effect of co-pyrolysis of sewage sludge and lignin on biochar production and adsorption of methylene blue”, *Fuel*, 324, 124587.
- Darvodelsky, P. ve Snapshot, B. (tarih yok) “Pollution Solutions and Designs Pty Ltd Prepared for the Department of Sustainability”, *Environment, Water, Population and Communities, Australia*.
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K. ve Meesschaert, B. (2015) “Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 336-384.
- Devi, P. ve Saroha, A. K. (2017) “Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: a review”, *Science of the Total Environment*, 578, 16-33.
- Di Capua, F., Spasiano, D., Giordano, A., Adani, F., Fratino, U., Pirozzi, F. ve Esposito, G. (2020) “High-solid anaerobic digestion of sewage sludge: Challenges and opportunities”, *Applied Energy*, 278, 115608.
- Di Costanzo, N., Cesaro, A., Di Capua, F. ve Esposito, G. (2021) “Exploiting the Nutrient Potential of Anaerobically Digested Sewage Sludge: A Review”, *Energies*, 14(23), 8149.
- Dichtl, N., Rogge, S. ve Bauerfeld, K. (2007) “Novel strategies in sewage sludge treatment”, *CLEAN–Soil, Air, Water*, 35(5), 473-479.
- Donatello, S., Tong, D. ve Cheeseman, C. R. (2010) “Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA)”, *Waste Management*, 30(8-9), 1634-1642.
- Driver, J., Lijmbach, D. ve Steen, I. (1999) “Why recover phosphorus for recycling, and how?”, *Environmental technology*, 20(7), 651-662.
- Drizo, A. (2019) *Phosphorus Pollution Control: Policies and Strategies*.
- Eckenfelder, W. W. ve Santhanam, C. J. (1981) *Sludge treatment*.
- Eid, E. M., Alamri, S. A., Shaltout, K. H., Galal, T. M., Ahmed, M. T., Brima, E. I. ve Sewelam, N. (2020) “A sustainable food security approach: controlled land application of sewage sludge recirculates nutrients to agricultural soils and enhances crop productivity”, *Food and Energy Security*, 9(2), e197.

- Everett, J. G. (1974) "The effect of pH on the heat treatment of sewage sludges", *Water Research*, 8(11), 899-906.
- Faisst, W. K. (1980) "Characterization of particles in digested sewage sludge".
- Fan, J., Li, Yan, Yu, H., Li, Yuxuan, Yuan, Q., Xiao, H., Li, F. ve Pan, B. (2020) "Using sewage sludge with high ash content for biochar production and Cu(II) sorption", *Science of The Total Environment*, 713, 136663.
- Fan, S., Tang, Jie, Wang, Y., Li, H., Zhang, H., Tang, Jun, Wang, Z. ve Li, X. (2016) "Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism", *Journal of Molecular Liquids*, 220, 432-441.
- Fang, L., Li, J., Donatello, S., Cheeseman, C. R., Wang, Q., Poon, C. S. ve Tsang, D. C. W. (2018) "Recovery of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by combined two-step extraction and selective precipitation", *Chemical Engineering Journal*, 348, 74-83.
- Franca, A. S., Oliveira, L. S., Nunes, A. A. ve Alves, C. C. (2010) "Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents", *Bioresource Technology*, 101(3), 1068-1074.
- Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Soler, A., Aguilar, M. I., Ortuño, J. F. ve Meseguer, V. F. (2004) "Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges", *Chemosphere*, 54(8), 1039-1047.
- Fuertes, A., Arbustain, M. C., Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., Fiol, S., López, R., Smernik, R., Aitkenhead, W., Arce, F. ve Macías, F. (2010) "Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover", *Soil Research*, 48(7), 618-626.
- Fytili, D. ve Zabaniotou, A. (2008) "Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review", *Renewable and sustainable energy reviews*, 12(1), 116-140.
- Gao, N., Kamran, K., Quan, C. ve Williams, P. T. (2020) "Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review", *Progress in Energy and Combustion Science*, 79, 100843.
- Gascó, G., Paz-Ferreiro, J., Álvarez, M. L., Saa, A. ve Méndez, A. (2018) "Biochars and hydrochars prepared by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of pig manure", *Waste management*, 79, 395-403.
- Georgin, J., Franco, D. S., Grassi, P., Tonato, D., Piccilli, D. G., Meili, L. ve Dotto, G. L. (2019) "Potential of Cedrella fissilis bark as an adsorbent for the removal of red 97 dye from aqueous effluents", *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 19207-19219.
- Ghaleb, A. A. S., Kutty, S. R. M., Salih, G. H. A., Jagaba, A. H., Noor, A., Kumar, V., Almahbashi, N. M. Y., Saeed, A. A. H. ve Saleh Al-dhawi, B. N. (2021) "Sugarcane bagasse as a co-substrate with oil-refinery biological sludge for biogas production using batch mesophilic anaerobic co-digestion technology: Effect of carbon/nitrogen ratio", *Water*, 13(5), 590.

- Girovich, M. J. (1996) *Biosolids treatment and management: Processes for beneficial use*.
- Gopinath, A., Divyapriya, G., Srivastava, V., Laiju, A., Nidheesh, P. ve Kumar, M. S. (2021) "Conversion of sewage sludge into biochar: A potential resource in water and wastewater treatment", *Environmental Research*, 194, 110656.
- Gorazda, K., Tarko, B., Werle, S. ve Wzorek, Z. (2018) "Sewage sludge as a fuel and raw material for phosphorus recovery: Combined process of gasification and P extraction", *Waste Management*, 73, 404-415.
- Gorazda, K., Tarko, B., Wzorek, Z., Kominko, H., Nowak, A. K., Kulczycka, J., Henclik, A. ve Smol, M. (2017) "Corrigendum to" Fertilisers Production From Ashes After Sewage Sludge Combustion-Strategy Towards Sustainable Development"[Environ. Res. 154 (2017) 171-180]", *Environmental research*, 158, 815.
- Guedes, P., Couto, N., Ottosen, L. M. ve Ribeiro, A. B. (2014) "Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process", *Waste Management*, 34(5), 886-892.
- Guedes, P., Mateus, E. P., Almeida, J., Ferreira, A. R., Couto, N. ve Ribeiro, A. B. (2016) "Electrodialytic treatment of sewage sludge: Current intensity influence on phosphorus recovery and organic contaminants removal", *Chemical Engineering Journal*, 306, 1058-1066.
- Güney, K., Weideler, A. ve Krampe, J. (2008) "Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation", *Water research*, 42(18), 4692-4698.
- Havukainen, J., Nguyen, M. T., Hermann, L., Horttanainen, M., Mikkilä, M., Deviatkin, I. ve Linnanen, L. (2016) "Potential of phosphorus recovery from sewage sludge and manure ash by thermochemical treatment", *Waste Management*, 49, 221-229.
- Hejazifar, M., Azizian, S., Sarikhani, H., Li, Q. ve Zhao, D. (2011) "Microwave assisted preparation of efficient activated carbon from grapevine rhytidome for the removal of methyl violet from aqueous solution", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1), 258-266.
- Hermassi, M., Valderrama, C., Dosta, J., Cortina, J. L. ve Batis, N. H. (2015) "Evaluation of hydroxyapatite crystallization in a batch reactor for the valorization of alkaline phosphate concentrates from wastewater treatment plants using calcium chloride", *Chemical Engineering Journal*, 267, 142-152.
- Hii, K., Baroutian, S., Parthasarathy, R., Gapes, D. J. ve Eshtiaghi, N. (2014) "A review of wet air oxidation and thermal hydrolysis technologies in sludge treatment", *Bioresource technology*, 155, 289-299.
- Ho, S.-H., Yang, Z., Nagarajan, D., Chang, J.-S. ve Ren, N. (2017) "High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge", *Bioresource technology*, 246, 142-149.

- Hong, Jinglan, Hong, Jingmin, Otaki, M. ve Jolliet, O. (2009) "Environmental and economic life cycle assessment for sewage sludge treatment processes in Japan", *Waste Management*, 29(2), 696-703.
- Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K. Y., Ziolkowski, A. ve Nelson, P. F. (2011) "Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar", *Journal of environmental management*, 92(1), 223-228.
- Huang, H., Liu, J. ve Ding, L. (2015) "Recovery of phosphate and ammonia nitrogen from the anaerobic digestion supernatant of activated sludge by chemical precipitation", *Journal of Cleaner Production*, 102, 437-446.
- Idris, A., Yen, O. B., Hamid, M. H. A. ve Baki, A. M. (2002) "Drying kinetics and stabilization of sewage sludge in lagoon in hot climate", *Water Science and Technology*, 46(9), 279-286.
- Jin, J., Wang, M., Cao, Y., Wu, S., Liang, P., Li, Y., Zhang, Jianyun, Zhang, Jin, Wong, M. H., Shan, S. ve Christie, P. (2017) "Cumulative effects of bamboo sawdust addition on pyrolysis of sewage sludge: Biochar properties and environmental risk from metals", *Bioresource Technology*, 228, 218-226.
- Kacprzak, M., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelak, A., Grosser, A., Worwag, M., Rorat, A., Brattebo, H., Almås, Å. ve Singh, B. R. (2017) "Sewage sludge disposal strategies for sustainable development", *Environmental research*, 156, 39-46.
- Kapshe, M., Kuriakose, P. N., Srivastava, G. ve Surjan, A. (2013) "Analysing the co-benefits: case of municipal sewage management at Surat, India", *Journal of Cleaner Production*, 58, 51-60.
- Katz, W. J. ve Geinopolos, A. (1967) "Sludge Thickening by Dissolved-Air Flotation", *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 39(6), 946-957.
- Khanal, S. K., Grewell, D., Sung, S. ve Van Leeuwen, J. (2007) "Ultrasound applications in wastewater sludge pretreatment: a review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(4), 277-313.
- Kim, Y. ve Parker, W. (2008) "A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil", *Bioresource technology*, 99(5), 1409-1416.
- Law, K. P. ve Pagilla, K. R. (2018) "Phosphorus Recovery by Methods Beyond Struvite Precipitation", *Water Environment Research*, 90(9), 840-850.
- Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P. ve Parsons, S. A. (2009) "Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6), 433-477.
- Lee, C.-G., Alvarez, P. J. J., Kim, H.-G., Jeong, S., Lee, S., Lee, K. B., Lee, S.-H. ve Choi, J.-W. (2018) "Phosphorous recovery from sewage sludge using calcium silicate hydrates", *Chemosphere*, 193, 1087-1093.

- Li, D., Wang, X., Chi, L. ve Wang, J. (2019) "The design and operation of subsurface wastewater infiltration systems for domestic wastewater", *Water Environment Research*, 91(9), 843-854.
- Li, H., Jin, Y. ve Nie, Y. (2009) "Application of alkaline treatment for sludge decrement and humic acid recovery", *Bioresource Technology*, 100(24), 6278-6283.
- Li, J., Li, B., Huang, H., Zhao, N., Zhang, M. ve Cao, L. (2020) "Investigation into lanthanum-coated biochar obtained from urban dewatered sewage sludge for enhanced phosphate adsorption", *Science of the Total Environment*, 714, 136839.
- Li, L., Pang, H., He, J. ve Zhang, J. (2019) "Characterization of phosphorus species distribution in waste activated sludge after anaerobic digestion and chemical precipitation with Fe^{3+} and Mg^{2+} ", *Chemical Engineering Journal*, 373, 1279-1285.
- Liang, J., Ye, J., Shi, C., Zhang, P., Guo, J., Zubair, M., Chang, J. ve Zhang, L. (2022) "Pyrolysis temperature regulates sludge-derived biochar production, phosphate adsorption and phosphate retention in soil", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107744.
- Liao, B., Allen, D., Leppard, G., Droppo, I. ve Liss, S. (2002) "Interparticle interactions affecting the stability of sludge flocs", *Journal of colloid and interface science*, 249(2), 372-380.
- Liew, C.-S., Kiatkittipong, W., Lim, J.-W., Lam, M.-K., Ho, Y.-C., Ho, C.-D., Ntwampe, S. K. O., Mohamad, M. ve Usman, A. (2021) "Stabilization of heavy metals loaded sewage sludge: Reviewing conventional to state-of-the-art thermal treatments in achieving energy sustainability", *Chemosphere*, 277, 130310.
- Little, D. A., Reneau, R. B. ve Martens, D. C. (1991) "Lime-stabilized and chemically-fixed sewage sludges as lime amendments", *Bioresource Technology*, 37(1), 93-102.
- Liu, Y., Kumar, S., Kwag, J. ve Ra, C. (2013) "Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(2), 181-189.
- Lu, H., Zhang, W., Wang, S., Zhuang, L., Yang, Y. ve Qiu, R. (2013) "Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 137-143.
- de Luna, M. D. G., Sioson, A. S., Choi, A. E. S., Abarca, R. R. M., Huang, Y.-H. ve Lu, M.-C. (2020) "Operating pH influences homogeneous calcium carbonate granulation in the frame of CO_2 capture", *Journal of Cleaner Production*, 272, 122325.
- Lü, F., Wang, J., Shao, L. ve He, P. (2016) "Enzyme disintegration with spatial resolution reveals different distributions of sludge extracellular polymer substances", *Biotechnology for biofuels*, 9(1), 1-14.
- Lyu, H., Gong, Y., Gurav, R. ve Tang, J. (2016) "Potential application of biochar for bioremediation of contaminated systems", *Biochar Application*, 221-246.

- MacConnell, G. S., Harrison, D. S., Kirby, K. W., Lee, H. ve Mousavipour, F. (1991) "Centrifuges vs. dissolved-air flotation", *Water environment & technology*, 3(2), 60-65.
- Marais, G. ve Ekama, G. (1976) "The activated sludge process part I-steady state behaviour", *Water Sa*, 2(4), 163-200.
- Mašek, O., Brownsort, P., Cross, A. ve Sohi, S. (2013) "Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar", *Fuel*, 103, 151-155.
- Mateo-Sagasta, J., Raschid-Sally, L. ve Thebo, A. (2015) "Global Wastewater and Sludge Production, Treatment and Use", Drechsel, P., Qadir, M., ve Wichelns, D. (eds) *Wastewater*. Dordrecht, 15-38.
- Mehta, C. M., Khunjar, W. O., Nguyen, V., Tait, S. ve Batstone, D. J. (2015) "Technologies to recover nutrients from waste streams: a critical review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 385-427.
- Miner, G. (2006) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition*, American Water Works Association. Journal. Denver, United States, 130.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S. ve Pittman Jr, C. U. (2014) "Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review", *Bioresource technology*, 160, 191-202.
- Monea, M. C., Löhr, D. K., Meyer, C., Preyl, V., Xiao, J., Steinmetz, H., Schönberger, H. ve Drenkova-Tuhtan, A. (2020) "Comparing the leaching behavior of phosphorus, aluminum and iron from post-precipitated tertiary sludge and anaerobically digested sewage sludge aiming at phosphorus recovery", *Journal of Cleaner Production*, 247, 119129.
- Monsalvo, V. M., Mohedano, A. F. ve Rodriguez, J. J. (2012) "Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents", *Chemical Engineering Research and Design*, 90(11), 1807-1814.
- Munir, M. T., Li, B., Mardon, I., Young, B. R. ve Baroutian, S. (2019) "Integrating wet oxidation and struvite precipitation for sewage sludge treatment and phosphorus recovery", *Journal of Cleaner Production*, 232, 1043-1052.
- Nafez, A. H., Nikaeen, M., Kadkhodaie, S., Hatamzadeh, M. ve Moghim, S. (2015) "Sewage sludge composting: quality assessment for agricultural application", *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 1-9.
- Nations, U. (2013) *World Population Prospects: 2012 Revision*.
- Nguyen, V. K., Chaudhary, D. K., Dahal, R. H., Trinh, N. H., Kim, J., Chang, S. W., Hong, Y., La, D. D., Nguyen, X. C. ve Ngo, H. H. (2021) "Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge", *Fuel*, 285, 119105.
- Ni, B.-J., Huang, Q.-S., Wang, C., Ni, T.-Y., Sun, J. ve Wei, W. (2019) "Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge", *Chemosphere*, 219, 351-357.

- Nordell, E., Moestedt, J., Österman, J., Shakeri Yekta, S., Björn, A., Sun, L. ve Schnürer, A. (2021) "Post-treatment of dewatered digested sewage sludge by thermophilic high-solid digestion for pasteurization with positive energy output", *Waste Management*, 119, 11-21.
- Nouha, K., Kumar, R. S., Balasubramanian, S. ve Tyagi, R. D. (2018) "Critical review of EPS production, synthesis and composition for sludge flocculation", *Journal of environmental sciences*, 66, 225-245.
- Ogada, T. ve Werther, J. (1999) "Sewage sludge combustion", *Prog. Energy Combust. Sci*, 25, 55-116.
- Oleszkiewicz, J. A. ve Mavinic, D. S. (2001) "Wastewater biosolids: an overview of processing, treatment, and management", *Canadian Journal of Civil Engineering*, 28(S1), 102-114.
- Pajootan, E., Arami, M. ve Mahmoodi, N. M. (2012) "Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(2), 282-290.
- Pan, X., Gu, Z., Chen, W. ve Li, Q. (2021) "Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: A review", *Science of the Total Environment*, 754, 142104.
- Pan, Y., Zhi, Z., Zhen, G., Lu, X., Bakonyi, P., Li, Y.-Y., Zhao, Y. ve Banu, J. R. (2019) "Synergistic effect and biodegradation kinetics of sewage sludge and food waste mesophilic anaerobic co-digestion and the underlying stimulation mechanisms", *Fuel*, 253, 40-49.
- Panepinto, D., Fiore, S., Genon, G. ve Acri, M. (2016) "Thermal valorization of sewer sludge: Perspectives for large wastewater treatment plants", *Journal of Cleaner Production*, 137, 1323-1329.
- Pettersson, A., Åmand, L.-E. ve Steenari, B.-M. (2008) "Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood—Part I: Recovery of phosphorus", *Biomass and Bioenergy*, 32(3), 224-235.
- Pöschl, M., Ward, S. ve Owende, P. (2010) "Evaluation of energy efficiency of various biogas production and utilization pathways", *Applied energy*, 87(11), 3305-3321.
- Pradhan, S. K., Heinonen-Tanski, H., Veijalainen, A.-M., Peräniemi, S. ve Torvinen, E. (2021) "Phosphorus recovery from sewage sludge using acidithiobacilli", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(13), 7135.
- Prasad, M., Saxena, S., Amritphale, S. S. ve Chandra, N. (2000) "Kinetics and Isotherms for Aqueous Lead Adsorption by Natural Minerals", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(8), 3034-3037.
- Quist-Jensen, C. A., Wybrandt, L., Løkkegaard, H., Antonsen, S. B., Jensen, H. C., Nielsen, A. H. ve Christensen, M. L. (2018) "Acidification and recovery of phosphorus from digested and non-digested sludge", *Water research*, 146, 307-317.

- Raj, A., Yadav, A., Rawat, A. P., Singh, A. K., Kumar, S., Pandey, A. K., Sirohi, R. ve Pandey, A. (2021) "Kinetic and thermodynamic investigations of sewage sludge biochar in removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solution and evaluation of residual dyes cytotoxicity", *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101556.
- Rangabhashiyam, S., dos Santos Lins, P. V., de Magalhães Oliveira, L. M., Sepulveda, P., Ighalo, J. O., Rajapaksha, A. U. ve Meili, L. (2022) "Sewage sludge-derived biochar for the adsorptive removal of wastewater pollutants: A critical review", *Environmental Pollution*, 293, 118581.
- Rawat, A. P., Kumar, V. ve Singh, D. P. (2020) "A combined effect of adsorption and reduction potential of biochar derived from Mentha plant waste on removal of methylene blue dye from aqueous solution", *Separation Science and Technology*, 55(5), 907-921.
- Regkouzas, P. ve Diamadopoulos, E. (2019) "Adsorption of selected organic micro-pollutants on sewage sludge biochar", *Chemosphere*, 224, 840-851.
- Rouse, J. D. (2013) "Sustainability of wastewater treatment and excess sludge handling practices in the federated states of Micronesia", *Sustainability*, 5(10), 4183-4194.
- Sano, A., Kanomata, M., Inoue, H., Sugiura, N., Xu, K.-Q. ve Inamori, Y. (2012) "Extraction of raw sewage sludge containing iron phosphate for phosphorus recovery", *Chemosphere*, 89(10), 1243-1247.
- Schütte, T., Niewersch, C., Wintgens, T. ve Yüce, S. (2015) "Phosphorus recovery from sewage sludge by nanofiltration in diafiltration mode", *Journal of Membrane Science*, 480, 74-82.
- Semerci, N., Ahadi, S. ve Coşgun, S. (2021) "Comparison of dried sludge and sludge ash for phosphorus recovery with acidic and alkaline leaching", *Water and Environment Journal*, 35(1), 359-370.
- Shammas, N. K. ve Wang, L. K. (2007) "Aerobic Digestion", Wang, L. K., Shammas, N. K., ve Hung, Y.-T. (eds) *Biosolids Treatment Processes*. Totowa, NJ (Handbook of Environmental Engineering), 177-205.
- Sharma, M., Singh, J., Baskar, C. ve Kumar, A. (2018) "A comprehensive review on biochar formation and its utilization for wastewater treatment", *Pollut. Res*, 37, S1-S18.
- Sheha, D., Khalaf, H. ve Daghestani, N. (2013) "Experimental Design Methodology for the Preparation of Activated Carbon from Sewage Sludge by Chemical Activation Process", *Arabian Journal for Science and Engineering*, 38(11), 2941-2951.
- Shi, S., Xu, G., Yu, H. ve Zhang, Z. (2018) "Strategies of valorization of sludge from wastewater treatment", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(4), 936-944.
- Shi, Y., Luo, G., Rao, Y., Chen, H. ve Zhang, S. (2019) "Hydrothermal conversion of dewatered sewage sludge: Focusing on the transformation mechanism and recovery of phosphorus", *Chemosphere*, 228, 619-628.
- Shiba, N. C. ve Ntuli, F. (2017) "Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge", *Waste Management*, 60, 191-200.

- Singh, S., Prajapati, A. K., Chakraborty, J. P. ve Mondal, M. K. (2023) “Adsorption potential of biochar obtained from pyrolysis of raw and torrefied *Acacia nilotica* towards removal of methylene blue dye from synthetic wastewater”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(7), 6083-6104.
- Sólyom, K., Mato, R. B., Pérez-Elvira, S. I. ve Cocero, M. J. (2011) “The influence of the energy absorbed from microwave pretreatment on biogas production from secondary wastewater sludge”, *Bioresource Technology*, 102(23), 10849-10854.
- Song, Y., Weidler, P. G., Berg, U., Nüesch, R. ve Donnert, D. (2006) “Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery”, *Chemosphere*, 63(2), 236-243.
- Speece, R. ve McCarthy, P. (1964) “Nutrient requirements and biological solid accumulation in anaerobic digestion In: International Conference on Water Pollution Research”.
- Spinosa, L. (2015) “Wastewater sludge: a global overview of the current status and future prospects. Water Intell”, *Online*, 6, 9781780402154-9781780402154.
- Stark, K., Plaza, E. ve Hultman, B. (2006) “Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base”, *Chemosphere*, 62(5), 827-832.
- Stella Mary, G., Sugumaran, P., Niveditha, S., Ramalakshmi, B., Ravichandran, P. ve Seshadri, S. (2016) “Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes”, *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 5, 43-53.
- Strong, P., McDonald, B. ve Gapes, D. (2011) “Combined thermochemical and fermentative destruction of municipal biosolids: A comparison between thermal hydrolysis and wet oxidative pre-treatment”, *Bioresource technology*, 102(9), 5520-5527.
- Sun, J., Zhang, X., Miao, X. ve Zhou, J. (2012) “Preparation and characteristics of bioflocculants from excess biological sludge”, *Bioresource technology*, 126, 362-366.
- Tanaka, Y. (2002) “A dual purpose packed-bed reactor for biogas scrubbing and methane-dependent water quality improvement applying to a wastewater treatment system consisting of UASB reactor and trickling filter”, *Bioresource technology*, 84(1), 21-28.
- Tang, B. ve Zhang, Z. (2014) “Essence of disposing the excess sludge and optimizing the operation of wastewater treatment: Rheological behavior and microbial ecosystem”, *Chemosphere*, 105, 1-13.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D. ve Metcalf & Eddy (eds) (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse*. Boston (McGraw-Hill series in civil and environmental engineering).
- Tian, Y., Zuo, W., Ren, Z. ve Chen, D. (2011) “Estimation of a novel method to produce bio-oil from sewage sludge by microwave pyrolysis with the consideration of efficiency and safety”, *Bioresource technology*, 102(2), 2053-2061.

- Tripathi, M., Sahu, J. N. ve Ganesan, P. (2016) "Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review", *Renewable and sustainable energy reviews*, 55, 467-481.
- Tsang, K. ve Vesilind, P. (1990) "Moisture distribution in sludges", *Water Science and Technology*, 22(12), 135-142.
- Tunçal, T. (2011) "Improving Thermal Dewatering Characteristics of Mechanically Dewatered Sludge: Response Surface Analysis of Combined Lime-Heat Treatment", *Water Environment Research*, 83(5), 405-410.
- Tyagi, V. K. ve Lo, S.-L. (2012) "Enhancement in mesophilic aerobic digestion of waste activated sludge by chemically assisted thermal pretreatment method", *Bioresource technology*, 119, 105-113.
- Uysal, A., Yilmazel, Y. D. ve Demirel, G. N. (2011) "Anaerobik olarak çürütülmüş arıtma çamurlarından strüvit çöktürmesiyle nütrient geri kazanımı", *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 21(1), 25-32.
- Van Haandel, A. C. ve Lettinga, G. (1994) "Anaerobic sewage treatment", *A practical guide for regions with a hot climate. John Wiley and sons. Gran Bretaña*.
- Vaneeckhaute, C., Lebuf, V., Michels, E., Belia, E., Vanrolleghem, P. A., Tack, F. M. ve Meers, E. (2017) "Nutrient recovery from digestate: systematic technology review and product classification", *Waste and Biomass Valorization*, 8(1), 21-40.
- Vanotti, M. ve Szogi, A. (2009) "Technology for recovery of phosphorus from animal wastewater through calcium phosphate precipitation".
- Vardanyan, A., Kafa, N., Konstantinidis, V., Shin, S. G. ve Vyrides, I. (2018) "Phosphorus dissolution from dewatered anaerobic sludge: Effect of pHs, microorganisms, and sequential extraction", *Bioresource technology*, 249, 464-472.
- Varjani, S., Kumar, G. ve Rene, E. R. (2019) "Developments in biochar application for pesticide remediation: current knowledge and future research directions", *Journal of environmental management*, 232, 505-513.
- Velli, P., Manolikaki, I. ve Diamadopoulos, E. (2021) "Effect of biochar produced from sewage sludge on tomato (*Solanum lycopersicum* L.) growth, soil chemical properties and heavy metal concentrations", *Journal of Environmental Management*, 297, 113325.
- Wang, L. ve Li, A. (2015) "Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: the dewatering performance and the characteristics of products", *Water Research*, 68, 291-303.
- Wang, L., Zhang, L. ve Li, A. (2014) "Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: influence of operating conditions and the process energetics", *Water research*, 65, 85-97.

- Wang, R., Liang, R., Dai, T., Chen, J., Shuai, X. ve Liu, C. (2019) "Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: A review", *Trends in Food Science & Technology*, 91, 319-329.
- Wang, S., Jin, X., Zhao, H. ve Wu, F. (2006) "Phosphorus fractions and its release in the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River area in China", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 273(1), 109-116.
- Wang, W., Luo, Y. ve Qiao, W. (2010) "Possible solutions for sludge dewatering in China", *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 4(1), 102-107.
- Wu, B., Dai, X. ve Chai, X. (2020) "Critical review on dewatering of sewage sludge: Influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge re-utilizations", *Water research*, 180, 115912.
- Wurz, A., Kuchta, K. ve Onay, T. T. (2011) "Review on municipal sewage sludge management in Turkey and Europe", *International Journal of Global Warming*, 3(1/2), 116.
- Xiang, L., Chan, L. ve Wong, J. (2000) "Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria", *Chemosphere*, 41(1-2), 283-287.
- Xiao, T., Zhang, L., Chen, S., Dai, X. ve Dong, B. (2022) "A novel application of dissolved ozone flotation on sewage sludge thickening: Performance and mechanism investigation", *Science of The Total Environment*, 842, 156874.
- Xu, G., Yang, X. ve Spinoso, L. (2015) "Development of sludge-based adsorbents: preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment", *Journal of environmental management*, 151, 221-232.
- Xu, Y., Lu, Y., Zheng, L., Wang, Z. ve Dai, X. (2020) "Perspective on enhancing the anaerobic digestion of waste activated sludge", *Journal of hazardous materials*, 389, 121847.
- Yamur, M., Kaydan, D. ve Arvas, O. (2005) "Effects of sewage biosolid application on seed protein ratios, seed NP contents, some morphological and yield characters in lentil (*Lens culinaris* Medic.)", *Res. J. Agric. Biol. Sci*, 1(4), 308-314.
- Yang, F., Chen, J., Yang, M., Wang, X., Sun, Y., Xu, Y. ve Qian, G. (2019) "Phosphorus recovery from sewage sludge via incineration with chlorine-based additives", *Waste Management*, 95, 644-651.
- Yang, G., Zhang, G. ve Wang, H. (2015) "Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China", *Water research*, 78, 60-73.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. ve Zheng, C. (2007) "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis", *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- Yang, L., Guo, X., Liang, S., Yang, F., Wen, M., Yuan, S., Xiao, K., Yu, W., Hu, J., Hou, H. ve Yang, J. (2023) "A sustainable strategy for recovery of phosphorus as vivianite from sewage sludge via alkali-activated pyrolysis, water leaching and crystallization", *Water Research*, 233, 119769.

- Yin, Q., Liu, M. ve Ren, H. (2019) "Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water", *Journal of Environmental Management*, 249, 109410.
- Yin, Y. ve Wang, J. (2016) "Fermentative hydrogen production from waste sludge solubilized by low-pressure wet oxidation treatment", *Energy & Fuels*, 30(7), 5878-5884.
- Yu, B., Luo, J., Xie, H., Yang, H., Chen, S., Liu, J., Zhang, R. ve Li, Y.-Y. (2021) "Species, fractions, and characterization of phosphorus in sewage sludge: A critical review from the perspective of recovery", *Science of The Total Environment*, 786, 147437.
- Yuan, H., Lu, T., Huang, H., Zhao, D., Kobayashi, N. ve Chen, Y. (2015) "Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 284-289.
- Yuan, H., Lu, T., Wang, Y., Chen, Y. ve Lei, T. (2016) "Sewage sludge biochar: Nutrient composition and its effect on the leaching of soil nutrients", *Geoderma*, 267, 17-23.
- Yuan, J.-H., Xu, R.-K. ve Zhang, H. (2011) "The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures", *Bioresource technology*, 102(3), 3488-3497.
- Yuan, Z., Pratt, S. ve Batstone, D. J. (2012) "Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes", *Current opinion in biotechnology*, 23(6), 878-883.
- Zahedi, S., Rivero, M., Solera, R. ve Perez, M. (2018) "Mesophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge with glycerine: Effect of solids retention time", *Fuel*, 215, 285-289.
- Zamorano-López, N., Borrás, L., Seco, A. ve Aguado, D. (2020) "Unveiling microbial structures during raw microalgae digestion and co-digestion with primary sludge to produce biogas using semi-continuous AnMBR systems", *Science of the Total Environment*, 699, 134365.
- Zhang, B., Fang, F., Guo, J., Chen, Y., Li, Z. ve Guo, S. (2012) "Phosphorus fractions and phosphate sorption-release characteristics relevant to the soil composition of water-level-fluctuating zone of Three Gorges Reservoir", *Ecological Engineering*, 40, 153-159.
- Zhang, J., Shao, J., Jin, Q., Li, Z., Zhang, X., Chen, Y., Zhang, S. ve Chen, H. (2019) "Sludge-based biochar activation to enhance Pb (II) adsorption", *Fuel*, 252, 101-108.
- Zhang, Jian, Zhang, Jun, Tian, Y., Li, N., Kong, L., Sun, L., Yu, M. ve Zuo, W. (2016) "Changes of physicochemical properties of sewage sludge during ozonation treatment: Correlation to sludge dewaterability", *Chemical Engineering Journal*, 301, 238-248.
- Zhang, M., Li, J., Wang, Y. ve Yang, C. (2019) "Impacts of different biochar types on the anaerobic digestion of sewage sludge", *RSC advances*, 9(72), 42375-42386.
- Zhao, L., Liu, Z., Soyekwo, F., Liu, C., Hu, Y. ve Niu, Q. J. (2022) "Exploring the feasibility of novel double-skinned forward osmosis membranes with higher flux and superior anti-fouling properties for sludge thickening", *Desalination*, 523, 115410.
- Zhao, Q. ve Liu, Y. (2019) "Is anaerobic digestion a reliable barrier for deactivation of pathogens in biosludge?", *Science of the total environment*, 668, 893-902.

- Zielińska, A., Oleszczuk, P., Charmas, B., Skubiszewska-Zięba, J. ve Pasieczna-Patkowska, S. (2015) "Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 201-213.
- Zou, J., Xu, G. ve Li, G. (2009) "Ceralsite obtained from water and wastewater sludge and its characteristics affected by Fe_2O_3 , CaO , and MgO ", *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 995-1001.





ÖZGEÇMİŞ

İsmail Yiğit SEÇKİN, İlk ve orta öğrenimini Adana’da tamamladı. 2008 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde 1 yılı İngilizce hazırlık sınıfı olmak üzere 5 senelik lisans eğitimiinden 2013 yılında mezun oldu. Mezun olduktan sonra 2013-2016 yılları arasında MBR Atıksu Arıtma Sistemleri Ltd. ve Va Tech WABAG Su Teknolojisi Tic. Ltd. Şti. şirketlerinde Çevre Mühendisi olarak görev yaptı. 2014 yılında Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitime başladı. 2015 yılı Aralık ayında Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2017 yılında yüksek lisans programından mezun olup aynı anabilim dalında doktora eğitime başladı. Şu anda aynı Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.