

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ömer ZEKİ

DOKTORA TEZİ

**EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSLERİNDE ANAEROBİK
ÇÜRÜTÜCÜLERDEN ÇIKAN ATIK ANAEROBİK ÇAMURUN
İLERİ ARITIMI VE DEĞERLENDİRME SEÇENEKLERİ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2017

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSLERİNDE ANAEROBİK
ÇÜRÜTÜCÜLERDEN ÇIKAN ATIK ANAEROBİK ÇAMURUN İLERİ
ARITIMI VE DEĞERLENDİRME SEÇENEKLERİ**

Ömer ZEKİ

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez .../.../2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

.....
Yrd.Doç.Dr.TuranYILMAZ
DANIŞMAN

.....
Prof.Dr.AhmetYÜCEER
ÜYE

.....
Prof.Dr. Ali ÜNYAYAR
ÜYE

.....
Prof.Dr.Mustafa DOLAZ
ÜYE

.....
Doç.Dr.Güray KILINÇÇEKER
ÜYE

Bu doktora tezi Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

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

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSLERİNDE ANAEROBİK
ÇÜRÜTÜCÜLERDEN ÇIKAN ATIK ANAEROBİK ÇAMURUN İLERİ
ARITIMI VE DEĞERLENDİRME SEÇENEKLERİ**

Ömer ZEKİ

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Turan YILMAZ
Yıl: 2017 Sayfa: 189
Jüri : Yrd. Doç. Dr. Turan YILMAZ
: Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
: Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER
: Prof. Dr. Ali ÜNYAYAR
: Prof. Dr. Mustafa DOLAZ

Bu çalışmada atık anaerobik çamurun ileri arıtımı ve yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla 4 farklı işlem araştırılmıştır. Termal-alkali hidroliz işlemi ile atık anaerobik çamurun çözünürlüğünün ve biyolojik olarak parçalanabilirliği geliştirilerek metan üretim verimliliği araştırılmıştır. Karbonizasyon işlemi ile biyokömür haline getirilen atık çamurun yakıt kalitesi ve adsorban olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiş olup son olarak çamur katı madde miktarının azaltılması amacıyla sülfat indirgeyen bakterilerin üretildiği reaktörler kurulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum işlem parametreleri; termal-alkali hidrolizi için pH 12 ve kaynama sıcaklığında 6 saatlik işlem süresi, karbonizasyon işlemi için 700 °C'de ZnCl₂ ile 2 saat boyunca kimyasal aktivasyon sonucunda ve sülfat indirgeyen bakteriler ile katı madde giderimi işleminde ise başlangıç pH'ı 5 ve sülfat konsantrasyonu 2500 mg/L olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık anaerobik çamur, ileri arıtım, termal-alkali hidroliz, karbonizasyon, sülfat indirgeyen bakteri,

ABSTRACT

Ph.D THESIS

ENHANCED TREATMENT AND EVALUATION ALTERNATIVES OF WASTE ANAEROBIC SLUDGE – THE EFFLUENT OF THE ANAEROBIC SLUDGE DIGESTERS FROM MUNICIPAL WASTE WATER TREATMENT PLANTS

Ömer ZEKİ

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Supervisor : Asst. Prof. Turan YILMAZ
Year: 2017 Page: 189
Jury : Asst. Prof. Turan YILMAZ
: Prof. Dr. Ahmet YÜCEER
: Assoc. Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER
: Prof. Dr. Ali ÜNYAYAR
: Prof. Dr. Mustafa DOLAZ

In this study, four different treatment methods were conducted for enhanced treatment and reusability of the waste anaerobic sludge. Thermal-alkaline hydrolysis pretreatment method was used for enhancing the solubility and biodegradability of the waste anaerobic sludge and the methane yield. Carbonization process is used for biochar production from waste anaerobic sludge after that, fuel and adsorbent qualities of the biochars were determined. And finally sulphate reducing bacteria were used to reduce the solid concentration of waste anaerobic sludge. According to the results, optimum process parameters are as follows: at boiling temperature and pH 12 with a holding time of 6 hours for thermal alkaline pretreatment; holding 2 hours at 700 °C with ZnCl₂ activation for carbonization process and starting pH of 5 and 2500 mg/L SO₄ concentration for solid removal by SRB.

Keywords: Waste anaerobic sludge, enhanced treatment, thermal-alkaline hydrolysis, carbonization, sulphate reducing bacteria

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu çalışmada, evsel atıksu arıtma tesislerinin anaerobik çamur çürütücülerinden çıkan atık anaerobik çamurun ileri arıtımı ve yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla atık anaerobik çamura dört farklı işlem uygulanmıştır. Yapılan bu işlemler ile atık anaerobik çamurun nihai son ürün olarak bertaraf edilmesi yerine enerji ve arıtma alanında yeniden kullanılabilirliği ve bertaraf maliyetinin düşürülmesi amacıyla oluşacak çamur miktarının azaltılması araştırılmıştır.

Çalışmanın birinci aşamasında atık anaerobik çamura termal ve alkali hidroliz işlemleri birlikte uygulanmıştır. Farklı sıcaklıklarda (40 - 80 °C) ve pH değerlerinde (10 - 12) uygulanan hidroliz işlemi sonucunda en yüksek çözünme ve parçalanma verimi en yüksek pH ve sıcaklık değerlerinde 24 saatlik işlem sonucunda elde edilmiştir. Bu şartlarda ortalama toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları sırası ile 10720 mg/L ve 4200 mg/L'den 45231 mg/L ve 29254 mg/L'ye yükselmiştir. Termal alkali hidrolizi işleminin ile atık anaerobik çamurun toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları sırası ile % 322 ve % 596 oranında yükselmiştir. Bu değerler atık anaerobik çamurun çözünürlüğünün ve dolayısı ile biyolojik olarak parçalanabilirliğinin çok büyük bir oranda arttığını göstermektedir. Ancak hidroliz süresinin 24 saat olması bu işlemin maliyetini oldukça yükseltmektedir. Bu nedenle bir sonraki aşamada işlem sıcaklığı 80 °C'den çamurun kaynama sıcaklığına yükseltilmiştir. Hidroliz sıcaklığının yükseltilmesi ile termal alkali hidroliz işlemi 24 saat yerine 6 saatte tamamlanmıştır. İşlem sıcaklığının yükseltilmesi atık anaerobik çamurun çözünme veriminde herhangi bir artışa neden olmamıştır. Ancak hidroliz süresinin azaltılması, işlem maliyetini büyük oranda azaltmıştır. İşlem sonucu çökelmeye bırakılan çamurda 24 saat sonunda toplam hacmin %20'lik bir kısmı kadar inorganik çökelti oluşmuştur. Geriye kalan %80'lik organik sıvı faz ise "ekstrakt" olarak adlandırılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, birinci aşamada elde edilen ekstraktın anaerobik olarak parçalanması ve biyogaz üretimi araştırılmıştır. Ekstraktın anaerobik olarak parçalanmasında öncelikle sürekli sistem denenmiştir ancak düşük bekletme sürelerinde istenilen biyogaz üretimi sağlanamaması nedeniyle çalışmanın ileri aşamasında kesikli sistem ile çalışılmıştır. Alkali hidroliz işlemi sonucunda çamur içeriğinde bulunan ve mikroorganizmaların büyümeleri için gerekli olan besi ve iz elementleri ile sistemin pH dengesinin ayarlanmasında çok büyük öneme sahip olan alkalinite çökelerek organik kısımdan uzaklaşmıştır. Bu nedenle reaktöre beslenen substrata besi ve iz element takviyesi yapılmıştır. Anaerobik mikroorganizmaların ekstrakta ve yüksek sodyum konsantrasyonlarına adapte olabilmesi için çalışmanın ilk aşamalarında ekstrakt seyreltilerek reaktöre beslenmiştir. Adaptasyonun sağlanmasının ardından seyreltilmeden ham haliyle besleme yapılmıştır. Bekletme süresi, biyogaz oluşumuna göre belirlenmiş olup 21 gün olarak hesaplanmıştır. 22. günden itibaren çalışmanın hiçbir aşamasında biyogaz üretimi gözlenmemiştir. 21 günlük bekletme süresinin ardından reaktöre beslenen substrat hacmi kadar (1 litre) üst fazdan numune alınmıştır ve aynı hacimde yeniden ekstrakt eklenmiştir. 7. besleme aşamasının ardından KOİ giderimi ve biyogaz üretimi stabil hale ulaşmıştır. Stabil hale gelen reaktörde yapılan analizler sonucunda ortalama KOİ gideriminin %83 olarak hesaplanmıştır ve 1 litre ekstraktan ortalama 109 mL metan gazı elde edilmiştir. KOİ giderimi yüksek bir verimle gerçekleşmesine rağmen üretilen biyogazın metan içeriği sadece %25 olarak belirlenmiştir. Metan üretim verimi ise $0,0044 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 / \text{kg KOİ}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerlerin literatürdeki ve çamurun temin edildiği arıtma tesisindeki biyogaz üretim verimleri ile karşılaştırıldığında oldukça düşük olduğu görülmüştür.

Çalışmanın üçüncü aşamasında atık anaerobik çamurun karbonizasyonu çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada ham çamur yerine arıtma tesisinin dekantör çıkışından temin edilen çamur keki kullanılmıştır. Çamur kekinin karbonizasyonu

işlemi kimyasal aktivasyon işlemi ile birlikte gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon kimyasalı olarak ZnCl_2 ve H_3PO_4 kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemi farklı sıcaklıklarda (250 - 800 °C), 2 saatlik işlem süresinde gerçekleştirilmiştir. İmpregnasyon oranı 1 olarak belirlenmiş olup karbonizasyon işlemi sonunda üretilen biyokömürler 3M konsantrasyona sahip HCl çözeltisi ile yıkanarak inorganik safsızlıklardan arındırılmıştır. Üretilen biyokömürlerin hangi alanlarda kullanılabileceğinin belirlenmesi amacıyla iyot sayısı ve kalorifik (ısıl) değer analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre 700 °C'de ZnCl_2 ile aktive edilmiş kömürlerin en yüksek iyot sayısına ve kalorifik değere sahip olduğu görülmüştür ve iyot sayısı 578 mg/g ve ısıl değeri 3763 kcal/kg olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre 700 °C'de ZnCl_2 ile aktive edilmiş kömürlerin aktif karbon olarak kullanılabileceği ve Türkiye genelindeki termik santrallerde kullanılan düşük ısıl değere sahip kömür yakıtlar (linyit kömürü) ile çok yakın ısıl değerlere sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu da gelecekte fosil yakıtlar yerine yenilenebilir enerji kaynağı olarak arıtma çamurlarından üretilen biyokömürlerin kullanılabileceğini göstermektedir.

Çalışmanın son aşamasında ise farklı pH değerlerinde (4 - 8) çalıştırılan anaerobik reaktörlerde sülfat indirgeyen bakteriler ile atık anaerobik çamurun katı madde konsantrasyonunun azaltılması çalışması yapılmıştır. Bu amaçla her bir reaktöre eklenen çamurların pH değerleri ayarlanmış olup sülfat konsantrasyonları 2500 mg/L olacak şekilde CaSO_4 ilavesi yapılmıştır. 120 gün boyunca çalıştırılan reaktörlerde en yüksek katı madde giderimi SR5 reaktöründe elde edilmiş olup katı madde giderim verimi %53,3 olarak hesaplanmıştır. En yüksek KOİ giderimi ise SR4 reaktöründe elde edilmiş olup %47,56 olarak hesaplanmıştır. pH ayarlaması yapılmayan SR7 reaktöründe ise katı madde ve KOİ giderimi ihmal edilebilir seviyelerde kalmıştır. Sülfat indirgeyen bakterilerin yaşayabileceği pH aralığı 6 – 7,5 olduğu düşünüldüğünde SR4 ve SR5 reaktörlerindeki katı madde gideriminin reaktörün çalıştırılmaya başladığı ilk günlerde sülfat indirgeyen bakteriler

tarafından gerçekleştirilmediği, atık çamurun pH ayarlaması sırasında eklenen hidroklorik asitin çamur içeriğindeki zor parçalanabilir bileşikler parçalanması sonucunda daha düşük monomerlerine dönüştürülmesi ve oksitlenen organik maddelerin CO₂'e dönüştürülerek sistemden uzaklaşması sonucunda gerçekleştiği anlaşılmıştır. Bunun sonucunda H⁺ iyonları sarf edilmiş olup sistem pH'ı nötr seviyelerine yaklaşmıştır. Bu aşamadan sonraki katı madde gideriminin ise sülfat indirgeyen bakteriler tarafından gerçekleştiği ve elektron vericisi olarak asidik şartlarda oluşan düşük moleküllü organik maddeleri kullandıkları düşünülmektedir. Atık anaerobik çamurun içeriğinde kolay parçalanabilir organik madde miktarının çok düşük olması SR7 reaktöründe katı madde gideriminin çok düşük olmasına neden olmuştur.

Bu doktora çalışmasında elde edilen sonuçlara göre genel olarak evsel atıksu arıtma tesislerinden düzenli depolama sahalarına bertaraf edilen atık anaerobik çamurun, çeşitli işlemlere tabi tutularak yeniden kullanılabilirliği veya katı madde miktarının azaltılarak bertaraf maliyetinin azaltılabileceği anlaşılmıştır.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca zengin bakış açısıyla beni aydınlatan çok değerli danışman hocam Sayın **Yrd. Doç. Dr. Turan YILMAZ**'a doktora çalışmam boyunca bana gösterdiği ilgi ve sabrından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimim süresince beni engin bilgi ve tecrübesi, hayata bakış açısı ile aydınlatan ve destekleyen, "*her atık bir hammaddedir*" felsefesiyle bu doktora çalışmasına ilham veren Sayın **Prof. Dr. Ahmet YÜCEER**'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme jürimde yer alan ve eğitimimin her aşamasında beni destekleyen hocam, Sayın **Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER**'e teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora tezi jüri üyelerinden Sayın **Prof. Dr. Ali ÜNYAYAR**'a ve Sayın **Prof. Dr. Mustafa DOLAZ**'a yapıcı ve yönlendirici fikirleriyle katkıda bulundukları için teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam sırasında tanıştığım ve hayatımı birleştirdiğim sevgili eşim **Sevim DANIŞ ZEKİ**'ye iyi günde kötü günde her zaman yanımda olduğu ve bana her konuda destek olduğu için tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu doktora tezini, henüz annesinin karnında olan ve doktora mezuniyetimin hemen ardından doğacak olan biricik kızım **Deniz ZEKİ**'ye armağan ediyorum.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ...	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XVI
1. GİRİŞ	1
1.1. Aktif Çamur Prosesi.....	5
1.2. Atık Aktif Çamur	7
1.3. Anaerobik Arıtma	10
1.3.1. Anaerobik Sistemlerde Dönüşüm Prosesleri	13
1.3.1.1. Hidroliz	13
1.3.1.2. Asidojenez.....	13
1.3.1.3. Asetojenez.....	14
1.3.1.4. Metanojenez.....	14
1.3.2. Anaerobik Parçalanmayı Etkileyen Önemli Çevresel Parametreler.....	16
1.3.2.1. pH.....	17
1.3.2.2. Sıcaklık	18
1.3.2.3. Alkalinite.....	19
1.3.2.4. Nutrientler	21
1.4. Atık Arıtma Çamurlarının Anaerobik Parçalanması.....	22
1.5. Arıtma Çamurlarının Biyolojik Parçalanabilirliğinin Geliştirilmesinde Uygulanan Ön İşlemler.....	23
1.5.1. Fiziksel Ön İşlemler.....	24

1.5.2. Ultrasonik İşlemler	25
1.5.3. Termal Ön İşlem	25
1.5.4. Kimyasal Ön İşlemler	27
1.5.4.1. Asit Ön İşlemi (Asidifikasyon)	27
1.5.4.2. Alkali Ön İşlemi (Alkali Hidrolizi)	28
1.6. Atık Çamurun Karbonizasyonu	30
1.6.1. Biyokömür	32
1.6.2. Biyokömür Üretimi	33
1.6.2.1. Piroliz Yöntemi	33
1.6.2.2. Gazifikasyon	35
1.6.2.3. Hidrotermal Karbonizasyon	36
1.6.3. Biyokömürlerin Aktivasyonu	37
1.6.3.1. Fiziksel Aktivasyon	38
1.6.3.2. Kimyasal Aktivasyon	40
1.6.3.3. Üretilen Biyokömürlerin HCl ile Yıkanmasının Önemi	43
1.6.3.4. Atık Çamurların $ZnCl_2$ ile Kimyasal Aktivasyonu	44
1.6.3.5. Atık Çamurların H_3PO_4 ile Kimyasal Aktivasyonu	46
1.6.4. Biyokömürlerin Uygulama Alanları	47
1.6.4.1. Adsorban	47
1.6.4.2. Katalizör	50
1.6.4.3. Toprak Düzenleyicisi	50
1.6.5. Aktif Karbon ve Biyokömürlerin Karakterizasyonu	51
1.6.5.1. İyot Sayısı	53
1.6.5.2. Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alanı	54
1.6.5.3. Metilen Mavisi Sayısı	55
1.6.5.4. Kömürlerin Kalorifik (Isıl) Değeri	56
1.7. Sülfat İndirgeyen Bakteriler ile Çamur Katı Madde Giderimi	56
1.7.1. Sülfat İndirgeyen Bakteriler	57

1.7.2. Sülfat İndirgeyen Bakteri Türleri.....	58
1.7.3. Sülfat İndirgeyen Bakteriler İle Biyolojik Arıtma İşlemleri.....	64
1.7.4. Sülfat İndirgeyen Bakteriler İle Arıtma Çamurlarının Arıtılması.....	65
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	67
2.1. Arıtma Çamurlarının Ön Arıtılması İle İlgili Yapılan Çalışmalar	67
2.2. Arıtma Çamurlarının Karbonizasyonu İle İlgili Çalışmalar.....	75
2.3. Arıtma Çamurlarının Anaerobik Parçalanması ile İlgili Çalışmalar.....	80
2.4. Sülfat İndirgeyen Bakteriler ile İlgili Yapılan Çalışmalar	82
3. MATERYAL ve METOT	85
3.1. Materyal	85
3.1.1. Atık Anaerobik Çamur	85
3.1.2. Atık Anaerobik Çamur Keki.....	86
3.1.3. Anaerobik Reaktör.....	87
3.2. Metot.....	88
3.2.1. Analitik Yöntemler	88
3.2.1.2. Biyogaz Ölçümleri	88
3.2.1.3. Uçucu Yağ Asitlerinin (UYA) Tayini.....	89
3.2.2. Deneysel Çalışmalar	90
3.2.2.1. Termal-Alkali Hidrolizi Çalışması.....	90
3.2.2.2. Atık Anaerobik Çamur Keki Karbonizasyonu Çalışmaları	92
3.2.2.3. Biyokömürlerin Kullanım Alanlarının Belirlenmesi	94
3.2.2.4. Sülfat İndirgeyen Bakteriler İle Atık Anaerobik Çamurun Katı Madde Konsantrasyonunun Azaltılması	95
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	97
4.1. Atık Anaerobik Çamurun Anaerobik Parçalanabilirliğinin Geliştirilmesi ...	97
4.1.1. Atık Anaerobik Çamura Uygulanacak Ön İşlemin Seçimi.....	98
4.1.2. Termal-Alkali Hidrolizi için Optimum Şartların Belirlenmesi.....	100

4.2. Termal-Alkali Hidrolizi Sonucu Üretilen Ekstraktın Anaerobik Şartlarda Parçalanması.....	113
4.2.1. Anaerobik Reaktörde Besi ve İz Element İhtiyacı.....	113
4.2.2. Ekstraktın Sürekli Sistem ile Parçalanabilirliği Çalışmaları.....	114
4.2.3. Ekstraktın Kesikli Sistem ile Parçalanabilirliği Çalışmaları.....	115
4.3. Atık Anaerobik Çamur Kekinin Karbonizasyonu.....	121
4.3.1. Çamur Kekinin Karbonizasyonu Öncesinde Elenmesinin Önemi	121
4.3.2. Çamur Kekinin Kimyasal Aktivasyonu ve Karbonizasyonu	121
4.3.3. Üretilen Biyokömürlerin İyot Sayısı Analizi.....	125
4.3.4. Üretilen Biyokömürlerin Kalorifik (Isıl) Değerlerinin Belirlenmesi.....	130
4.4. Sülfat İndirgeyen Bakterilerin Yardımı İle Atık Anaerobik Çamurun Katı Madde Miktarının Azaltılması.....	134
4.4.1. SRS Reaktöründeki Katı Madde Giderimi	134
4.4.2. SR4 Reaktöründeki Katı Madde Giderimi.....	136
4.4.3. SR5 Reaktöründeki Katı Madde Giderimi.....	139
4.4.4. SR6 Reaktöründeki Katı Madde Giderimi.....	141
4.4.5. SR7 Reaktöründeki Katı Madde Giderimi.....	143
4.4.6. SR8 Reaktöründeki Katı Madde Giderimi.....	145
4.4.7. Çamur Katı Madde Giderimine pH'ın etkisi	147
4.5. Atık Anaerobik Çamura Uygulanan İşlemlerin Kıyaslanması.....	148
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	151
KAYNAKLAR	155
ÖZGEÇMİŞ	189

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Anaerobik arıtmanın avantaj ve dezavantajları.....	11
Çizelge 1.2. Anaerobik metan oluşum rseaksiyonları	16
Çizelge 1.3. Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartları	16
Çizelge 1.4. Anaerobik arıtmada bazı organik maddeler için teorik biyokütle dönüşüm (Y) ve optimum KOİ/N/P oranları	22
Çizelge 1.5. Anaerobik arıtmada önemli 8 iz elementin minimum miktarları	22
Çizelge 3.1. Termal-alkali hidrolizi işleminin ilk aşamasında kullanılan atık anaerobik çamurun özellikleri.....	85
Çizelge 3.2. Termal-alkali hidrolizi işleminin ikinci aşamasında kullanılan atık anaerobik çamurun özellikleri.....	86
Çizelge 3.3. GC cihazında UYA ve Biyogaz ölçümü için ölçüm parametreleri	89
Çizelge 4.1. Literatür çalışmalarında uygulanan parametreler ve elde edilen sonuçlar.....	100
Çizelge 4.2. Alkali hidrolizi işlemi için Optimum Şartların Belirlenmesinde Uygulanacak Sıcaklık ve pH Değerleri.....	101
Çizelge 4.3. Termal-Alkali Hidrolizi başlangıç ve bitiş pH değerleri ve NaOH sarfiyatları.....	102
Çizelge 4.4. Alkali Hidrolizi Sonrası Elde Edilen Ekstraktların Ham ve Çözünmüş KOİ Değerleri	104
Çizelge 4.5. Termal-alkali hidrolizi sonucu çözünmüş KOİ konsantrasyonları.	108
Çizelge 4.6. Kaynatılarak yapılan alkali hidrolizi işleminde saatlik pH ve KOİ konsantrasyonları.....	110
Çizelge 4.7. Anaerobik reaktöre verilecek olan besi ve iz elementler ve konsantrasyonları	114

Çizelge 4.8. Kesikli reaktör Adaptasyon Süreci KOİ Giderimi ve Metan Üretimi.....	116
Çizelge 4.9. Ham Ekstrakt beslenmesi ile KOİ Giderimi ve Metan Üretimi	117
Çizelge 4.10. Literatürde farklı hammaddeler ile üretilen biyokömürlerin üretimi sırasında uygulanan işlem parametreleri	122
Çizelge 4.11. Üretilen biyokömürlerin iyot sayıları.....	128
Çizelge 4.12. Üretilen biyokömürlerin kalorifik değerleri.....	130
Çizelge 4.13. Enerji kaynaklarının alt ısı değerleri.....	131
Çizelge 4.14. SRS reaktöründe çamur özelliklerindeki değişim.....	136
Çizelge 4.15. SR4 reaktöründe çamur özelliklerindeki değişim.....	139
Çizelge 4.16. SR5 reaktöründe çamur özelliklerindeki değişim.....	141
Çizelge 4.17. SR6 reaktöründe çamur özelliklerindeki değişim.....	143
Çizelge 4.18. SR7 reaktöründe çamur özelliklerindeki değişim.....	145
Çizelge 4.19. SR8 Reaktöründe çamur özelliklerindeki değişim	147

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Aktif çamur sisteminin genel şematik gösterimi	7
Şekil 1.2. Atık çamur tasfiye basamakları	8
Şekil 1.3. Bölgelere göre Türkiye'de oluşan günlük arıtma çamuru miktarları.....	8
Şekil 1.4. Türkiye'de oluşan günlük arıtma çamuru miktarları.....	9
Şekil 1.5. Belediyelerden kaynaklanan arıtma çamurunun yönetimi.....	9
Şekil 1.6. Biyolojik arıtma tesislerinde çamur kaynakları	12
Şekil 1.7. Kompleks organik maddelerin anaerobik parçalanmasının şematik gösterimi	15
Şekil 1.8. Metanojen aktivitelerin pH ile değişimi	17
Şekil 1.9. Anaerobik parçalamada sıcaklığın proses hızına etkisi	19
Şekil 1.10. Aktif karbonun gözenek yapısının şematik gösterimi.....	52
Şekil 3.1. Çamur kekinin elekten geçirilmemiş görünümü.....	86
Şekil 3.2. Çamur kekinin elekten geçirildikten sonraki görünümü.....	87
Şekil 3.3. Kesikli anaerobik reaktörün sistematik görünümü	88
Şekil 3.4. Su banyosu sisteminin sistematik görünümü.....	91
Şekil 3.5. Altan ısıtmalı Termal-Alkali Hidroliz Düzeneği	92
Şekil 3.6. Çalışmada kullanılan kül fırını	93
Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan kuvars tank.....	94
Şekil 4.1. pH 10 değerinde sıcaklığa bağlı KOİ konsantrasyonlarındaki değişim.....	105
Şekil 4.2. pH 11 değerinde sıcaklığa bağlı KOİ Konsantrasyonlarındaki değişim.....	106
Şekil 4.3. pH 12 değerinde sıcaklığa bağlı KOİ konsantrasyonlarındaki değişim.....	106
Şekil 4.4. 24 saatlik çökelme sonrasında ayrılan organik ve inorganik kısım	112

Şekil 4.5. Yıkama ve kurutma işleminin ardından kömür üzerinde kalan inorganik safsızlıklar.....	124
Şekil 4.6. Yıkama işlemi sonucunda safsızlıklardan arındırılmış biyokömür.....	124
Şekil 4.7. $ZnCl_2$ ile 600 °C’de üretilen biyokömürlerin iyot sayısı grafiği.....	127
Şekil 4.8. SRS reaktöründe katı madde giderimi.	135
Şekil 4.9. SR4 reaktöründe katı madde giderimi	138
Şekil 4.10. SR5 reaktöründe katı madde giderimi	140
Şekil 4.11. SR6 reaktöründe katı madde giderimi	142
Şekil 4.12. SR7 reaktöründe katı madde giderimi	144
Şekil 4.13. SR8 reaktöründe katı madde giderimi	146

SİMGELER VE KISALTMALAR

KOİ	:Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
Q	:Debi (m ³ /Gün)
V	:Hacim (m ³)
$\mu_{\max}$	:Maksimum Özgül Çoğalma Hızı
k _{max}	:Maksimum Substrat Tüketme Hızı
HTK	:Hidro Termal Karbonizasyon
BET	:Brunauer Emmet Teller
IUPAC	:International Union Of Pure And Applied Chemistry
TG	:Termo Gravimetrik
FT-IR	:Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskopisi
ASTM	:American Society For The Testing Of Materials
q _m	:Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
K _L	:Langmuir Sabiti
SİB	:Sülfat İndirgeyen Bakteri
UYA	:Uçucu Yağ Asiti
VFA	:Volatile Fatty Acid
FID	:Flame Ionization Detector
TCD	:Thermal Conductivity Detector
AKM	:Askıda Katı Madde
TKM	:Toplam Katı Madde
UKM	:Uçucu Katı Madde
MJ	:Mega Jul
m _{eq}	:Mili Eşdeğer Kütle

1. GİRİŞ

Aktif çamur prosesi uzun yıllardır evsel atıksuların arıtılmasında kullanılan geleneksel bir yöntem olmasına rağmen işlem sonucunda atık aktif çamur olarak adlandırılan çok yüksek miktarda atık biyokütlenin oluşması gibi önemli bir dezavantaja sahiptir. Son yıllardaki hızlı endüstrileşme ve kentleşme ile birlikte atıksuların daha ileri derecede arıtılmasına olan talebin ciddi derecede artmasının neticesinde muazzam miktarlarda atık aktif çamur oluşmaktadır. Atık aktif çamur, çeşitli organik ve inorganik maddeler içerir ve bu maddeler bertaraf edilmeden önce tasfiye edilmek zorundadır. Çamurun işlenmesi ve bertarafı yüksek maliyetli bir işlemdir ve evsel atıksu arıtma tesislerinin toplam işletme maliyetinin yarısını kapsamaktadır (Neyens ve ark., 2004; Vlyssides ve Karlis, 2004; Li, 2011). Her ne kadar maliyetli ve yoğun enerji gerektiren bir işlem olsa da çevre kirliliği ve halk sağlığı ile direkt olarak ilgili olan hassas bir konu olması nedeniyle atık aktif çamurun tasfiyesi kaçınılmaz bir işlem haline gelmiştir. Atık çamurun tasfiyesinde esas adım çamur hacminin azaltılması ya da başka bir deyişle su içeriğinin azaltılmasıdır (Neyens ve ark., 2003). Atık aktif çamur nihai bertarafından önce organik içeriği, koku problemi ve patojen kirliliği minimize edilecek şekilde yeterli derecede stabil hale getirilmelidir (Chi ve ark., 2011). Önceki dönemlerde, atık çamur tasfiyesi genellikle yoğunlaştırma, mümkünse biyolojik olarak parçalama ve mekanik yöntemlerle susuzlaştırılıp kek haline getirme ve sonra aşama olarak nihai bertarafı aşamalarından oluşmaktadır (Neyens ve ark., 2003b). Ancak günümüz arıtma teknolojisinde atık aktif çamur yoğunlaştırılarak anaerobik çamur çürütücülere beslenmektedir.

Anaerobik parçalama, atık aktif çamurun tasfiyesinde koku problemini ve patojen mikroorganizmaları gidererek çamur stabilizasyonunu sağlaması, çamur hacmini azaltması ve metan formunda yenilenebilir enerji elde edilebilmesinden dolayı ilgi çekici bir seçenek olarak gösterilmektedir (Uma Rani ve ark., 2012;

Bayr ve ark., 2012; Yang, 2010). Çamurun anaerobik olarak parçalanması, evsel atıksu arıtma tesislerinde enerji üreterek işletme maliyetini azaltabilecek tek temel işlemdir (Uma Rani ve ark., 2012). Anaerobik parçalama atık çamurun hacmini azaltması, enerji bakımından zengin biyogaz elde edebilmesi ve daha stabil bir son ürün elde edilebilmesi gibi avantajlara sahip olmasına rağmen uzun hidrolik bekletme süresi ihtiyacından dolayı (20-30 gün) büyük hacimlerde reaktör gereksinimi, ani yüklemelere ve toksik maddelere karşı aşırı duyarlı olması gibi dezavantajlara da sahiptir (Chi ve ark., 2011; Yunqin ve ark., 2009). Bu kısıtlayıcı faktörler genellikle anaerobik parçalama işleminin hidroliz safhasından kaynaklanmaktadır (Tiehm ve ark., 2001). Hidroliz safhasında, hücre zarları ve hücre dışı polimerik maddelerin parçalanması sonucunda asidojenik bakterilerin kolayca parçalayabileceği formda organik maddeler meydana gelir. Bu safha atık çamurun parçalanmasında çok büyük önem arz etmektedir. Bunun nedeni çamurun organik fraksiyonunun büyük bir kısmını hücrelerin oluşturması ve bu tür organik maddelerin mikrobiyal parçalama için uygun bir substrat olmamasıdır (Weemaes ve ark., 1998; Graef ve ark., 1974).

Atık aktif çamurun, anaerobik çürütücülerde oksijensiz ortamda parçalanması sonucu ön çökeltim ve son çökeltim havuzlarında oluşan çamurların dışında üçüncül bir atık çamur oluşmaktadır. Atık anaerobik çamur, ya da çürütülmüş çamur olarak da adlandırılan bu organik atık günümüzde yakma, düzenli depolama ya da toprak düzenleyicisi olarak kullanılmak amacıyla bertaraf edilmektedir (Chen, 2012; Qi, 2012; Huang ve ark., 2012; Zhang ve ark., 2011). Bu yöntemler ile çamur miktarı önemli ölçüde azalmaktadır, ancak bu işlemler sonucunda oluşan ya da geriye kalan atıkların yine de bertaraf edilmesi gerekmektedir ve bu nedenle son bertaraf yolu olan düzenli depolamaya ihtiyaç duyulmaktadır. Yakma sonucu oluşan kül, sağlık açısından ciddi problemlere neden olabilmektedir ve genellikle betonlaştırılarak stabilize edilmektedir. Bu stratejiler sürdürülebilir nitelikte değildir ve çamur arıtımında daha çevre dostu

yaklaşımların araştırılması gerekmektedir (Yang ve ark., 2015). Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde yapılan yaptırımlar bu geleneksel yöntemlerin uygulanmasını ciddi anlamda kısıtlamıştır (Qi, 2011). Bu nedenle atık anaerobik çamurun bertarafı amacıyla daha ileri araştırmalar yapılması gerekmektedir (Li, 2011). Ancak literatür araştırmalarının çok büyük bir kısmı atık aktif çamurun ileri arıtılmasına yoğunlaşmış durumdadır.

Atık çamurun anaerobik olarak parçalanması sırasında hidroliz aşamasını hızlandırmak, çamurun biyolojik parçalanabilirliğini ve biyogaz üretim verimini arttırmak amacıyla literatürde birçok çamur ön arıtma işlemi çalışılmıştır. Bu yöntemler; mekanik işlemler (Hwang ve ark., 1997; Nah ve ark., 2000), termal işlem (Bougrier ve ark., 2008; Appels ve ark., 2010; Nielsen ve ark., 2011), kimyasal işlemler (Lin ve ark., 1997; Navia ve ark., 2002; Devlin ve ark., 2011; Li ve ark., 2012) ve ultrasonik işlemler (Neis ve ark., 2000; Hogan ve ark., 2004; Kim ve Lee, 2012) olarak sınıflandırılmaktadır. Atık çamurun biyolojik parçalanabilirliğini arttırmak için kullanılan bu ön işlemler anaerobik arıtma öncesi tek başına ya da belirli kombinasyonlar halinde literatürde çalışılmıştır (Vlyssides ve Karlis, 2004; Takashima ve Tanaka, 2010; Viguera-Carmona ve ark., 2011; Saha ve ark., 2011). Bu ön arıtma yöntemleri çamur floklarını ve hücreleri parçalayarak içeriğindeki organik maddeleri serbest bırakır ve anaerobik parçalama işleminde hız sınırlayıcı adım olan hidroliz safhasını hızlandırmak amacıyla uygulanırlar (Chi ve ark., 2011). Günümüz arıtma teknolojisinde son ürün olarak gösterilen atık anaerobik çamurun ileri arıtımı ile ilgili yapılan çok az sayıda kaynak mevcuttur.

Atık çamur tasfiyesinde kullanılan diğer bir yöntem ise atık çamurun karbonizasyonu işlemidir ve literatürde genellikle piroliz ya da biyokömür üretimi olarak adlandırılmaktadır. Karbonizasyon işlemi, biyokütlenin oksijenden noksan bir ortamda yüksek sıcaklıkta ısıtılmasına dayanır ve işlem sonucunda biyo-yag, biyogaz ve biyokömür elde edilir. Biyoyag ve biyogaz elektrik üretimi için

kullanılabilirken, biyokömür elektrik üretimi ile birlikte toprak düzenleyicisi ve adsorban madde olarak da kullanılabilmektedir (Lehmann ve ark. 2006). Atık çamurun karbonizasyonu son yıllarda daha popüler bir konu haline gelmiştir (Gasco ve ark., 2005; Lu ve ark., 2013; Mendez ve ark., 2013; Hossain ve ark., 2011; Khan ve ark., 2013; Agrafioti ve ark., 2013; Wallace ve ark., 2014; Gao ve ark., 2014; Wagas ve ark., 2014). Atık çamurun kömürleştirilmesinde literatürdeki çalışmalar daha çok enerji ve yakıt kalitesine (Fonts ve ark. 2009), piroliz davranışına (Gaskó ve ark. 2005b; Sánchez ve ark. 2009) ve biyokömürün adsorban olarak kullanılabilirliğine (Mendez ve ark. 2005; Wang ve ark. 2011) yoğunlaşmıştır. Literatürde arıtma çamurlarının karbonizasyonu ile ilgili oldukça fazla çalışma bulunmasına rağmen, anaerobik olarak parçalanmış, atık anaerobik çamur ile ilgili sınırlı sayıda kaynak mevcuttur (Chen ve ark., 2002).

Sülfat indirgeyen bakteriler, anaerobik arıtma proseslerinde metanojen aktiviteyi inhibe etmesi nedeniyle biyogaz üretim tesislerinde istenmeyen bir bakteri topluluğu olmalarına rağmen, son yıllarda biyolojik ağır metal giderimi ve H_2 gazı üretiminde kullanılması ilgi çekici bir alternatif yöntem olarak göze çarpmaktadır. Bu bakteriler sülfatı H_2S 'e indirgerken çeşitli organik maddeleri elektron vericisi olarak kullanmaktadır. Sülfat indirgeyen bakterilerin bu özelliği, arıtma çamurlarında uygulanması durumunda çamurun organik içeriğini, dolayısı ile katı madde konsantrasyonunu düşürebileceği düşünülmektedir. Arıtma çamurların içeriğinde biyolojik olarak parçalanmaya hazır halde olan çok az miktarda organik madde olsa da çamura uygulanacak bazı ön işlemler ile bu işlem gerçekleştirilebilmektedir. Ancak literatürde bu konuya yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu doktora çalışmasında evsel atıksu arıtma tesislerindeki çamur çürütücülerden çıkan atık anaerobik çamurun ileri arıtımı ve yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu çalışmanın ana amacı günümüz arıtma teknolojisinde son atık olarak bertaraf edilen atık anaerobik çamurun yeniden

kullanılabileceği bir forma dönüştürülerek arıtma ve enerji sektörüne geri kazanımının sağlanmasıdır. Bu amaçla bu çalışmanın birinci aşamasında ham atık anaerobik çamura termal-alkali ön işleme uygulanarak biyolojik olarak parçalanabilirliği geliştirilmiştir ve ikinci aşamasında metan üretimi için anaerobik parçalama işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmanın üçüncü aşamasında ise çamur kekine çinko klorür ve fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon işlemi ile birlikte karbonizasyon işlemi uygulanarak biyokömür üretilmiştir. Üretilen biyokömlerin adsorban olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi için İyot Sayısı ve yakıt olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi için Kalorifik Değerler analizleri yapılmıştır. Çalışmanın dördüncü ve son aşamasında ise ham çamurun katı madde konsantrasyonunu azaltmak ve bertaraf maliyetini azaltmak amacıyla sülfat indirgeyen bakteriler ile anaerobik şartlarda parçalanması çalışması yapılmıştır.

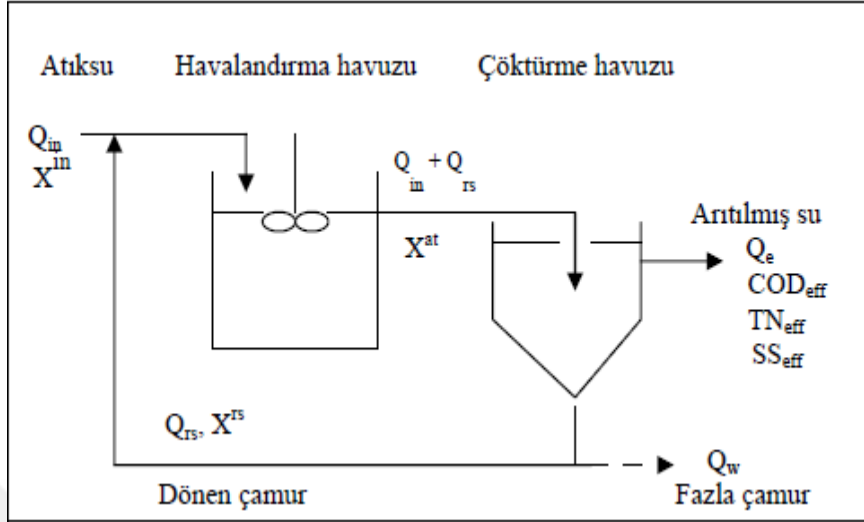
1.1. Aktif Çamur Prosesi

Atıksu arıtımında biyolojik yöntemler arasında bulunan aktif çamur yöntemi dünyada ve yurdumuzda yaygın olarak kullanılmakta olup evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında ikincil aşama olarak kullanım alanına sahiptir.

Aktif çamur prosesi ilk olarak Ardern ve Lockett tarafından 1914 yılında İngiltere’de geliştirilmiştir. Bu yöntemde amaç atıksu içerisinde bulunan kirletici maddelerin mikroorganizmalar tarafından kullanılarak aktif çamur (mikroorganizma kütlesi) olarak ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Adını havalı ortamda organik atığı stabilize etmeye uygun mikroorganizmaların aktif kütlesinden almaktadır. Bu yöntemle çeşitli mikroorganizmaların, başlıca bakterilerin kullanımı ile karbonlu bileşiklerin giderilmesi, çöktürülemeyen katı parçacıkların birleşerek çökmesinin sağlanması ve organik maddenin kararlılığı biyolojik olarak gerçekleştirilmektedir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

Oksidasyon ve sentez:

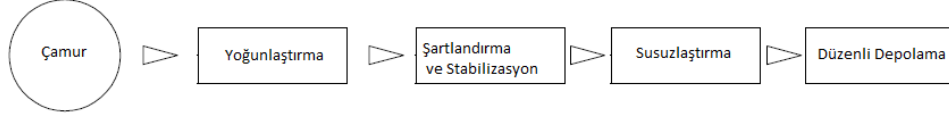




Şekil 1.1. Aktif çamur sisteminin genel şematik gösterimi

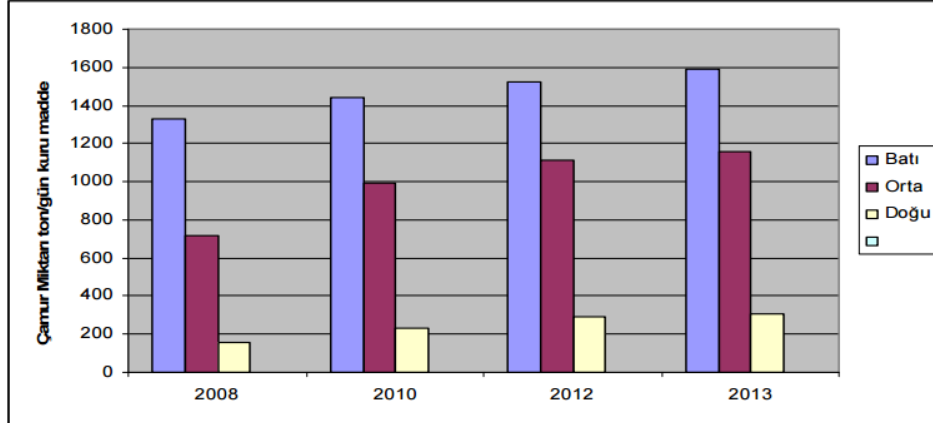
1.2. Atık Aktif Çamur

Aktif çamur sisteminde çöktürme işlemi sonucu oluşan biyokütle ve organik madde karışımının bir kısmı havalandırma havuzunda istenilen mikroorganizma konsantrasyonunu sağlamak için geri devredilirken kalan kısım ise sistemden uzaklaştırılır. Sistemden uzaklaştırılan bu çamur literatürde atık aktif çamur olarak adlandırılır. Atık aktif çamur, biyolojik olarak zor parçalanana ya da parçalanamayan selüloz bileşikleri içerdiği gibi (Chang ve ark., 2002) kolayca parçalanabilen organik maddeler, ağır metaller ve patojenler de içerir. Bu nedenle son bertarafından önce uygun şekilde tasfiye edilmesi gerekmektedir (Appels ve ark 2008). Ancak atık aktif çamurun bertarafı atıksu arıtma tesislerindeki en zor ve en pahalı problemlerden bir tanesi olup, ön yatırım maliyetinin %30-40'ını ve işletme maliyetinin %50'sini kapsamaktadır (Wilson ve Novak, 2009). Bu tür çevresel ve ekonomik nedenlerden dolayı atıksu arıtma tesislerinde çamur stabilizasyonu ve hacim azaltılması gibi yöntemlere olan ilgi gün geçtikçe artmakta olup dünyanın her yerinde uygulanmaya başlamıştır (Kim ve ark., 2013). Günümüzde atık aktif çamur tasfiyesindeki aşamalar Şekil 1.2'de gösterilmiştir.

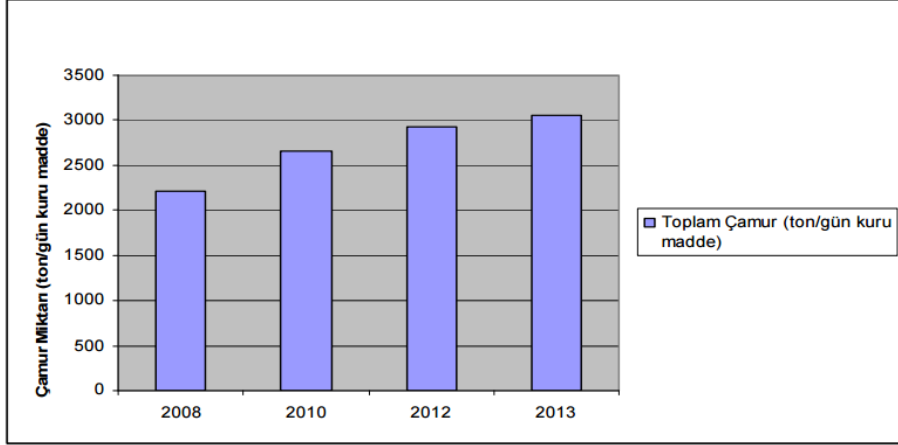


Şekil 1.2. Atık çamur tasfiye basamakları

Mevcut ve gelecekte oluşması muhtemel arıtma çamuru miktarı hakkında kesin veri olmamakla birlikte Atıksu Arıtımı Eylem Planı'nda (2008–2012) verilen havza bilgileri esas alınarak hesaplamalar mevcuttur. Türkiye'deki havzalar doğu, batı ve orta olarak üç bölgeye ayrılmıştır. Batı bölgesinde oluşan çamur miktarı hesaplanırken kişi başı oluşacak çamur miktarı 90 gr/kişi.gün, orta bölgede 80 gr/kişi.gün, doğu bölgesinde ise 60 gr/kişi.gün ortalama % 25 kuru madde içeriği kabulüne göre mevcut ve geleceğe dönük arıtma çamuru miktarları Atık Sektörü Mevcut Durum Değerlendirme Raporunun Eylül 2010 tarihli raporunda hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda gösterilmektedir.

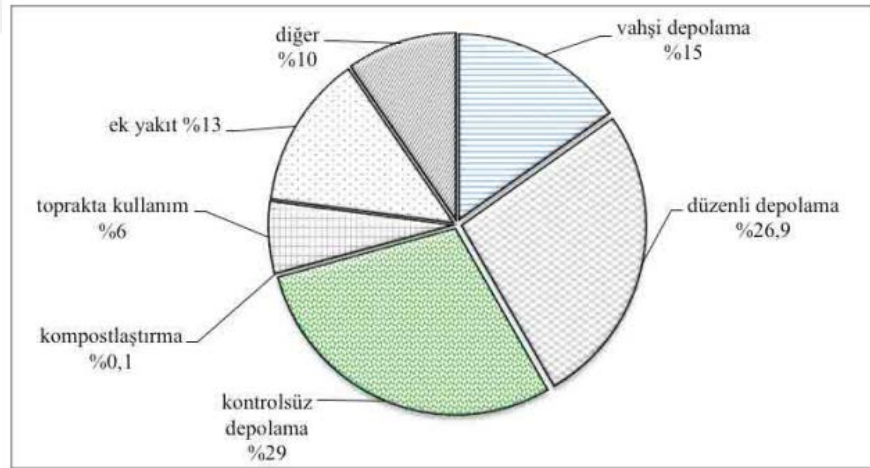


Şekil 1.3. Bölgelere göre Türkiye'de oluşan günlük arıtma çamuru miktarları



Şekil 1.4. Türkiye'de oluşan günlük arıtma çamuru miktarları

Şekil 1.3 ve 1.4 incelendiğinde oluşan arıtma çamur miktarının yıllara bağlı olarak artış gösterdiği görülmektedir. Bunun en büyük nedeni yıllara bağlı olarak artan nüfus sayıdır.



Şekil 1.5. Belediyelerden kaynaklanan arıtma çamurunun yönetimi
(108G167 no'lu KAMAG Projesi Sonuçları, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2015)

Şekil 1.5'te belediyelerden kaynaklanan arıtma çamurlarının yönetiminde kullanılan yöntemlerin uygulanma oranları gösterilmektedir. Uygulanan yöntemlerin büyük bir çoğunluğunu vahşi ve düzenli depolamaların oluşturduğu görülmektedir. Bunun nedeni arıtma çamurlarının düzenli depolama sahalarına bertarafı için ilgili yönetmelikteki şartları sağlanamamasından kaynaklanmaktadır. Ülkemizde arıtma çamurlarının yakıt olarak veya toprak düzenleyicisi olarak kullanımının henüz yaygın bir şekilde uygulanmadığı net bir şekilde görülmektedir. Arıtma çamurları içerdikleri yüksek organik içerik nedeniyle ciddi bir yenilenebilir enerji kaynağı olma potansiyeline sahiptir. Atık çamur tasfiyesinde, çamurun anaerobik olarak parçalanması arıtma tesislerindeki işletme maliyeti bakımından en önemli işlemdir. Çünkü çamurun anaerobik parçalanması, evsel atıksu arıtma tesislerinde enerji üreterek işletme maliyetini azaltabilecek tek temel işlemdir (Uma Rani ve ark., 2012).

1.3. Anaerobik Arıtma

Anaerobik parçalama serbest oksijenin bulunmadığı ortamda, çeşitli mikroorganizma grupları tarafından organik maddeleri biyolojik olarak metan, karbondioksit, amonyak ve hidrojen sülfür gibi son ürünlere dönüştürüldüğü biyokimyasal bir işlemdir. Diğer biyolojik arıtma yöntemleriyle kıyaslandığında anaerobik arıtmanın daha az enerjiye ihtiyaç duyması, daha stabil son ürünlerin elde edilebilmesi ve oluşan biyogaz ile enerji geri kazanımının mümkün olması gibi önemli avantajları bulunmaktadır. Son 30 yıla kadar anaerobik arıtma sadece atık biyolojik çamurun parçalanması amacıyla kullanılmaktaydı (Lin ve ark., 1997). Ancak son 30 yılda anaerobik arıtma evselden endüstriyele birçok atıksu arıtımı için oldukça ilgi çekici bir alternatif haline gelmiştir (Ahn ve Forster 2000).

Kompleks organik maddelerin anaerobik parçalanması, yüksek molekül ağırlıklı katı ve çözünmüş maddelerin hidrolizi, hidroliz ürünü düşük molekül ağırlıklı maddelerin çeşitli yağ asitlerine ve takiben asetik asite dönüştürülmesi ve

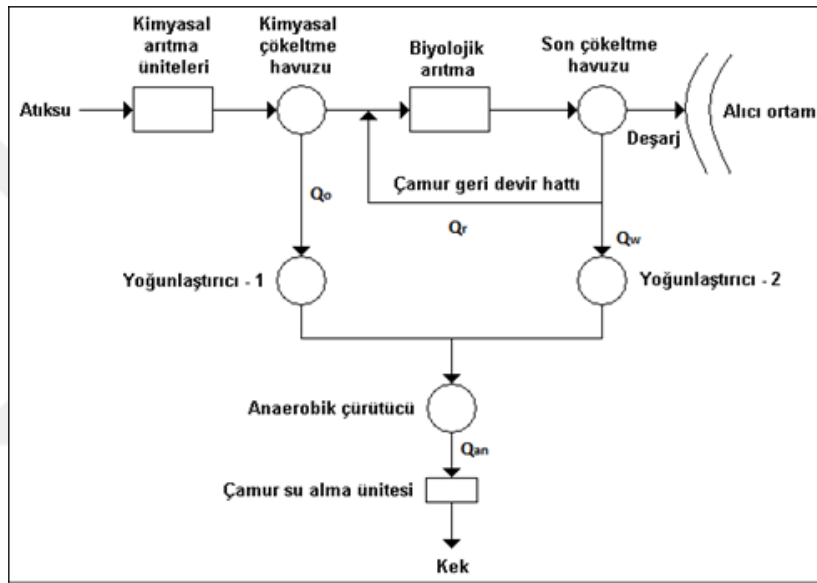
son olarak metan bakterileri tarafından CH_4 ve CO_2 gibi son ürünlerin oluşturulması olarak tanımlanabilir. Hidroliz hücre dışı enzimler tarafından gerçekleştirilen oldukça yavaş bir basamaktır. Yağ, nişasta ve selüloz gibi hidroliz olması gereken maddeler yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu hidroliz safhası hız belirleyici basamak olarak belirtilmektedir (Haandel ve Lettinga, 1994). Asit üretimi aşamasında hidroliz ürünleri esas olarak asetik asite dönüştürülür. Reaktör şartlarına bağlı olarak kararlı olmama durumunda propiyonik, bütirik, izobütirik, valerik ve izovalerik asit gibi uçucu yağ asitleri oluşur. Asetik asit bakterileri çoğalmaları için gerekli enerjiyi organik asitlerin asetik asit, CO_2 ve H_2 'ye parçalanması sırasında açığa çıkan enerjiden temin ederler.

Çizelge 1.1. Anaerobik arıtmanın avantaj ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
1. Daha az miktarda atık çamur oluşturma	1. Mikroorganizmaların düşük büyüme hızı
2. Daha düşük nutrient ihtiyacı	2. Koku problemi
3. Son ürün olarak metan gazı eldesi	3. pH kontrolü için alkalinite ihtiyacı
4. Yüksek organik yükleme kapasitesi	4. Seyreltik sularda çok verimli olmaması

Asit oluşumu metan oluşumuna göre oldukça hızlı bir adımdır ve özellikle yüksek organik yüklemelerde asit birikimi, dolayısıyla pH düşüşü bir sonraki adım olan metan üretimini engeller. Protein ve amino asitler gibi yapısında azot bulunduran bileşiklerin parçalanması sonucu amonyum ve bikarbonat üretilir. Bunlar anaerobik sistem içerisinde alkalinite oluştururlar ve asit birikimi sonrası pH azalmasını engelleyerek metanojen bakterilerin inhibe olmasına engel olur. Metan üretimi anaerobik arıtmada özellikle yüksek konsantrasyonlarda kompleks organik maddelerin olmadığı durumlarda hız sınırlayıcı basamaktır (Corbitt, 1989).

Anaerobik parçalanma sırasında, metanojen mikroorganizmalar tarafından asetik asitin parçalanması ve CO_2 ile H_2 'den metan gazı üretilir. Metan bakterilerinin kullanabileceği substrat oldukça sınırlı olup bunlar asetik asit, H_2 ve tek karbonlu bileşiklerdir. Atıksu özelliğine göre farklılık göstermekle birlikte oluşan metanın %70'i asetik asit parçalanmasından kalan kısım ise CO_2 den üretilmektedir (Jeris ve McCarty, 1965; Öztürk, 1999).



Şekil 1.6. Biyolojik arıtma tesislerinde çamur kaynakları

Şekil 1.6'da evsel nitelikli atıksu arıtımı yapan biyolojik arıtma tesislerindeki çamur kaynaklarını gösterilmektedir. Burada Q_o ön çökeltim havuzundan atılan atık çamuru, Q_r son çökeltim havuzundan havalandırma havuzuna geri devredilen çamuru, Q_w atık aktif çamuru ve Q_{an} atık anaerobik çamuru göstermektedir.

1.3.1. Anaerobik Sistemlerde Dönüşüm Prosesleri

Atıksularda bulunan kompleks makro moleküllerin biyogaza kadar olan dönüşümleri birkaç grup mikroorganizma tarafından gerçekleştirilir. Protein, karbonhidrat ve lipidlerin anaerobik parçalanması farklı adımlarda olur. Tüm proses boyunca dört farklı adım esas alınır.

1.3.1.1. Hidroliz

Hidroliz aşamasında kompleks partiküler maddeler *Clostridium*, *Peptococcus*, *Vibrio*, *Micrococcus* gibi hidrolitik bakteriler tarafından düşük molekül ağırlıklı çözünen bileşiklere dönüştürülür. Bu proses hidrolitik bakterilerinin salgıladığı hücre dışı enzimlerle yürütülür. Bu enzimler sisteme giren substratın türüne göre farklılık göstermektedir. Proteinler aminoasitlere, karbonhidratlar çözünür mono veya disakkaritlere ve lipidler uzun zincirli yağ asitlerine ve/veya gliserine dönüştürülür. Hidrolitik bakteriler, hücre dışı enzimler ile hücre zarından geçemeyecek boyutlardaki substratların hücre dışında parçalayabilmektedir (Anderson ve ark, 2003; Rittman ve McCarty, 2001; Gerardi, 2003). Hidroliz aşaması pratikte anaerobik parçalama işleminde en yavaş gerçekleşen basamak olması nedeniyle tüm işlemin hız sınırlayıcı basamağıdır (Van Haandel ve Lettinga, 1994).

1.3.1.2. Asidojeniz

Hidroliz aşamasında oluşan çözülmüş bileşikler, asit üreten (fermantasyon) bakteriler tarafından hücre içine alınır ve asetat, propiyonat, bütirat, karbondioksit ve hidrojen gibi ara ürünlere dönüştürülür. Asidojenik safhada *Clostridium*, *Bacteroides*, *Ruminococcus*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Presudomonas*, *Micrococcus*, *Bacillus* ve *Escherichia* gibi farklı türlerde bakteri türü rol alır. Bu bakteri grubunun bazı türleri fakültatif anaerobtur ve ortama girebilecek serbest oksijeni tüketerek oksijene karşı hassas olan metanojenlerin korunmasına da yardımcı olurlar.

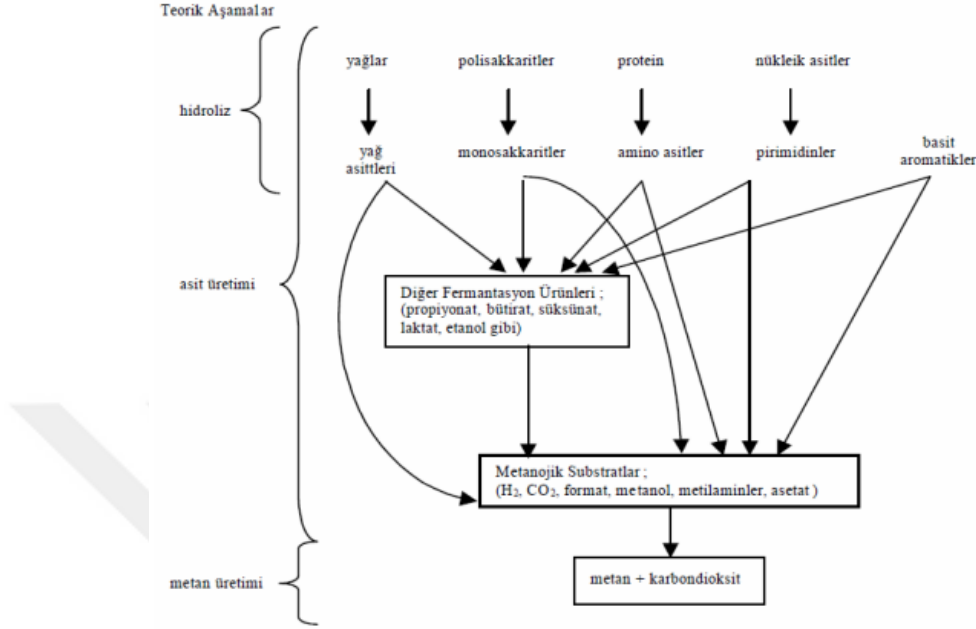
1.3.1.3. Asetojenez

Bu proste asidojeniz ürünleri metan üretimi için son ürünler olan asetat, hidrojen ve karbondioksite dönüştürülür. Atıksuda bulunan KOİ'nin yaklaşık olarak %70'lik bir kısmı bu aşamada asetik asite diğer kısmı ise hidrojene dönüşür. Organik maddenin oksidasyon basamağına bağlı olarak asetik asit oluşumunun yanı sıra bu aşamada karbondioksit ve hidrojen oluşur. *Acetogenium*, *Butribacterium*, *Acetoanaerobium*, *Acetobakterium*, *Colostridium* ve *Pelobakter* Asetojenez safhasında rol alan bakteri türlerindendir.

1.3.1.4. Metanojeniz

Bu proses hidroliz basamağı gibi oldukça yavaştır ve atıksuyun bileşimine bağlı olarak hız sınırlayıcı basamak olarak gösterilebilmektedir. Metan üretimi, asetatotrofik metanojenler tarafından, asetatın kullanımıyla veya hidrojenotrofik metanojenler tarafından CO₂ ve H₂ kullanımıyla oluşur. Karbondioksit ve hidrojenden metan üreten bakteriler, asetat kullanan bakterilerden daha hızlı büyümektedir (Henzen ve Harremoes, 1983). Bundan dolayı anaerobik arıtmada asetatotrofik metanojenler hız sınırlayıcıdır. Anaerobik parçalama işlemi sonucu oluşan metan gazının yaklaşık %70'i asetatın metana dönüşmesiyle elde edilir. *Methanosaeta* ve *Methanosarcina* metanojeniz basamağının en önemli bakteri türleri olarak bilinmektedir.

Kompleks organik maddelerin anaerobik parçalanmasının şematik gösterimi Şekil.1.7'de ve anaerobik dönüşüm sırasında bazı substratların metana dönüşüm reaksiyonları Çizelge.1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.7. Kompleks organik maddelerin anaerobik parçalanmasının şematik gösterimi

Anaerobik arıtma alanında yapılan tüm çalışmaların neticesinde anaerobik parçalamanın tam olarak gerçekleşmesi için Şekil 1.7’de görüldüğü gibi üç bakteri grubunun birlik halinde çalışması gerektiğini ortaya konulmuştur. Asetat kullanan (asetotrofik) metan bakterileri asit üreten bakterileri ile birlikte çalışarak asetik asit konsantrasyonunu ve pH’ı kontrol altında tutar. Asetotrofik metanojenlerin çoğalma hızı nispeten yavaş olması nedeniyle sisteme gelen organik yüklemenin artışı ile birlikte asit üretimi istenen şekilde artış gösterebilse de metan üretimi aynı hızla gerçekleşmeyeceğinden reaktörde aşırı uçucu asit birikimi meydana gelebilmektedir. Sistem içerisinde yeterli miktarda alkalinite bulunmaması durumunda reaktör pH’ı düşer ve metanojen aktivite inhibisyona uğrar. (Öztürk, 1999).

Çizelge 1.2. Anaerobik metan oluşum rseaksiyonları (Speece,1996)

Substrat	Reaksiyon	Kullanılabilir enerji $\Delta G^\circ \text{ kJ/mol CH}_4$
H ₂	$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135.6
Format	$4\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{HCO}_3^-$	130
Asetat	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31
Metanol	$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	-106.6

1.3.2. Anaerobik Parçalanmayı Etkileyen Önemli Çevresel Parametreler

Anaerobik parçalanmanın istenilen şekilde gerçekleşmesi için sistem içinde bulunan mikroorganizmaların kapasitesinden en verimli şekilde yararlanabilmek için optimum çevre şartlarının sağlanması gerekmektedir. Anaerobik parçalama için optimum çevre şartları Çizelge 1.3’de gösterilmektedir.

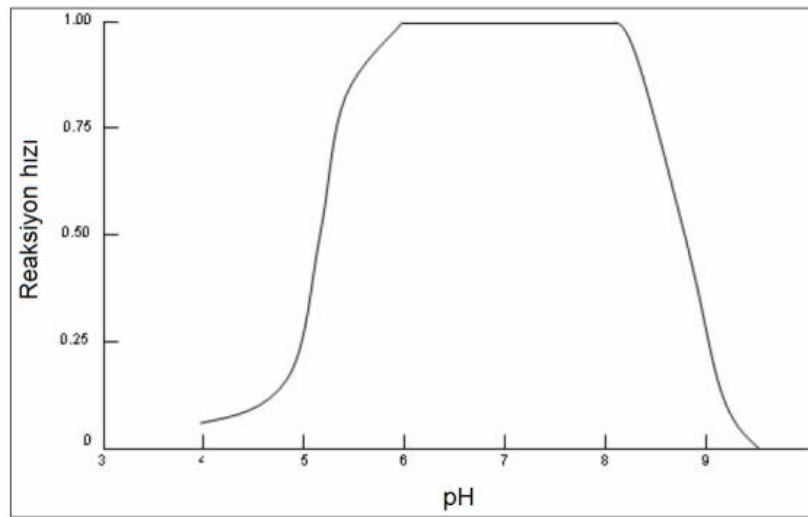
Çizelge 1.3. Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartları (Öztürk, 1999)

Parametre	Optimum Şartlar
Artılan atığın bileşimi	C, N, P ve iz elementler bakımından dengeli, O ₂ , NO ₃ , SO ₄ gibi oksitleyici maddeler, toksik ve inhibitör elementler içermemeli
KOİ/N/P	300/5/1
pH	6,5-8,2
Sıcaklık	25-40 (35) oC – 50-60 (55) oC
Alkalinite	1000-4000 (2000) mg CaCO ₃ /L
Toplam Uçucu Yağ Asitleri (TUA)	<1000-1500 mg/l Asetik asit olarak
TUA/Alkalinite	<0,1

Çizelge 1.3’de verilen değerler anaerobik parçalama için ortalama optimum değerler olsa da atıksuyun bileşimine göre değişiklik gösterebilmektedir.

1.3.2.1. pH

pH, çözeltinin asitlik ve bazlık derecesini gösteren bir ölçü birimidir ve çözeltide bulunan hidrojen iyon konsantrasyonunun eksi logaritması alınarak hesaplanır. Anaerobik parçalanma pH değerinin yaklaşık olarak 6,5-8,2 arasında değişmesi gerekir. Metan bakterileri için optimum olarak kabul edilen bu aralığın dışında metan bakterilerinin aktivitesi durur.



Şekil 1.8. Metanojen aktivitenin pH ile değişimi

pH 8,2’ den büyük değerlere ulaştığında metanojenik aktivitenin iyonize olmamış amonyak tarafından engellendiği literatürde yer almaktadır (Whittmann ve ark., 1995). pH’ın 6,5’ dan daha düşük olduğu durumlarda ise reaktör sadece asidojenik reaktör olarak çalışır. pH 5,5 değerinin altına inmesi halinde asidojen mikroorganizmaları da kısmen inhibisyona uğramaktadır. Anaerobik arıtmanın işletmeye alınması ve aşırı yükleme devreleri dışında pH kontrolüne ihtiyaç

duyulmamaktadır (Öztürk, 1999). Yüksek organik yüklemelerde pH ayarlaması uçucu yağ asit birikimini önlemek bakımından oldukça önemlidir. Protein içeriği yüksek atıkların arıtımı sırasında pH 6,5'in üzerinde tutulmalıdır, aksi takdirde köpük oluşumu, protein çökmesi ve yüksek amonyak konsantrasyonundan dolayı inhibisyon meydana gelebilir (Koster ve Lettinga, 1984).

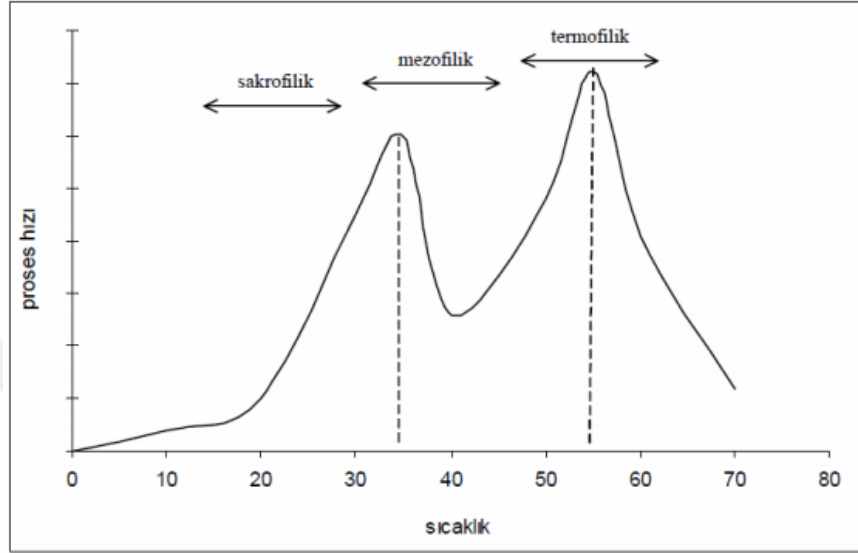
1.3.2.2. Sıcaklık

Sıcaklık, biyolojik faaliyetlerin tümünü etkileyen en önemli çevresel faktörlerden biridir. Sıcaklığın artması ile biyokimyasal faaliyetler ve enzimatik reaksiyonların hızı artış göstermektedir. Karışık mikroorganizma kültürünün maksimum özgül çoğalma hızının (μ_m) sıcaklıkla değişimi aşağıdaki denklem (1.1) ile ifade edilir (Hoshimoto ve ark, 1981).

$$\mu_m = 0,013 t - 0,129, \quad (20 \leq t \leq 60 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (1.1)$$

Anaerobik arıtmada 25-40 °C arası mezofilik ve 50-60 °C arası termofilik olmak üzere başlıca iki sıcaklık aralığı vardır. Sıcaklığa karşı anaerobik arıtma aerobik arıtmadan daha hassastır ve özellikle anaerobik proses içinde asetati metana dönüştüren bakterilerin asetat oluşturan bakterilere oranla sıcaklık hassasiyeti daha yüksektir (Speece, 1996). Metan üretimi sıcaklık artarken 35 °C de birinci pik değerine ulaşır ve 45°C civarında bir sınır ayırt edilir. Bu sınırın üzeri termofilik aralıktır ve 55°C' de maksimum değerine ulaşır (Öztürk, 1999). Düşük sıcaklıklarda aktif biyokütlenin büyümesi çok zor ve zaman alıcıdır ve anaerobik çamurun spesifik aktivitesi 35°C de, 20°C ye göre iki kat 10°C ye göre altı kat daha fazladır (Lettinga ve ark, 1980). Bundan dolayı reaktör düşük sıcaklıklarda işletilecekse dahi başlangıç periyodu mezofilik (veya termofilik) şartlarda yapılmalıdır ve her türlü şartta mikroorganizmalara zarar vereceğinden

dolayı ani sıcaklık değişimlerinden kaçınılmalıdır. (Brunetti ve ark.,1983; Lin ve Yang,1991).



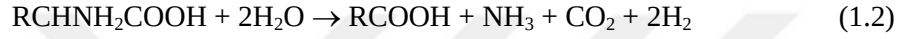
Şekil 1.9. Anaerobik parçalamada sıcaklığın proses hızına etkisi

Sıcaklık değişimine karşı aerobik proseslerle karşılaşıldığında anaerobik parçalama sıcaklık dalgalanmalarına karşı daha hassastır. Hatta kısa sürede gerçekleşen 1-2 derecelik değişimler reaktör performansın üzerinde önemli olumsuzluklara neden olabilmektedir. Bu olumsuz etkinin ortadan kalkması için çok daha uzun süreler gerekmektedir.

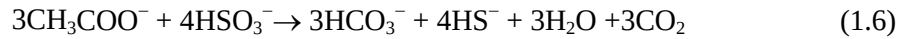
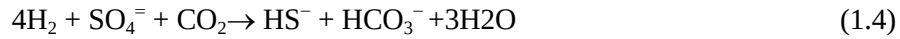
1.3.2.3. Alkalinite

Alkalinite anaerobik arıtma sistemleri için son derece önemli parametrelerden biridir. Uçucu yağ asitlerinin birikimi sonucu sistem pH'ının düşmesi alkalinite ile engellenmektedir. Alkalinite, atıksu bileşimine bağlı olarak metabolik olarak üretilebildiğinden dolayı metabolik alkalinite birçok atıksu için önemli bir özelliktir. Başlangıçta birkaç yüz mg/L olan giriş suyu alkalinitesi

arıtma çıkışında birkaç bin mg/L ye yükselebilir. Protein gibi azotlu organik bileşiklerin anaerobik ve aerobik parçalanmasından açığa çıkan amonyum oranına bağlı olarak metabolik alkalinite diye adlandırılan alkalinite oluşur. Bununla birlikte karbonhidratlar, şekerler, aldehytler, ketonlar ve esterler gibi bileşiklerin anaerobik parçalanması sonucu metabolik alkalinite oluşmaz. Proteinin anaerobik parçalanması sırasında amonyak ve bikarbonat oluşum reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Eğer protein 1/10 azot içeriyorsa tam olarak parçalanmış 1 g/L proteinden 0,1 g/L NH₄-N oluşur ve oluşan her 0,1 g/L NH₄-N için 0,36 g/L CaCO₃'ta eşdeğer 0,56 g/L NH₄HCO₃ meydana gelir (Speece, 1996). Ayrıca anaerobik metabolizma sırasında sülfat ve sülfitten indirgenmesinden de aşağıdaki reaksiyonlarda gösterildiği gibi metabolik alkalinite oluşur.



Anaerobik olarak indirgenen her 0,5 mol sülfattan veya 1 mol sülfitten 1mol metabolik alkalinite oluşur. Literatürlerde anaerobik arıtmanın sülfat indirgeme veriminin %50-98 olduğu dikkate alındığında sülfat indirgenmesi, anaerobik arıtma sistemlerinin önemli bir alkalinite kaynağıdır. Bunlardan dolayı

anaerobik arıtmada pH kontrolü için ihtiyaç duyulan alkalinite açısından, azotlu organik bileşiklerin, sülfatlı bileşiklerin ve uçucu yağ asitlerinin konsantrasyonu oldukça önemlidir. Ayrıca anaerobik arıtma sistemleri için bikarbonat alkalinitesi ve uçucu yağ asit tuzlarını da içeren toplam alkalinite arasındaki fark kritik bir öneme sahiptir. Bikarbonat alkalinitesi, toplam alkalinite ile uçucu yağ asiti eşdeğeri alkalinite arasındaki farka eşittir. Bikarbonat dışındaki toplam alkalinite fraksiyonu fazla miktarda uçucu yağ asitleri için tampon görevi yapamayacağından anaerobik arıtmada bikarbonat alkalinitesi öncelikli öneme sahip bir parametre olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca işletme sırasında, reaktörün asitleşmesinin erken habercisi olarak alkalinite önemli bir izleme parametresidir.

1.3.2.4. Nutrientler

Biyolojik sistemlerde yeni hücre sentezi ve enzimatik faaliyetlerin gerçekleşmesi için mikroorganizmaların nutrient ihtiyacı çok önemli bir husustur. Anaerobik arıtmada arıtılacak atıksuyun KOİ/N/P bakımından dengeli olması özellikle önemlidir. Aksi durumda azot ve fosfor eksikliğini gidermek için atıksuya azot ve fosfor ilave edilerek bu dengesizlik giderilmelidir. Anaerobik arıtmada atıksuyun bileşimine göre optimum KOİ/N/P oranları farklılık gösterebilir. Farklı organik maddelerin giderilen KOİ miktarlarına göre KOİ/N/P oranı değişimleri Çizelge 1.4’de verilmiştir. Bu oranlar çamur yaşı uzatılarak düşürülebilir ve ayrıca işletmeye alma zamanlarında KOİ/N/P oranlarının daha yüksek tutulmasında yarar vardır. N ve P gibi makro nütrientler yanında Na, K, Mg, Fe, S, Ni, Co, Mo ve Se, gibi iz elementler de anaerobik arıtma için gereklidir. Anaerobik arıtma için olumlu etkisi tespit edilmiş 8 iz element ve miktarları Çizelge 1.5 de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Anaerobik arıtmada bazı organik maddeler için teorik biyokütleyle dönüşüm (Y) ve optimum KOİ/N/P oranları (Öztürk,1999)

Organik bileşik	Y(g UKM/ g KOİ)	Optimum KOİ/N/P
Asetik asit	0,038	1420/6,7/1
Propiyonik asit	0,12	451/6,7/1
Bütirik asit	0,16	338/6,7/1
Uzun zincirli yağ asitleri	0,14	386/6,7/1
Karbonhidratlar	0,22	246/6,7/1
Yağlar	0,14	386/6,7/1
Proteinler	0,13	-

Çizelge 1.5. Anaerobik arıtmada önemli 8 iz elementin minimum miktarları (Asetat kullanım hızı 30-60 kg asetat/m³) (Öztürk, 1999).

İz elementler	Minimum miktar (mg/L reaktör-gün)	Reaktördeki iz element konsantrasyonu (mg/L)
S	10	4
Ca	5	3
Mg	1	3
Fe	1	0,5
Ni	0,2	<0,01
Co	0,1	0,05
K	100	555
Zn	0,1	0,05

1.4. Atık Arıtma Çamurlarının Anaerobik Parçalanması

Evsel atıksuların arıtılması sırasında uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerin sonucunda ara ve son ürün olarak atık arıtma çamurları oluşur. Bu çamurlar hacimlerinin azaltılması, içeriğinin iyileştirilmesi ve zararlı mikroorganizmalardan meydana gelebilecek sağlık problemlerini en aza indirmesi için çeşitli işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Bu işlemler ham çamurun su içeriğinin azaltılması, biyolojik bozunmaya uğrayabilecek organik maddelerin daha stabil ya da inert organik veya inorganik maddelere

dönüştürülmesi ve yasalara uygun şekilde bertaraf edilmesi şeklinde sıralanabilir (Werther ve Ogada 1999; Dewil ve ark., 2007). Atık çamurlara uygulanabilecek yöntemler içerisinde anaerobik parçalama organik maddeyi enerji bakımından zengin biyogaza dönüştürmesi, çamur hacmini azaltması, çamur içerisinde bulunan patojenleri yok edebilmesi ve organik maddenin parçalanması sonucu oluşabilecek koku problemlerini önlemesi gibi avantajlarından dolayı büyük öneme sahiptir. Bu nedenle anaerobik parçalama atıksu arıtma tesisi işletme maliyetini büyük oranda düşürür ve günümüzde modern atıksu arıtma tesislerinde temel bir işlem olarak düşünülmektedir. Üretilen biyogazın tesis için enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi de ayrıca göz önünde bulundurulması gereken önemli bir potansiyeldir. Anaerobik parçalama işleminin yukarıda belirtilen önemli avantajlarının yanında yavaş reaksiyon süresi, şok yüklemelere ve toksik maddelere karşı hassas olma ve işlemin karmaşık olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Özellikle atık çamurda bulunan ağır metaller gibi toksik bileşikler ve zor parçalanan organik maddeler anaerobik parçalama işleminde hız sınırlayıcı basamak olan hidroliz aşamasını daha da uzun sürede tamamlanmasına ve anaerobik popülasyonunun en hassas mikroorganizmaları olan metanojenlerin inhibe olmasına neden olmaktadır.

1.5. Arıtma Çamurlarının Biyolojik Parçalanabilirliğinin Geliştirilmesinde Uygulanan Ön İşlemler

Atık çamurun anaerobik parçalanması sırasında hidroliz basamağını hızlandırmak, daha kısa bekletme sürelerinde daha yüksek organik madde giderim verimi elde edilmesi ve anaerobik popülasyonu inhibe eden toksik maddelerin uzaklaştırılması için literatürde çok sayıda çamur arıtma yöntemleri çalışılmıştır. Bu yöntemler; mekanik işlemler (Hwang ve ark., 1997; Nah ve ark., 2000), termal işlem (Bougrier ve ark., 2008; Appels ve ark., 2010; Nielsen ve ark., 2011), kimyasal işlemler (Lin ve ark., 1997; Navia ve ark., 2002; Devlin ve ark., 2011; Li

ve ark., 2012) ve ultrasonik işlemler (Neis ve ark., 2000; Hogan ve ark., 2004; Kim ve Lee, 2012) olarak sıralanabilir. Bu ön işlemler çamur floklarını ve hücreleri parçalayarak hücre içeriğinde bulunan organik maddeleri serbest bırakarak çamur hidrolizini hızlandırır ve sonuç olarak anaerobik parçalama performansını artırır.

1.5.1. Fiziksel Ön İşlemler

Fiziksel ön işlemler organik maddenin parçalanması ve/veya öğütülmesi sonucunda hücre bileşiklerinin serbest kalması ve substrat yüzey alanının artırılmasına dayanır. Artan yüzey alanı substrat ile anaerobik bakteri arasında daha iyi bir temas sağlar ve bunun sonucunda anaerobik parçalama verimi artar (Carrere ve ark., 2010; Skiadas ve ark., 2005; Elliot ve Mahmood 2012). Esposito ve ark. (2011), yüksek partikül boyutlarının daha düşük KOİ giderimi ve metan üretimine neden olduğunu belirtmişlerdir. Aynı şekilde Kim ve ark. (2000), partikül boyutunun anaerobik bakterilerin maksimum substrat kullanım hızı ile ters orantılı olduğunu göstermişlerdir. Sonikasyon, lisiz, yüksek basınçlı homojenleştirici, maserasyon ve sıvılaştırma yöntemleri substrat partikül boyutlarının azaltılması için uygulanan fiziksel ön işlemlerdir. Sonikasyon işlemi titreşimli mil ile meydana gelir ve hücre yapısını ve flok matriksini mekanik olarak parçalar (Elliot ve Mahmood, 2007). Yüksek basınçlı homojenleştirici, çok yüksek basınç altında substratların homojenleşmesini sağlamaktadır (Mata-Alvarez ve ark., 2000). Maserasyon işlemi lif gibi maddelerin kırılmasını ya da kesilmesini sağlar (Hartmann ve ark., 2000).

Mekanik ön işlemlerin avantajları koku oluşturmaması, kolay uygulanabilir olması, diğer yöntemlere göre daha yüksek susuzlaştırma verimi sağlaması ve düşük enerji ihtiyacı şeklinde sıralanabilir. Bunların yanı sıra patojen giderimi sağlamaması ve donanımların zamanla tıkanması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Toreci ve ark., 2009; Perez-Elvira ve ark., 2006).

1.5.2. Ultrasonik İşlemler

Atık çamurların ultrasonik ön işlemler ile hidrolizi işlemin kolaylığı ve etkili olması nedeniyle uzunca bir süredir çalışılmaktadır (Khanal ve ark., 2007). Ultrason işlemi, titreşimli bir mil tarafından oluşturulan yüksek frekanslı ses dalgalarının sıvı içerisinde gaz kabarcıkları oluşturarak ortamda yüksek basınç ve sıcaklık meydana getirmesine dayanır. Ortamda bulunan hücre zarları ve flok yapıları yüksek sıcaklık ve basınç altında parçalanarak anaerobik parçalama için elverişli organik maddeler açığa çıkar (Tiehm ve ark., 2001; Yiying ve Huan, 2009; Chiu ve ark., 1997). Ultrason işlemi atık çamurun viskozitesini, susuzlaştırılmasını ve filtre edilebilirliğini de olumlu yönde etkilemektedir (Anderson ve ark., 2002).

1.5.3. Termal Ön İşlem

Termal işlem, literatürde en fazla çalışılan ön işlemlerden bir tanesidir ve endüstriyel ölçekli olarak başarılı şekilde uygulanmaktadır (Carrere ve ark., 2010; Carlsson ve ark., 2012; Cesaro ve Belgiorno, 2014). Termal ön işlemi, yüksek sıcaklıklarda ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) patojen giderimi sağlar, susuzlaştırma performansını artırır ve parçalanmış çözeltinin viskozitesini düşürerek işlenmesini kolaylaştırır (Edemann ve ark., 2005; Val del Rio ve ark., 2011; Liu ve ark., 2012). Termal işlemin asıl etkisi ise hücre zarlarını parçalayarak hücre içi organik bileşiklerin çözünmesini sağlamaktır (Ferrer ve ark., 2008; Marin ve ark., 2010; Protot ve ark., 2011; Bien ve ark., 2004). KOİ çözünürlüğü ile sıcaklık arasında doğru orantı mevcuttur. Yüksek çözünürlük ayrıca düşük sıcaklıklarda daha yüksek temas süresi ile de gerçekleştirilmektedir. Mottet ve ark., (2009), termal ön işlem yöntemlerini karşılaştırmışlar ve buhar ile elektrik ısıtma yöntemleri arasında önemli bir fark olmadığını, bunun yanında mikrodalga ışınları ile ısıtma yönteminin daha fazla biyopolimer çözebildiğini bildirmişlerdir. Mikrodalga ön işlemi ile daha yüksek derecede çözünme sağlanması makromoleküllerin polarizasyonu neticesinde olduğu belirtilmektedir (Toreci ve ark., 2009). Lignoselülozik substratlar göz

önüne alındığında 160 °C'yi geçen sıcaklıklar hemiselülozun çözünmesini sağlamakla beraber lignin gibi parçalanması çok zor maddelerin çözünmesini de sağlamaktadır. Bu tür maddelerin çözünmesi sonucu meydana gelen maddeler fenolik bileşiklerdir ve anaerobik mikrobiyal popülasyonu için inhibe etkisi yaratmaktadır (Henderiks ve Zeeman 2009).

Bougrier ve ark., yüksek sıcaklıklarda (>170 °C) yapılan termal ön işlemin kimyasal bağlar oluşturduğu ve bu nedenle partiküllerin toplanmasına ve yığılmasına sebep olduğunu belirtmişlerdir (Bougrier ve ark., 2006). Bu duruma örnek olarak Mallaird Reaksiyonu verilebilir. Bu reaksiyon karbonhidratlar ve amino asitler arasında gerçekleşir ve bunun sonucunda biyolojik olarak parçalanması zor kompleks substratlar meydana gelir. Bu reaksiyon çok yüksek sıcaklıklarda (>150 °C) veya uzun temas süreli düşük sıcaklıklarda (< 100 °C) meydana gelir (Elliot ve Mahmood, 2012; Penaud ve ark., 1999; Pinnekamp ve ark., 1989). Bu kimyasal reaksiyonlara ek olarak, termal ön işlem kolayca parçalanabilen maddelerde uçucu organik kaybına ve potansiyel metan üretiminde düşüşe neden olabilmektedir. Bu durum substrat türüne ve sıcaklık aralığına bağlıdır.

Protot ve ark. (2011), 100 °C'nin altında yapılan termal ön işlemlerin kompleks bileşikleri parçalamadığını ancak makro moleküllerin floklarının bozulmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Barjenbruch ve Kopplow (2003), 90°C de yaptıkları termal ön işlem çalışmasında benzer sonuçları elde etmişlerdir. Neyens ve Bayens (2003), termal ön işlemin proteinlerin çözünürlüğünü arttırdığını ve partikül haldeki karbonhidratların giderimini arttırdığını belirtmişlerdir. Appels ve ark. (2010), 70 °C'de 60 dakika boyunca yapılan termal ön işlem sonucunda çamurdan biyogaz üretiminde çok az bir artış olduğunu, 90 °C'de 60 dakika boyunca yapılan termal ön işleminde ise önceki çalışmaya göre biyogaz üretiminde 20 kat daha fazla artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Rafique ve ark. (2010), 70 °C

sıcaklıkta yaptıkları termal ön işlemde ham çamura göre %78 daha fazla biyogaz üretildiğini ve biyogazın %60'ının metan olduğunu belirtmişlerdir.

1.5.4. Kimyasal Ön İşlemler

Kimyasal ön işlemler, kuvvetli asit, baz veya oksidant madde kullanılarak organik maddelerin parçalanması olarak tanımlanır. Anaerobik parçalama işlemi genellikle alkaliniteyi artırarak pH ayarlamasına ihtiyaç duyması nedeniyle alkali ön işlemi diğer yöntemlere göre daha fazla tercih edilmektedir (Li ve ark., 2012). Asidik ön işlemi ve ozonlama gibi oksidasyon ön işlemleri de biyogaz üretimini ve hidroliz aşamasını geliştirmek için kullanılır. Kimyasal ön işlemlerin etkisi uygulanan metot türüne ve substrat karakterine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kimyasal ön işlem, yüksek miktarda karbonhidrat gibi kolayca parçalanabilen organik maddeler içeren substratlar için uygun değildir. Çünkü kimyasal işlemler sonucu kolayca parçalanabilen organik maddelerin hızlı bir şekilde parçalanması ve bunu takiben uçucu yağ asitleri birikimi meydana gelir. Bunun sonucunda da metanojenez safhasında olumsuzluklara neden olur. Buna rağmen lignin bakımından zengin substratlarda kesin bir olumlu etkisi olduğu bilinmektedir (Fernandes ve ark., 2009).

1.5.4.1. Asit Ön İşlemi (Asidifikasyon)

Asidifikasyon işlemi daha çok lignoselülozik bileşikler içeren substratlar için uygulanmaktadır. Lignini parçalayabilmesi haricinde hidrolitik bakterilerin asidik şartlarda hayatta kalabilmektedir (Mussoline ve ark., 2011). Asidifikasyon işlemindeki ana reaksiyon hemiselüloz bileşiklerinin monosakkaritlere hidrolizi ile birlikte ligninin yoğunlaşması ve çökmesidir (Kumar ve ark., 2011; Hendriks ve Zeeman, 2009). Güçlü asidik ön işlem sonucunda furfural ve hidroksi-metilfurfural gibi inhibe edici ara ürünler oluşur (Modenbach ve Nokes, 2012; Mussoline ve ark., 2011). Asit ön işleminin diğer dezavantajları ise kolayca parçalanmış şekerlerin

kompleks substratların parçalanması sırasında kaybedilmesi, asitlerin yüksek maliyeti, atık çamur içerisinde bulunabilen ağır metallerin giderilmemesi ve anaerobik arıtma işlemi öncesi nötralizasyon ihtiyacı olarak sıralanabilir (Modenbach ve Nokes, 2012; Kumar ve ark., 201; Taherzayed ve ark., 2008).

1.5.4.2. Alkali Ön İşlemi (Alkali Hidrolizi)

Alkali ön işlemi sırasında çözünme ve sabunlaştırma işlemleri oluşan ilk reaksiyonlardır (Carlsson ve ark., 2012). Bu reaksiyonlar sonucunda çamur içeriğindeki katı maddeler şişerek spesifik yüzey alanları artar ve substratların anaerobik bakteriler için teması kolaylaşır (Lopez-Torres ve Espinosa, 2008). Daha sonra çözünmüş KOİ konsantrasyonu, üronik asitlerin ve asetil esterlerinin sabunlaşması ve partiküllerin parçalanması sonucu oluşan çeşitli asitlerin nötralizasyonu gibi çeşitli eş zamanlı reaksiyonlar sonucu artış gösterir (Kim ve ark., 2003). Substratlar alkali yöntemlerle muamele edildiğinde biyokütle eklenen alkalinin bir kısmını tüketir, bu nedenle istenilen anaerobik parçalama verimini sağlamak için daha yüksek alkali miktarlarına ihtiyaç duyulabilir (Hendriks ve Zeeman, 2009).

Alkali çamur hidrolizi, flok yapısının ve hücre zarlarının hidroksil iyonu tarafından çözünmesi veya parçalanmasına dayanır. Hücre dışı polimer bileşikler çamur taneciklerine üzerine tutunarak floklar oluşturur. Bu bileşikler protein, hümitik maddeler, polisakkaritler yağlar ve nükleik asitler içerir (Dignac ve ark., 1998). Ekstrem pH değerleri proteinlerin doğal şeklini kaybetmesine, yağların sabunlaşmasına ve RNA'nın hidrolize olmasına neden olur (Zhang, 2002). Yüksek alkali konsantrasyonları çamur içeriğinde bulunan jellerin çözünmesi sadece kimyasal parçalama ile değil, aynı zamanda hidroksil gruplarının iyonlaşması ile de gerçekleşir. Bu da katı maddelerin daha yoğun bir şekilde yoğun şişmesine ve buna bağlı olarak çözünmesine neden olmaktadır (Neyens ve ark., 2004). Hücre dışı polimer bileşiklerin ve jellerin parçalanması sonucunda hücreler parçalanarak

içerinde bulunan maddeler organik ve inorganik maddeler açığa çıkar. Bu şekilde alkali ön işlemleri çamuru çözerek içeriğindeki iç suyu da açığa çıkarır.

Diğer çamur ön işlemleri metotlarıyla karşılaştırıldığında alkali ön işleminin kurulumunun ve çalıştırılmasının basit olması ve yüksek çamur parçalama verimi elde edilmesi gibi önemli avantajlara sahiptir (Jin ve ark., 2009).

Alkali hidrolizinde kullanılan kimyasallardan sodyum hidroksit (NaOH), kalsiyum hidroksite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) göre daha yüksek çözünme ve çözme verimine sahiptir (Lopez Torres ve Espinosa Llorens, 2008). Bir çok durumda NaOH'ın optimum dozu , 0,08-0,16 g/g toplam katı madde olarak belirtilmiştir (Lin ve ark., 1997; Lin ve ark., 2009). Daha yüksek dozlar çözünmüş katı madde konsantrasyonlarını daha sınırlı düzeyde arttırmaktadır, ancak artık NaOH'ın nötralizasyonu için gereken asit sarfiyatı da artacaktır. Ayrıca artan NaOH miktarıyla birlikte anaerobik reaktöre girecek Na^+ konsantrasyonu mikroorganizmaların aktivitesini inhibe edebilmektedir (Li ve ark., 2012).

Alkali hidrolizi, çamur işlenmesinde sıklıkla termal ön işlemleri ile birlikte uygulanır. Birçok çalışmada, atık çamurun parçalanmasında alkali ve termal ön işlemlerinin birlikte kullanılması neticesinde gerekli olan alkali dozunun ve sıcaklığın daha düşük seviyelerde olduğu belirtilmiştir (Shehu ve ark., 2012). Ekstrem sıcaklıklarda ve yüksek NaOH kullanıldığında oluşan problemler bu iki yöntemin bir arada kullanılmasıyla söz konusu olmayacağı belirtilmektedir (Li ve ark., 2012; Kim ve ark., 2003; Valo ve ark., 2004; Appels ve ark., 2010). Tanaka ve ark., (1997), yaptıkları çalışmada atık aktif çamura yalnızca alkali hidroliz işlemini uyguladıklarında optimum NaOH dozunun 0,6 g NaOH/ g UK olduğunu, termal alkali hidroliz işlemini uyguladıklarında ise 130 °C'de uygulanan işlemleri sonucunda optimum NaOH dozunun 0,25 g NaOH/ g UK olduğunu rapor etmişlerdir.

1.6. Atık Çamurun Karbonizasyonu

Karbonizasyon, biyokütlenin anaerobik şartlar altında yüksek sıcaklıklarda ısıtılması sonucu kokusuz yüksek karbon içerikli ürünlerin oluştuğu bir işlemdir (Bansan ve Goyal, 2005). Atık biyokütle özellikle gelişmekte olan ülkelerde genel enerji kaynağı olarak kullanılmasına rağmen lifli yapısı, düşük yoğunluğu, düşük ısı kapasitesi, yüksek nem içeriği, yüksek uçucu bileşenler içermesi ve yüksek alkali ile ağır metal içerebilmesi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ideal bir yakıt olarak gösterilmemektedir (Bridgeman ve ark., 2008; Pimchui ve ark., 2010; Yip ve ark., 2009; Demirbas, 2004; Demirbas, 2005). Biyolojik atık çamurlar gibi fiziksel yapısı, kimyasal bileşimi ve enerji potansiyeli mevsimsel hatta günlük değişiklik gösteren biyokütlelerin işlenmesi, taşınması ve depolanması birçok zorlukla karşılaşmaktadır. Bu tür zorluklarla başa çıkabilmek için biyokütleyi verimli bir enerji kaynağına dönüştürmeden önce ön işlem uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Günümüzde anaerobik parçalama, kurutma, piroliz, gazifikasyon ve fermantasyon gibi biyolojik ve termokimyasal ön işlemler bu amaçla kullanılmaktadır (Goyal ve ark., 2008; Saxena ve ark., 2009). Bu yöntemler içerisinde anaerobik parçalama ülkemizde daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak literatürde piroliz gibi termokimyasal ön işlemler düşük reaksiyon süreleri ve yüksek dönüşüm verimleri gibi avantajları nedeniyle daha çok tercih edildiği belirtilmektedir (Liu ve ark., 2013).

Son yıllarda birçok düşük maliyetli biyokütleden, özellikle endüstriyel ve zirai ara ürünlerden, karbon-bazlı adsorban üretimi ile ilgili yapılan çalışmaların sayısı gün geçtikçe artış göstermektedir. Polimerler (Yue ve ark., 2002), atık lastikler (San Miguel ve ark., 2003), ve odun talaşı (Tseng ve ark., 2003), badem kabukları (Toles ve ark., 2000), elma posası (Suarez-Garcia ve ark., 2001), şeker kamışı küspesi (Mohan ve Singh, 2002) ve fındık kabuğu (Bansode ve ark., 2003) gibi çeşitli türde zirai atıklar laboratuvar ölçekli çalışmalar ile başarılı şekilde aktif karbonlara dönüştürülmüştür.

Elde edilen biyokömürün özellikleri kullanılan ham maddeye göre değişiklik göstermektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu kömürün özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu tür maddelerden üretilen biyokömürün, düşük yoğunluğa ve büyük gözenek hacimlerine sahip olması nedeniyle gaz adsorpsiyonu için uygun olmamaktadır. Bu nedenle üretilecek biyokömürün uygulanacağı alana göre yöntem ve hammadde seçimi yapılması önemlidir.

Yeterli verimlilikte ve kalitede karbonizasyon ürünü elde etmek için önemli karbonizasyon parametreleri bulunmaktadır. Bunlar;

- Isıtma hızı,
- Son sıcaklık,
- Son sıcaklıkta kalma süresi,
- Hammaddenin türü

Düşük ısıtma hızlı işlem sonucunda, düşük uçucu organik madde giderimi ve yüksek katı madde verimliliği elde edilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimer yapıdaki bileşikler daha kararlı olmaktadır. Temel mikro karbon yapısı 500 °C'de oluşmaktadır. Karbonizasyon işlemi aşağıdaki özellikleri ile dikkate alınmaktadır (Girgis ve ark., 2002):

- Hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ve organik maddenin karbonca zenginleştirilmesi,
- İç hacmin genişletilmesi veya uçucu maddelerin giderilmesi ile alan genişlemesi,
- Karbonca zenginleşen maddede çapraz bağların oluşarak maddenin sertliğinin gelişmesi,

- Sınırlı iki boyutlu grafit yapısının artan sıcaklıkla birlikte gözenek gelişimine son vermesi.

Biyokütlenin karbonizasyonunda, daha ekonomik ve uygun bir başlangıç maddesi arayışı günümüzde bile hala devam etmektedir. Bu amaçla atıksu arıtma tesislerinde oluşan biyolojik arıtma çamurları aktif karbon üretiminde çok ilgi çekici bir ürün olarak görülmeye başlanmıştır (Chiang and You, 1987; Lu ve ark., 1995; Bagreev ve ark., 2001b; Tay ve ark., 2001; Calvo ve ark., 2001). Arıtma çamurlarından aktif karbon üretimi çamur hacminin azaltılması ve yeniden kullanılabilir ürün üretilmesi gibi önemli avantajlara sahip ilgi çekici bir yöntem olarak düşünülmektedir.

1.6.1. Biyokömür

Biyokömür, biyokütlenin oksijenden yoksun bir ortamda termokimyasal işlemler sonucu oluşan katı madde olarak açıklanmaktadır (IBI, 2013). Biyokömürler günümüzde yenilenebilir enerji kaynağı, toprak düzenleyicisi ve su arıtma malzemesi olarak kullanılmaktadır. Biyokömür üretimi için çeşitli yöntemler mevcut olmasına rağmen, ham biyokütlenin türü (ıslak ya da kuru) ve kullanım amacına göre istenilen özelliklere sahip biyokömür elde etmek için ön işlem yöntemi seçimi çok kısıtlıdır. Son yıllarda biyokömür üretimi için piroliz işlemi daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Biyokömürün ana elementi karbon olsa da, bundan başka hidrojen, oksijen, kül, iz miktarlarda azot ve kükürt de içerir (Liu ve ark., 2015). Biyokömürün elementel içeriği karbonizasyonda kullanılan ham maddenin türüne ve karbonizasyon işlemine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Duku ve ark., 2011; Kambo ve Dutta, 2015; Ahmad ve ark., 2014). Yüksek spesifik yüzey alanı, gözenekli yapısı, yüzey fonksiyonel grupları ve yüksek mineral içeriğine sahip olması nedeniyle biyokömürler su ve hava kirliliğinin giderilmesinde (Mohan ve

ark., 2014; Shen, 2015), katran gideriminde veya biyodizel üretiminde katalizör olarak (Konwar ve ark., 2014) ve toprak iyileştiricisi (Lone ve ark., 2015) olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda biyokömürlerin yakıt olarak kullanımı (Yu ve ark., 2014; Elleuch ve ark., 2013) ve süperkapasitör (Gupta ve ark., 2015; Jiang ve ark., 2013) olarak kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır.

Literatürde yapılan birçok çalışmada, biyokömürün toprağı iyileştirdiğini ve ürün alma verimini arttırdığını, karbondioksiti tutabildiğini ve kirleticileri adsorbe edebildiğini belirtilmiştir. Bunun yanında biyokömürlerin spesifik yüzey alanları ve mikropor hacimleri ticari aktif karbonlara göre daha düşük olması nedeniyle adsorpsiyon kapasitelerinin çok yakın ve hatta daha yüksek olabileceği belirtilmektedir (Chun ve ark., 2004).

1.6.2. Biyokömür Üretimi

Biyokömür üretimi amacıyla literatürde birçok yöntem mevcuttur. Bunlar piroliz, gazifikasyon ve hidrotermal karbonizasyon olarak bilinmektedir. Bunların dışında flaş karbonizasyon ve torrefaksiyon gibi yöntemlerde mevcuttur.

1.6.2.1. Piroliz Yöntemi

Piroliz, biyokütlenin çok yüksek sıcaklıklarda (300-900°C) oksijenden yoksun ortamda ısıtıldığı termokimyasal parçalama işlemidir. Bu işlem sonucunda karbonca zengin katı madde (biyokömür), kısmen yoğunlaşarak sıvı faza dönüşen uçucu madde (biyoyağ) ve CO, CO₂ CH₄ ve H₂ gibi gazlardan oluşan 3 ana formda madde oluşur. Reaksiyon süresi, sıcaklık ve ısıtma hızına göre piroliz işlemi 4 kategoriye ayrılır: yavaş, hızlı, ani ve orta piroliz (Laird ve ark; 2009; Onay ve ark., 2003; Bridgewater ve ark., 2000; Jones ve ark., 2009). Yavaş piroliz, diğer piroliz yöntemlerine göre daha yüksek katı elde etme potansiyeline (%25-35) sahip olmasından dolayı biyokömür üretim işleminde ana üretim prosesi olarak adlandırılmaktadır (Brownsort, 2009). Yavaş piroliz işlemi sırasında biyokütle 300-

900 °C sıcaklık aralığına uzun bekletme sürelerinde (2-4 saat) ve yavaş ısıtma hızı (10-30 °C/dk) ile ısıtılarak gerçekleştirilir (Onay ve ark., 2003). Reaksiyon süresi, sıcaklık, basınç, ısıtma hızı ve ham biyokütlenin nem oranı elde edilecek kömürün fizikokimyasal özelliklerini ve üretim potansiyelini etkileyen ana parametreler olarak belirtilmektedir (Brownsort, 2009; Laird ve ark; 2009; Şensöz ve ark; 2000; Onay ve ark., 2007).

Termal bozunma sırasında biyokütle içeriğinde bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin birbirlerinden bağımsız reaksiyonlar ile parçalanırlar. Bu reaksiyonlar, çapraz bağlama, depolimerizasyon ve kendilerine özgü sıcaklıklarda parçalanma ve katı, sıvı ve gaz ürünlerinin üretimi olarak sıralanmaktadır. Katı ve sıvı ürünler biyokömür ve biyoyağ olarak adlandırılır. Gaz kısım ise CO, CO₂, H₂ ve C₁-C₂ hidrokarbonlarından oluşan sentez gazından oluşmaktadır. Piroliz sonucu oluşacak ürünlerin verimliliği ham biyokütle materyalinin özelliklerine ve piroliz şartlarına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Piroliz ürünlerinin verimliliğini etkileyen bu şartlar reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve işlem süresidir. Genellikle piroliz sıcaklığının artmasıyla biyokömür verimliliği düşerken sentez gazının verimliliği artış gösterir (Inguanzo ve ark., 2001; Demirbas, 2004; Chen ve ark., 2003; Mohammad ve ark., 2013). Mohammad ve ark. (2013), ile Zhang ve ark. (2010), biyokömür ve asidik fonksiyonel grupların üretim verimi piroliz sıcaklığının artması ile azaldığını, bunların yanında kül oranı, pH ve karon stabilitesinin arttığını bildirmişlerdir. Biyoyağ üretim verimliliğinin en yüksek olduğu sıcaklığın 500 °C olduğu rapor edilmiştir (Chen ve ark., 2003). Bunun nedeni parçalanma işleminin daha yüksek sıcaklıklarda başlaması olarak gösterilmektedir (Lee ve ark., 2013).

Piroliz işlem süresinin ürün içeriğine etkisinin araştırılması amacıyla Zhang ve ark. (2010), yaptıkları çalışma sonucunda biyokömür üretim verimliliğinin sabit piroliz sıcaklığında işlem süresinin artması ile azaldığını rapor etmişlerdir. Bir başka çalışmada, Lu ve ark. (1995), 500-900 °C piroliz sıcaklıkları

arasında işlem süresinin artması ile spesifik yüzey alanının gözenek alanının iki saatlik işlem süresine kadar arttığını, iki saatten sonra ise azalmaya başladığını belirtmişlerdir.

Piroliz sıcaklığı yükseldikçe elde edilecek biyokömür miktarı azalır ancak mikro yapısı daha etkili bir biçimde gelişir. Eğer sıcaklık aşırı yüksek olursa karbon ve kömür yüzeyindeki fonksiyonel grupların kaybı çok yüksek olmaktadır. Bu nedenle piroliz sıcaklığının belirli bir seviyenin üzerinde olmaması gerekir.

1.6.2.2. Gazifikasyon

Gazifikasyon, biyokütle, kömür ve plastik gibi karbon içeren maddeleri gazifikasyon ajanları (hava, buhar, oksijen, CO₂ veya gaz karışımları) kullanarak gaz ürünlere dönüştüren kısmi oksidasyon işlemidir. Gazifikasyon işlemi sırasında gaz ürünler (H₂, CO, CO₂, N₂ vs.), sıvı ürünler (katran ve yağ) ve katı ürünler (kömür ve kül) oluşur. Gazifikasyon işlemi, gaz ürün üretimine odaklanması nedeniyle biyokömür üretim verimliliği %5-10 aralığında değişmektedir. Bu değer hızlı piroliz işlemindeki biyokömür verimliliğinde (%15-20) de oldukça düşüktür. Gazifikasyon mekanizması aşağıda gösterildiği gibi çeşitli aşamalara ayrılmaktadır. Ancak hiçbir aşama birbirinden sıcaklık ve basınç anlamında ayrılmaz. Hepsi bir bütün olarak gösterilmektedir.

Kurutma → Piroliz → Oksidasyon/Yakma → Gazifikasyon

Biyokütle içeriğindeki nem kurutma aşamasında buharlaştırılır ve bu aşamada harcanan enerji geri kazanılamamaktadır. Biyokütle içeriğindeki nem oranı maddeden maddeye değişiklik göstermektedir. Nem oranı çok yüksek olan biyoküteller, gazifikasyon işlemine tabi tutulmadan önce ayrı bir işlem ile kurutulması gerekmektedir.

Piroliz işlemi 150-400 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir ve lignin gibi sıcaklığa daha az dayanıklı organik içeriklerin parçalanması sonucu kömür, gaz ve sıvılar oluşur. Piroliz aşamasında gaz ürün olarak H_2 , CO, CO_2 , H_2O ile CH_4 gibi düşük molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlar oluşur. Sıvı faz olarak genellikle düşük molekül ağırlıkta organik maddeler içeren sümüksü yapıda katran oluşur. Ürün içeriği reaksiyon sıcaklığına, basınca ve sıcaklık yükselme hızına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Bazı gaz ürünlerinin ve kömürlerin oksidasyonu ve yanması gazifikasyon reaksiyonları için gereken enerji için önemli enerji kaynağıdır. Gaz kolonuna eklenen gazifikasyon ajanı, yanabilen ürünler ile reaksiyona girerek CO, CO_2 ve H_2O ile piroliz işleminde oluşan kömür ile de reaksiyona girerek CO_2 oluşturur.

Gazifikasyon aşamasında ise piroliz aşamasında oluşan kömürler çeşitli gazifikasyon reaksiyonları ile CO, CH_4 ve H_2 gazlarına dönüşür. Gazifikasyon işlemini etkileyen parametreler reaksiyon sıcaklığı, gazifikasyon ajanı türü, gazifikasyon ajanı/biyokütle oranı ve basınç olarak sıralanabilir. Taba ve ark., (47 K29), gazifikasyon işlemini etkileyen en önemli parametrenin sıcaklık olduğunu belirtmişlerdir. Sıcaklığın artmasıyla H_2 , CO ve karbon oluşumunun arttığı, CO_2 , CH_4 , hidrokarbon ve katran üretiminin azaldığını rapor etmişlerdir.

1.6.2.3. Hidrotermal Karbonizasyon

Piroliz ve gazifikasyon gibi kuru işlemler, biyokütledeki nem oranı düşük olduğu zamanlarda düşük enerji gereksinimi ile yüksek ürün verimi elde edilebilen işlemlerdir. Ancak biyokütlelerin birçoğu yüksek nem oranına sahiptir ve işlemde ayrı kurutma işlemine gereksinim duymaktadır. Hidrotermal karbonizasyon işlemi kuru proseslerdeki bu dezavantaja çare olarak gösterilen bir işlemdir. Hidrotermal karbonizasyon işlemi ile oluşan kömür genellikle, biyokömürden ayrı tutulması amacıyla hidrokömür olarak adlandırılır.

Hidrotermal işlemde, biyokütle ile su karışımı kapalı bir reaktöre eklenir ve sıcaklık stabilizasyon için kesin bir zamana kadar arttırılır. Bu sırada sıcaklığın 100 °C’de kalması için ortam basıncı da artmaktadır. Doygun basınç ortamında sıcaklığa bağlı olarak kömür (Roma’n ve ark., 2012; Xiao ve ark., 2012), biyoyağ (Chana ve ark., 2014) ve gaz ürünler (Kruse, 2009) oluşur. Bu hidrotermal işleme hidrotermal karbonizasyon adı verilir. Hidrotermal karbonizasyon 250 °C’nin altı, 250-400 °C arası ve 400 °C üzeri olmak üzere 3 aşamadan oluşur ve sırasıyla hidrotermal karbonizasyon, hidrotermal sıvılaştırma ve hidrotermal gazifikasyon olarak adlandırılır. HTK sırasında üretilen kömürdeki karbon içeriği, kuru işlemlerde üretilen kömürdekenden daha yüksektir (Sabio ve ark., 2016). Bu işlem sonucu üretilen ürünlerin verimliliği işlem sıcaklığına, basınca, işlem süresine ve su/biyokütle oranına bağlıdır (Beesley ve ark., 2011; Sabio ve ark., 2016).

1.6.3. Biyokömürlerin Aktivasyonu

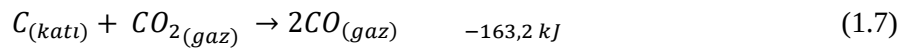
Biyokömürlerin ticari aktif karbonlar gibi adsorban olarak kullanılabilmesi için aktifleştirilmesi gerekir. Aktivasyon işleminde, karbonizasyon süresinde oluşmuş olan gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını karbonizasyonun koşulları ve hammaddenin yapısı belirlemektedir. Aktivasyon işlemi kimyasal ve fiziksel aktivasyon olmak üzere iki ana mekanizma ile gerçekleştirilmektedir. Fiziksel aktivasyonda, ham biyokütle öncelikle kömürleştirilir ve elde edilen kömür ikinci aşamada buhar ve karbondioksit gibi gazlar ile aktive edilir. Kimyasal aktivasyonda, kömürleştirme ve aktivasyon işlemleri aynı anda gerçekleşir. Ham biyokütle kimyasal maddelerle karıştırılarak inert atmosfer şartlarında kömürleştirilir. Kimyasal aktivasyon işlemi için fosforik asit (H_3PO_4), potasyum hidroksit (KOH) ve çinko klorür ($ZnCl_2$) en yaygın kullanılan aktivasyon kimyasallarıdır (Hayashi ve ark., 2002; Fierro ve ark., 2006). Kimyasal aktivasyon işlemi fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük reaksiyon

sürelerinde gerçekleşir. Bunun yanında kimyasal aktivasyon ile daha gelişmiş por yapısı elde edilmektedir (Yorgun ve ark., 2009). Aktivasyon için kullanılan kimyasallar içerisinde $ZnCl_2$ aktif karbon üretiminde en fazla kullanılan kimyasaldır (Hayashi ve ark., 2002). Kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen kömürler daha sonra asidik ya da bazik sularla yıkanarak aktivasyon kimyasalı kömürden uzaklaştırılır ve por yapısı uygun hale getirilir (Rodriguez-Reinoso, 2002).

1.6.3.1. Fiziksel Aktivasyon

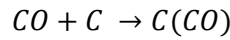
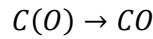
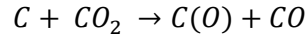
Fiziksel aktivasyon diğer bir adıyla gaz aktivasyonu, su buharı (Cha ve ark., 2010; Shen ve ark., 2015; Kastner ve ark., 2009; Gonzalez ve ark., 2009; Shim ve ark., 2015; Azargohar ve ark., 2008; Nabais ve ark., 2008), CO_2 (Jung ve Kim, 2014; Ros ve ark., 2006; Zhang ve ark., 2014; Zhang ve ark., 2004; Guo ve ark., 2009) ve ozon (Kastner ve ark., 2009; Jimenez-Cordero ve ark., 2015) gibi gazları kullanarak $700\text{ }^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda biyokömürlerin aktivasyonu anlamına gelmektedir. Fiziksel aktivasyon iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşama, karbonizasyon aşaması olarak adlandırılır ve karbonlu maddenin yüksek sıcaklıklarda ($>700\text{ }^{\circ}C$) yapılanmamış bölümleri seçici şekilde parçalanarak karbon yapısına yaklaşan gözenek yapısı iyi olan kısımlar açılarak iç yüzey alanını artırılması şeklinde gerçekleşir. İkinci aşamada karbon içeren iyi gözenekler aktivasyon reaksiyonları sonucunda tükenerek daha büyük gözenekler meydana gelmesi şeklinde gerçekleşir. Fiziksel aktivasyon ile gözenek oluşum işlemi reaksiyonlar sonucu karbonun tükenmesi ile bağlantılıdır.

Karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbonun CO_2 ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiyometrik tepkime denklemi aşağıdaki gibidir.

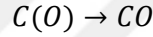
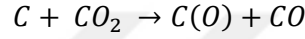


Bu reaksiyonun, aşağıda belirtilen reaksiyon mekanizmalarına göre gerçekleştiği belirtilmektedir (Smisek ve Cerny, 1970).

Mekanizma-1



Mekanizma-2



Bu iki mekanizma arasındaki temel farklılık, CO'nin olumsuz etkisinin açıklanmasından kaynaklanmaktadır. CO, hem aktif merkezler tarafından kimyasal olarak adsorplanmakta, hem de geri reaksiyonun hızını arttırmaktadır. CO₂ ile aktivasyon, buhar ile gerçekleştirilen aktivasyondan daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadır (850 - 1100 °C). CO₂ ile reaksiyon için genellikle alkali metal karbonatlar katalizör olarak kullanılmaktadır. CO₂ ile aktivasyonun endüstriyel uygulamalarında aktivasyonda kullanılan gaz, içerisine bir miktar buhar ilave edilmiş baca gazı karışımıdır.

Fiziksel aktivasyonun niteliği, aktive edilen biyokömüre, aktive edici gaza ve reaksiyon koşullarına bağlıdır. Nabais ve ark., (Nabais ve ark., 2008), kahve iç dokusundan ürettikleri biyokömürü su buharı ve CO₂ ile aktive etmişlerdir. Aktivasyon gazı olarak su buharı kullanıldığında aktivasyon seviyesinin daha yüksek olduğunu, CO₂ kullanıldığında ise spesifik yüzey alanının ve gözenek boyutlarının daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Bir başka çalışmada ise Reinoso ve ark., (Reinoso ve ark., 1995), zeytin çekirdeğinden ürettikleri biyokömürleri su buharı ve CO₂ ile aktive etmişlerdir ve sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Saf su buharı ile yaptıkları aktivasyon işleminde üretilen

kömürlerin CO₂ ile aktive edilen kömürlere göre daha küçük mikro gözenek hacmine sahip olduğunu, daha yüksek sıcaklıklarda seyreltilmiş su buharı kullanımında ise benzer mikro gözenek hacimlerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca su buharı kullanımının CO₂ kullanımına nazaran çok daha yüksek mezo ve makro poroziteye sahip kömürler elde ettiklerini bunun da daha büyük gözenek boyutlarına neden olduğunu belirtmişlerdir.

Zhang ve ark., (2004), zeytin çekirdeklerinden hızlı piroliz işlemi ile ürettikleri biyokömürlere CO₂ aktivasyonunu uygulamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre aktivasyon sıcaklığının artması ile spesifik yüzey alanının ve mikropor hacminin arttığını rapor etmişlerdir. Ancak aktivasyon süresinin artması ile spesifik yüzey alanının azaldığını belirtmişlerdir.

1.6.3.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işleminde biyokütle, dehidrasyon maddesi ve oksitleyici ortam özelliği gösteren aktivasyon kimyasalları ile karıştırılması ve mikro gözenekler daha sonra dehidrasyon ve oksidasyonu sonucunda oluşur. Kimyasal aktivasyonun kimyasalların aparatlarda korozyona neden olması, aktivasyon kimyasalların zor geri kazanımı ve kimyasalların pahalı olması gibi dezavantajları olmasına rağmen aktivasyon verimliliği fiziksel aktivasyona göre oldukça yüksektir.

KOH (Lehmann ve Joseph. 2009; Cha ve ark., 2010; Kastner ve ark., 2009), NaOH (Ros ve ark., 2006; Park ve ark., 2013), NH₃ (Zhang ve ark., 2004), K₂CO₃ (; Hayashi ve ark., 2002) ve ZnCl₂ (Tay ve ark., 2009; Wu ve ark., 2004; Angın ve ark., 2013) gibi bazı kimyasalların yanında H₃PO₄ (Shen ve Chen., 2015; Ros ve ark., 2006; Zhang ve ark., 2005), H₂SO₄ (Zhang ve ark., 2005) ve HCl (Ko ve ark., 2011) gibi asitler de kömürlerin kimyasal aktivasyonunda kullanılan kimyasal maddelerdir. Fiziksel aktivasyonun aksine kimyasal aktivasyonda, karbonizasyon ve aktivasyon aynı anda gerçekleşmektedir.

Karbonizasyon işleminden önce biyokütle ile aktivasyon kimyasalı karıştırılarak belirli bir süre bekletilir. Ardından yüksek sıcaklıkta kömürleştirilen biyokütle yıkanarak bu kimyasallardan arındırılır ve kurutulur. Bu yöntemin ana dezavantajı da bu yıkama işlemidir. Yıkama sonrası aktivasyon kimyasalı ile birlikte biyokütle içeriğinde bulunan inorganik fraksiyonlar birlikte su ile uzaklaşır. Ancak bu dezavantajın yanında aktivasyon sıcaklığının fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi gibi çok önemli bir avantajı da mevcuttur.

Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre önemli üstünlükleri:

- Aktivasyonun tek aşamada gerçekleşmesi,
- Daha düşük aktivasyon sıcaklığına ihtiyaç duyması,
- Daha düşük aktivasyon süresine ihtiyaç duyması,
- Daha yüksek katı ürün verimi,
- Gelişmiş mikro gözenek hacimleri elde edilmesi,
- Daha büyük yüzey alanları oluşturması olarak sıralanmaktadır.

Olumsuz yönleri ise:

- Kullanılan aktivasyon maddesinin çevre olumsuz etkileri,
- Aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıkların oluşması,
- Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama işlemine ihtiyaç duyması şeklinde sıralanmaktadır.

Kimyasal aktivasyon işleminde önemli bir faktör susuz aktivasyon maddesi ile başlangıç biyokütlenin ağırlıklarının oranı olarak tanımlanan impregnasyon

derecesidir. Hammadde ile aktivasyon maddesi karbonizasyon işleminden önce aşağıdaki yöntemler ile muamele edilmektedir.

- Hammadde ile aktivasyon maddesinin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması,
- Hammadde ile aktivasyon maddesinin belirli bir derişimdeki çözeltisinin karıştırılması,
- Hammadde ile aktivasyon maddesinin birlikte yoğurularak hamur haline getirilmesi sonrasında 105 °C’de kurutulması.

Hammadde ile aktivasyon maddesinin doğrudan karıştırılması, daha ziyade toz aktif karbon üretimi amacıyla uygulanmaktadır. Partikül aktif karbon üretiminde genellikle çözeltiden impregnasyon yöntemi tercih edilmektedir. Bu tür aktif karbon üretiminde aktivasyon maddesi ile hammaddenin teması daha büyük önem kazanmaktadır. Aktivasyon maddelerinin çözeltisi ile hammadde taneciklerinin oda sıcaklığında karıştırılarak belirli bir süre bekletilmesi sonrasında ısı işleme tabi tutulması da uygulanan bir başka impregnasyon işlemidir (Budinova ve ark., 2006).

Ros ve ark., (2006), arıtma çamurundan ürettikleri biyokömüre fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemlerini uygulayarak sonuçları karşılaştırmışlardır. Çalışmalarına göre kimyasal aktivasyon ile elde ettikleri aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Kimyasal aktivasyon maddesi olarak KOH ve NaOH kullanmışlardır ve KOH’in daha yüksek özellikli karbon ürettiğini rapor etmişlerdir.

Angın ve ark., (2013), aspir tohumundan ürettikleri biyokömüre $ZnCl_2$ kullanarak kimyasal aktivasyon işlemi uygulamışlardır. Ürettikleri aktif karbonun özelliklerini farklı kimyasal dozu ile aktivasyon sıcaklığının etkisini inceleyip ve metilen mavisi adsorpsiyon verimini incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda

kömürün porozitesi, yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesinin aktivasyon sıcaklığı ve kimyasal dozun artması ile artış gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Kimyasal aktivasyon maddeleri arasından $ZnCl_2$ aktif karbon üretiminde en yaygın kullanılan bileşiktir. Kiraz çekirdeği (Olivares-Marin et al., 2006), pavlonya odunu (Yorgun et al., 2009), nar çekirdeği (Ucar et al., 2009), fıstık kabuğu (Aygün et al., 2003), fındık kabuğu (Demiral et al., 2008), pirinç çeltiği ve şeker kamışı küspesi (Kalderis et al., 2008), ve vişne çekirdeğinden (Angın, 2013a) üretilen biyokömürlerin çinko klorür ile kimyasal aktivasyonu ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır.

Dong Xia ve ark (2016), hayvan atıklarının anaerobik çürütülmesi sonucu oluşan atık çamurdan ürettikleri biyokömürlere kimyasal aktivasyon işlemi uygulamışlardır. Aktivasyon amacıyla KOH, NaOH, $AlCl_3$ ve $ZnCl_2$ kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre $ZnCl_2$ ile aktive edilen kömürlerin diğerlerine göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu ($516,67 \text{ cm}^2/\text{g}$) ve daha etkili gözenek yapısına sahip olduğunu ve arsenik gideriminde daha verimli olduğunu rapor etmişlerdir.

1.6.3.3. Üretilen Biyokömürlerin HCl ile Yıkamasının Önemi

HCl yıkaması, üretilen biyokömürlerin inorganik içeriklerini azaltmak amacıyla uygulanan bir işlemdir. İnorganik içeriğin azalması ile birlikte biyokömürlerin BET yüzey alanlarında ciddi bir artışa neden olduğu belirtilmektedir. Ros ve ark., (2007), ürettikleri biyokömürleri HCl ile yıkamalarının ardından BET yüzey alanının $49 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $428 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükseldiğini rapor etmişlerdir. Ros ve ark., (2006a) yaptıkları bir başka çalışmada ise HCl ile yıkama sonrasında ürettikleri biyokömürlerin BET yüzey alanının $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $188 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükseldiğini belirtmişlerdir. Yüzey alanlardaki bu ciddi artışın sadece inorganik fraksiyonların uzaklaştırılması ile değil, aynı zamanda karbon fraksiyonlarına erişilebilirliği geliştirdiğini belirtmişlerdir. Kömürlerin HCl

yıkamasına karşı gösterdikleri farklılık, üretilen kömürlerin içeriğindeki demir, kalsiyum ve alüminyum içeriğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Bagreev ve ark., (2001b), 400 °C sıcaklıkta ürettikleri biyokömürlerin BET yüzey alanlarının HCl ile yıkanmasının ardından azaldığını rapor etmişlerdir. Bunun nedenini düşük karbonizasyon sıcaklıklarının inorganik asitlerin ve tamamen karbonlaşmış organik maddelerin dehidroksilasyonlarının verimli şekilde gerçekleşmemesine sebep olduğunu rapor etmişlerdir.

1.6.3.4. Atık Çamurların $ZnCl_2$ ile Kimyasal Aktivasyonu

$ZnCl_2$ kimyasal aktivasyon işleminde en yaygın olarak kullanılan kimyasal maddelerden bir tanesidir. Literatürde atık anaerobik çamur ile yapılan çok az sayıdaki çalışmada $ZnCl_2$ aktivasyon kimyasalı olarak kullanılmıştır. $ZnCl_2$ ile yapılan çalışmalarda optimum şartlar çok geniş aralıklarda belirtilmiştir. Örneğin; Jeyaseelan ve Lu, (1996) yaptıkları çalışmada optimum şartları 650 °C'de 2 saat olarak belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada Bagreev ve ark., (2001d) 600 °C'de bir saat, Chiang ve Yu, (1987), 550 °C'de 1 saatlik sürenin yeterli olduğunu savunmuşlardır.

$ZnCl_2$ genellikle dehidrasyon kimyasalı olarak adlandırılır ve kömür porozitesini arttırdığı bilinmektedir (Balci ve ark., 1994). Karbonizasyon işleminde kömür iç yapısına bağlanan çinko iyonları karbonizasyon işleminin ardından yıkama işlemi ile kömürden uzaklaştırılması sonucunda çamur gözenek yapısı, porozitesi ve yüzey alanında artış olmaktadır. Temelde karbon iskeletinin aromatikleştirilmesini geliştirirken bir yandan da gelişmiş gözenek yapısı oluşmasını sağlamaktadır (Yue ve ark., 2002). Bunlara ek olarak HCl ile yıkama işlemi sonucunda kömüre bağlı bulunan $ZnCl_2$ ve ZnO bileşiklerinin uzaklaştırılması ile biyokömürün mikro ve mezo gözenek yapısının gelişmesi de sağlanabilmektedir. Ayrıca kömür porozitesi, buharlaştırma işlemi ile de geliştirilebilmektedir (Bagreev ve ark., 2001d).

ZnCl_2 ile yapılan aktivasyon işlemlerinde ZnCl_2 'in kaynama noktasının 732°C olması aktivasyon sıcaklığı seçiminde sınırlayıcı faktör olarak gösterilmektedir (Lu ve Lau, 1996). Buna rağmen kömürlerdeki gözenek oluşumu ZnCl_2 'ün uzaklaştırılması sırasında oluşması nedeniyle 732°C 'in üzerinde yapılan karbonizasyon işlemleri de uygulanabilmektedir. Lu ve Lau, (1996 K28) ile Bagreev ve ark., (2001d), sırasıyla 850°C 'de 2 saat ve 950°C 'de bir saat işlem sonucunda $297\text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanına sahip biyokömür elde etmişlerdir. Lu ve Lau, (1996), 550°C 'de kömürleştirme işlemi için daha yüksek işlem sürecinde (4 saat) ve daha düşük ZnCl_2 konsantrasyonlarına (5M yerine 3M) gereksinim olduğunu rapor etmişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan kömürleştirme için buharlaşma sırasında kaybedilen ZnCl_2 'ü telafi etmek için daha yüksek ZnCl_2 konsantrasyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

ZnCl_2 ile kimyasal aktivasyon sırasında dikkate alınması gereken diğer bir faktör de ısıtma hızıdır. Düşük ısıtma hızları gaz oluşumunu yavaşlatması, gözenek oluşumu sırasında kömürün deformasyonunu ve parçalanmasının engellemesi nedeniyle genellikle tercih edilmektedir (Bansal ve ark., 1988). Buna rağmen Tay ve ark., (2001b), $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızının altında üretilen kömürlerin BET yüzey alanlarının daha düşük olduğunu rapor etmişlerdir.

ZnCl_2 ile üretilen aktif karbonlar genellikle HCl çözeltisi ile yıkanmaktadır. HCl ile yıkama karbon üzerinde kalan fazla ZnCl_2 'nin uzaklaştırılması ve ikincil reaksiyon ürünlerinin uzaklaştırılması için gereklidir. Buna rağmen Chen ve ark., (2002), HCl ile yıkamanın ZnCl_2 gideriminde yeterli olmadığını savunmuşlardır. SEM mikroskoplarından aldıkları görüntülerde gözenek içlerinde ZnCl_2 tuzlarının hapsediğini görmüşlerdir. Buna ek olarak Bagreev ve ark., (2001d), yüksek aktivasyon sıcaklıklarında (600°C ve üzeri) ZnCl_2 giderim veriminin azaldığını belirtmişlerdir. Rozada ve ark., (2005a) ise atık çamurlardan üretilen biyokömürlerin tekrar edilen yıkamalar ile ciddi miktarda ZnCl_2 'nin uzaklaştırılabildiğini savunmuşlardır. 6 döngüde, her bir döngüde 30

dakika boyunca %10'luk HCl çözeltisi içinde yıkama ve sonrasında saf su ile temizleme işlemleri ile başlangıç $ZnCl_2$ konsantrasyonunun %96'sı kömürden uzaklaştırılmıştır.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı $ZnCl_2$ ile yapılan kimyasal aktivasyon işlemlerinde işlem sıcaklığı ve ısıtma hızı en önemli parametrelerdir. $ZnCl_2$ 'nin kömürden uzaklaştırılması için HCl çözeltisi ile yıkamak ve gerektiği zamanda bu döngüyü tekrarlamak gerekmektedir.

1.6.3.5. Atık Çamurların H_3PO_4 ile Kimyasal Aktivasyonu

Fosforik asit, aktivasyon işlemi sonucunda kömürden uzaklaştırılmasının çok kolay olması (Molina-Sabio ve ark., 1995) ve daha düşük aktivasyon sıcaklıklarına ihtiyaç duyulması (Guo ve Rockstraw, 2007) nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Literatürde fosforik asit kullanılarak çeşitli biyokütlelerden aktif karbon üretimi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Odun talaşı (Inguanzo ve ark., 2001; Mohammad ve ark., 2013; Ayllon ve ark., 2006), şeftali çekirdeği (Heidari ve ark., 2014; Abu El-Rub ve ark., 2008; Boucher ve ark., 2000), zeytin çekirdeği (Inguanzo ve ark., 2001; Boucher ve ark., 2000), fındık kabuğu (Lu ve ark., 1995), zeytin yağı karasuyu (Bandosz ve ark., 2006) ve kahve çekirdeği (Lee ve ark., 2013) kullanılan hammaddelerden bazılarıdır. Ancak yapılan birçok çalışmada fosforik asitin, arıtma çamurlarının kimyasal aktivasyonunda yeterli verimliliğe sahip olmadığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda elde edilen en yüksek BET yüzey alan değeri $289 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak gösterilmektedir (Zhang ve ark., 2005).

Budinova ve ark., (2006), huş ağacından H_3PO_4 ile N_2 ve buhar olmak üzere iki farklı gaz atmosferinde aktivasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca bir tane numunede hem H_3PO_4 hem de buhar ile aktivasyon yapmışlardır. Buhar aktivasyonu ve fosforik asit aktivasyonunun kombinasyonu yüksek yüzey alan ve iyi gelişmiş porozite oluşumunu sağladığını rapor etmişlerdir.

Serrano ve ark., (2005), kestane ağacından H_3PO_4 ile farklı aktivasyon sıcaklığı, H_3PO_4 derişimi ve impregnasyon süresinin yüzey özellikleri ve gözenek boyut dağılımına etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda, H_3PO_4 işlemi ile gerçekleştirilen aktivasyon işleminde katı ürün veriminde, impregnasyon işlemi yapılmayan numuneye göre çok az miktarda düşüş olduğunu, 500 °C'ye kadar BET yüzey alanının arttığını (735-783 m²/g), 600 °C'de ise BET yüzey alanının azaldığını (551-658 m²/g) rapor etmişlerdir.

Fosforik asit, $ZnCl_2$ ve H_2SO_4 gibi asidik bir aktivasyon kimyasalıdır. Bu nedenle oksijen bazlı fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girerek dehidrasyon işlemini hızlandırarak çeşitli yüzey alanları oluşturabilmektedir. Karbon iskeletinin kömürleştirilmesi ve aromatisasyonu sonucunda gözenek yapısının geliştirilmesini sağlamaktadır (Benaddi ve ark., 1998; Hsu ve Teng, 2000; Jagtoyen ve ark., 1992). Buna rağmen Hsu ve Teng, (2000), yaptıkları çalışma sonucunda fosforik asitin, çinko klorüre göre porozite oluşumunda daha az etkili olduğunu belirtmişlerdir.

1.6.4. Biyokömürlerin Uygulama Alanları

Biyokömürler üretimi sırasında uygulanan işlem parametrelerine göre farklı özelliklerde üretilmektedir ve üretilen bu farklı özellikteki biyokömürler, çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Bu uygulama alanları arasında adsorban olarak kullanımı en yaygın uygulama şeklidir. Bunun dışında katalizör, toprak düzenleyicisi ve yakıt olarak da kullanılabilir.

1.6.4.1. Adsorban

Aktif karbon genellikle yüksek spesifik yüzey alanına ve gözenek fraksiyonlarına sahip, oksijen içerikli fonksiyonel gruplar içerir ve yüzeyinde aromatik bileşikler bulunur (Kim ve ark., 2015; Park ve ark., 2015). Bu özelliklerinden dolayı aktif karbon birçok kirliliğin gideriminde kullanılmaktadır (Moon ve ark., 2014; Ko ve ark., 2015; Xiao ve ark., 2015; Mahmoudi ve ark.,

2015; Park ve ark., 2015). Biyokömürlerin üretim aşamaları ve sonrasında yapılan araştırmalar sonucunda, biyokömürlerin değişken yüzey alanlara sahip olduğu, gözenek yapısının ve üzerinde bulunan fonksiyonel grupların aktivasyon işlemleri ile geliştirilmesi sonucunda adsorban madde olarak kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır (Mahmoud ve ark., 2016; Park ve ark., 2016; Ding ve ark., 2016; Ruthiraan ve ark., 2015).

Biyokömürün adsorpsiyon özellikleri, kömür üretiminde kullanılan hammaddeye bağlıdır. Xu ve ark., (2011), 4 farklı (kanola, fıstık, soya fasulyesi ve pirinç kabuğu) biyokütleden biyokömür üretmişlerdir. Üretilen biyokömürler ile metil moru adsorpsiyonu çalışmışlardır. Metil moru adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla kanola, fıstık, soya fasulyesi ve pirinç kabuğundan üretilen biyokömürler olarak belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre adsorpsiyon kapasitesi biyokömürlerin içerdiği negatif yüklü iyonların miktarına bağlı olduğunu rapor etmişlerdir. Xu ve ark., (2013), aynı koşullarda pirinç çeltiğinden ve hayvan atıklarından biyokömür üretimi yapmışlar ve Pb, Cu, Zn ve Cd adsorpsiyonu çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitesinin kullanılan ham madde ile doğrudan bağlı olduğunu bunun nedenini ise biyokömür içeriğinde bulunan CO_3^{-2} ve PO_4^{-3} gibi mineral bileşenlerin kullanılan hammaddeden hammaddeye değişiklik gösterdiğini belirtmişlerdir.

Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen diğer bir önemli etken ise biyokömür üretim sürecindeki parametrelerdir. Piroliz sıcaklığının biyokömür adsorpsiyon özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla birçok çalışma literatürde mevcuttur (Ahmad ve ark., 2012; Zhou ve ark., 2010; Ding ve ark., 2014). Piroliz sıcaklığındaki artış, biyokömür içeriğindeki karbon içeriğinin, spesifik yüzey alanının ve porozitesinin artmasına neden olmaktadır. Ancak bunun yanında oksijen temelli fonksiyonel grupların azalmasına neden olur. Ahmad ve ark., (2012), piroliz sıcaklığının artmasının biyokömürün spesifik yüzey alanının, mikro porozitesinin ve karbon içeriğinin artmasına bunun sonucunda da adsorpsiyon

kapasitesinin arttığını rapor etmişlerdir. Ayrıca Zhou ve ark., (2010), piroliz sıcaklığının artması ile üretilen çam kömürünün benzen ve nitrobenzen adsorpsiyon kapasitesinde artışa neden olduğunu belirtmişlerdir.

Çözelti pH'ı adsorpsiyon işlemini etkileyen diğer bir önemli parametredir. Tan ve ark., (2015), evsel arıtma çamurundan ürettikleri biyokömürleri kullanarak kadmiyum (Cd) adsorpsiyonu çalışmışlardır. Cd adsorpsiyon kapasitesinin çözelti pH'ı 2 veya altında olduğunda 20 mg/g, 3 ve üzerinde olduğunda ise 40 mg/g olduğunu rapor etmişlerdir. Xu ve ark., (2011) ayrıca pH artışının biyokömür üzerinde bulunan fenolik-OH gruplarının çözünmesine neden olduğunu ve bunun da adsorban ile adsorplanan madde arasındaki elektrostatik etkileşimin artmasına neden olduğunu belirtmişlerdir.

Biyokömürler ile ağır metal giderimi ile alakalı literatürde birçok çalışma mevcuttur (Shim ve ark., 2015; Xu ve ark., 2013; Kim ve ark., 2013; Cho ve ark., 2013; Samsuri ve ark., 2014; Ding ve ark., 2015; Roh ve ark., 2015; Fattah ve ark., 2015; Elaigwu ve ark., 2014). Ayrıca organik maddelerin biyokömürler ile giderimi de günümüzde çok ilgi gören bir çalışma konusudur (Zhu ve ark., 2014; Liu ve ark., 2012; Sun ve ark., 2015; Mubarik ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2015). Hayvanlar ve bitkiler için antibiyotik olarak kullanılan tetrasiklinin biyokömür ile adsorpsiyonu ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Biyokömürlerin çözelti içerisindeki kirlilikleri gideriminin yanında hava kirleticilerinin gideriminde de kullanıldığı bilinmektedir. Lee ve ark., (2011), gaz halindeki formaldehitin adsorpsiyonunu farklı aktivasyon yöntemleri ile ürettikleri aktif çamur kömürü ile çalışmışlardır. Çalışma sonucunda, aktivasyon işlemi uygulanmadan üretilen kömürün bile ticari aktif karbondan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Aktivasyon işlemi ile de adsorpsiyon kapasitesinin daha da arttığını rapor etmişlerdir. CO₂, küresel ısınmaya neden olan en önemli sera gazıdır ve adsorpsiyon işlemi ile giderilebilmektedir. Creamer ve ark., (2014), şeker kamışından farklı sıcaklıklarda ürettikleri kömürler ile CO₂ adsorpsiyonu

çalışmışlardır. Yüksek sıcaklıkta üretilen biyokömürlerin çok daha yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesine (73,55 mg/g) sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

1.6.4.2. Katalizör

Biyokömürler sentez gazı saflaştırılmasında ve biyodizel üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır. Gazifikasyon işleminin piroliz aşamasında oluşan katran, hammaddenin içerdiği organik bileşenlerden oluşur. Katran, içerisinde 1 ile 5 halkalı aromatik bileşikler, hidrokarbonlar ve çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH) içermesi nedeniyle toksik etki göstermekte ve aerosol oluşturması sonucu filtreleri, reaktörü ve gazifikasyon yollarını tıkamasına neden olmaktadır (Shen ve ark., 2015). Bu nedenle gazifikasyon işlemi sırasında oluşan bu katranın giderimi oldukça önemlidir. Bu amaçla birçok fiziksel ve kimyasal yöntem mevcuttur (Hasler ve ark., 1999; Paethanom ve ark., 2012; Phuphuakrat ve ark., 2010 ve 2011; Nair ve ark., 2003). Bu yöntemler sırasında Nikel bazlı katalizörler, alkali metal katalizörler ve dolomit destekleyici madde olarak kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda kömür de bu işlemleri destekleyici madde olarak kullanılmaya başlanmıştır (Abu El-Rub ve ark., 2008; Chen ve ark., 2009; Qian ve Kumar, 2015).

Biyodizel, alkol ile bitkisel ve hayvansal yağların esterleştirilmesi sonucu oluşan metil esterlerinin karışımı bir yakıttır. Esterifikasyon işleminde serbest yağ asitleri ve alkol reaksiyona girerek biyodizel ve su oluşturur. Bu işlem için genellikle katı fazlı katalizörler kullanılsa da son yıllarda biyokömür bu işlem için kullanılmaya başlamıştır (Dehkhoda ve ark., 2010).

1.6.4.3. Toprak Düzenleyicisi

Biyokömürlerin toprağa uygulanması sadece toprak içeriğindeki karbonu tutmakla kalmaz aynı zamanda asidik toprakları nötralize ederek toprak kalitesini de iyileştirir (Yuan ve ark., 2011). Bunlara ek olarak, biyokömürlerin içerdiği

fenolik, karboksilik ve hidroksil fonksiyonel grupları topraktaki H^+ iyonları ile reaksiyona girerek toprak pH'ını yükseltir. Ayrıca kömür içeriğindeki silikatlar, karbonatlar ve bikarbonatlar da H^+ iyonları ile reaksiyona girerek toprak pH'ını kontrol altında tutar. Yuan ve ark., (2011), 10g/kg oranında 9 farklı üründen elde ettikleri kömürleri toprağa uygulamışlar ve 60 gün sonunda toprak pH'ının 0,59 ile 1,05 aralığında yükseldiğini rapor etmişlerdir.

Biyokömür ayrıca yüksek konsantrasyonlarda azot, fosfor, kalsiyum ve potasyum içerir. Toprak içi adsorpsiyon haricinde kömür içeriğindeki bu besin maddeleri toprak kalitesini arttırmaktadır. Ayrıca bu maddeleri toprak organizmaları da kullanarak toprak aktivitesinin gelişmesine olanak sağlamaktadır. Biyokömürlerin toprak düzenleyicisi olarak kullanılması aynı zamanda sera gazı konsantrasyonunu da düşürmektedir. Biyokütlelerin direk yanması sonucu atmosfere ciddi miktarlarda karbondioksit gazı bırakırken piroliz ve gazifikasyon işlemleri sonucu karbon kömüre dönüştürülür.

Yukarıda belirtilen kullanımların dışında biyokömürler yakıt, süperkapasitor ve elektrot olarak da kullanımları mevcuttur (Jung, 2000; Inal ve ark., 2015; Abioye ve ark., 2015; Hwang ve ark., 2015; Krishnamurthy ve ark., 2014; Klechikov ve ark., 2015; Choi ve ark., 2015; Heo ve ark., 2015). Biyokütle, yeniden kullanılabilir olması ve çeşitli kullanışlı malzemelere dönüştürülebilme özellikleri nedeniyle çok özel bir kaynaktır.

1.6.5. Aktif Karbon ve Biyokömürlerin Karakterizasyonu

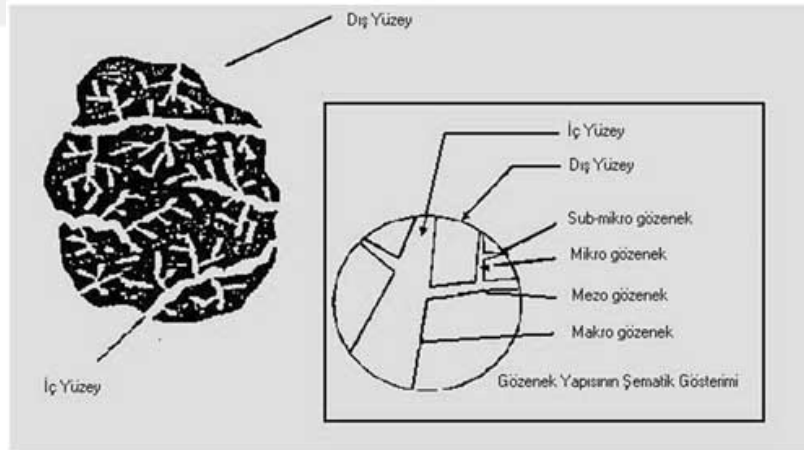
Aktif karbonun karakterizasyonunda en önemli parametrelerden biri yüzey alanıdır. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir ve azot gazı kullanılarak ölçülür. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı

ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür.

Aktif karbonun diğer bir önemli özelliği de gözenek yapısı ve büyüklüğüdür. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır (Mc Dougall, 1991; Tsai ve ark., 1998; Patrick, 1998; Dias ve ark., 2007; Küçükgül, 2004):

- Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
- Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
- Mikro gözenekler ($0.4 < r < 1$ nm)
- Submikro gözenekler ($r < 0.4$ nm)

Aktif karbonun gözenek yapısı şematik olarak aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 1.10. Aktif karbonun gözenek yapısının şematik gösterimi
(<http://www.kimyaevi.org/merak/aktif.asp/>, 20.02.2009)

Kesit yapısına bakıldığında, gözeneklerin genellikle silindirik ya da dikdörtgen biçiminde olduğu görülmektedir. Ancak, birçok düzensiz şekillere sahip

gözenek yapısı da mevcuttur. Makro gözeneklerin toplam iç yüzey alanına katkısı oldukça azdır; ancak, adsorplanacak moleküllerin, karbon yapısının iç bölgelerine geçmesini sağlamada iletici olarak görev yaparlar. Mezo gözenekler ise, molekülün daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözeneklerde moleküllerin tutulması gerçekleşir. Mezo gözenekler, toplam iç yüzey alanının yaklaşık yüzde beşini, mikro gözenekler ise yaklaşık yüzde doksan beşini oluşturur. Mikro gözeneklerin büyük bir kısmı aktivasyon işleminin bir ürünüdür (Mc Dougall, 1991; Tsai ve ark., 1998; Patrick, 1995; Dias ve ark., 2007; Küçükgül, 2004).

Aktif karbon ve biyokömürlerin mikro por sayısı ve adsorpsiyon kapasitesi gibi fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için literatürde çeşitli teknikler belirtilmiştir. İyot sayısı, metilen mavisi sayısı, Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı analizi, termal gravimetrik analizi (TG), Fourier Dönüştürme Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi en yaygın kullanılan teknikler olarak belirtilmektedir. Bu testlerden BET, metilen mavisi ve iyot sayısı adsorpsiyon kapasitesini, FT-IR kömür yüzeyinin kimyasal özelliklerini, SEM kömürlerin mikro yapısını ve TG ise kömürlerin sıcaklık değişimlerinin etkileşimleriyle bağlantılı olarak numune özelliklerindeki değişimleri belirlemek amacıyla kullanılmaktadır.

1.6.5.1. İyot Sayısı

İyot sayısı tayini, ASTM (American Society for the Testing of Materials) D4607-94 metodu ile belirlenmektedir. İyot sayısı aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı hakkında bilgi verir ve kömürün mikro porozitesini açıklar. İyot sayısı, 1 gram karbonun, işlem sonunda geriye kalan filtrattaki iyot konsantrasyonunun 0,02 N olduğu anda adsorplayabileceği iyot miktarı (mg/g) olarak açıklanmaktadır. Bu yöntem 3 noktalı izoterm yöntemine dayanmaktadır. Standart iyot çözeltisi belirli şartlarda 3 farklı karbon kütlesi ile muamele edilir. Analiz öncesinde karbonlar %5'lik HCl ile 30 anıye boyunca kaynatılarak analize

hazır hale getirilir. Ardından 0,1 N'lik standart iyot çözeltisinden 100 mL alınarak miktarı önceden belirlenmiş karbon ile karıştırılır ve işlem 30 saniye boyunca devam ettirilir. Ardından filtre edilen karışımdan 50 mL alınarak sodyum tiyosülfat ile titre edilir. Bu işlem 3 farklı karbon kütlesi için tekrar edilir ve logaritmik ölçekte grafiğe geçirilerek 0,02 N filtrat konsantrasyonundaki iyot adsorpsiyon miktarı belirlenir. İyot sayısı aşağıdaki formülasyonlar ile hesaplanmaktadır.

$$\frac{X}{M} = \frac{[A-(DF)(B)(S)]}{M} \quad (1.7)$$

$$C = (N_1 * S)/F \quad (1.8)$$

Burada;

X/M = Birim karbon kütlesinin adsorbe ettiği iyot miktarı, (mg/g)

$A = N_2 * 12693,0$

DF = Seyreltme Faktörü

$B = (N_1) * 126,93$

S = Sodyum tiyosülfat sarfiyatı, (ml)

M = Seçilen karbon kütlesi, (g)

C = Filtrat Normalitesi, (N)

N_1 = Sodyum tiyosülfat normalitesi, N()

N_2 = İyot Çözeltisi Normalitesi

F = Filtrat Hacmi, ml

1.6.5.2. Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alanı

BET yüzey alanı analiz yöntemi, katalizörlerin, adsorbanların ve diğer doğal gözenekli yapıdaki maddelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. 1938 yılında Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen bu yöntem günümüzde hala yaygın olarak kullanılmakta olup birçok yeni geliştirilen karakterizasyon yöntemlerine örnek olmuştur (Rouquerol ve ark., 2014). BET

analizi, 196 °C’de nitrojen adsorpsiyonu ile aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi ile hesaplanan bir karbon kalite parametresidir ve aşağıda belirtilen denklem ile hesaplanır (Brunauer ve ark., 1938).

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left[1+(C-1)\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]\left[1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]} \quad (1.9)$$

Denklem 1.9’da gösterilen parametrelerin alışılmış anlamları bulunmaktadır ve birçok kitapta açıklamaları bulunmaktadır (Rouquerol ve ark., 2007, 2014; Thommes ve ark., 2015). P_0 ve P başlangıç ve denge anındaki basınç değerlerini göstermektedir. BET analiz sonucu m^2/g olarak belirlenmektedir ve BET yüzey alanının yüksek olması, adsorban maddenin yüksek yüzey alanına ve mikropor hacmine sahip olduğu belirtir.

1.6.5.3. Metilen Mavisi Sayısı

Metilen mavisi sayısı, 1 gram karbonun adsorplayabileceği maksimum metilen mavisi boyası konsantrasyonu olarak adlandırılmaktadır. Literatürde ayrıca q_{eq} olarak da tanımlanmaktadır. Metilen mavisi sayısı ile ilgili standart haline getirilmiş bir analiz yöntemi bulunmamaktadır. Bu nedenle literatür çalışmalarında sabit miktardaki aktif karbona sabit hacimde farklı konsantrasyonlarda (10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 mg/L) metilen mavisi çözeltisi eklenerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılması ile belirlenmektedir. Geriye kalan metilen mavisi konsantrasyonu UV/Vis Spektrofotometre ile ölçülerek analiz edilmektedir.

Her bir çözelti için adsorplanan metilen mavisi konsantrasyonu denklem 1.10’ da gösterildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$q_{eq}(mg\ g^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1.10)$$

Burada;

C_o = Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Denge fazındaki metilen mavisi konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

M = Karbon miktarı (g)

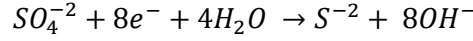
Metilen mavisi sayısını, Langmuir modeli için hesaplanması q_{eq} ile C_e 'nin grafiğe geçirilmesi ve Langmuir parametrelerinin (q_m ve K_L) uygun R^2 değerlerine sahip olması kaidesiyle hesaplanması ile belirlenir.

1.6.5.4. Kömürlerin Kalorifik (Isıl) Değeri

Kalorifik değer, bir yakıtın birim kütlesinin yanması sonucu açığa çıkan ısı enerjisine denir ve yaygın olarak $kcal/kg$ birimi ile ifade edilir. Günümüz teknolojisinde ülkelerin endüstriyel, ekonomik ve sosyal gelişiminde enerji çok büyük önem arz etmektedir. Fosil yakıtların dünya genelinde miktarının kısıtlı olması nedeniyle biyokütlenin kömürleştirilip ve yakıt olarak kullanımı gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Üretilen biyokömürlerin yakıt olarak kullanımının belirlenmesi için kalorifik değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla kalorifik değer, belirli miktarlarda kömürün kalorimetri bombası içerisinde yakılması sonucunda oluşan ısı enerjisi ile ölçülür.

1.7. Sülfat İndirgeyen Bakteriler ile Çamur Katı Madde Giderimi

Sülfat indirgeyen bakteriler (SRB), solunum amacıyla sülfatı elektron alıcısı olarak kullanan bir fakültatif anaerobik mikroorganizma topluluğudur. Bu mikroorganizma türü, sülfatı kükürtü hücre içine alarak katabolik olarak parçalaması sonucunda H_2S gazı oluşur. Bu H_2S üretim yoluna katabolik sülfat indirgenmesi adı verilmektedir (Postgate, 1984). SRB ile sülfat indirgenmesi aşağıdaki reaksiyon ile açıklanmaktadır.



Sülfat indirgenmesi için gerekli elektronlar ortamda bulunan karbonun oksidasyonu sonucunda oluşmaktadır.

1.7.1. Sülfat İndirgeyen Bakteriler

Sülfat indirgeyen bakterilerin (SRB) hücre şekilleri küresel, oval, çubuk, spiral ya da S şeklinde olabilmektedir. Bu bakteri sınıfı tek başlarına, çiftler halinde ya da bazı durumlarda agrega içerisinde bulunabilmektedir. Genellikle gram negatif bir bakteri türü olsalar da filamentli olan ve spor oluşturabilen türlerinde gram pozitif türlerine de rastlanmaktadır. Agar içerisinde büyüyen kolonileri genellikle yeşilimsi kahve, pembe ya da kırmızı renkte olabilir.

Sülfat indirgeyen bakterilerin tamamı zorunlu anaerobtur ve sülfat haricinde bazı türleri kükürtü de indirgeyebilmektedir. Ancak kükürt indirgeyen bakteri türlerinin hiçbiri sülfatı indirgeyememektedir. SRB, sülfatı indirgemesi işleminde elektron vericisi olarak çeşitli organik maddeleri kullanırlar ve organik maddeyi oksitleyerek son ürün olarak asetata ya da CO₂'ye dönüştürürler. Organik madde oksidasyonu iki şekilde gerçekleşmektedir. Organik maddelerin son ürün olarak asetata dönüştürüldüğü yarım ve CO₂'ye dönüştürüldüğü tam oksidasyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Elektron verici olarak genellikle H₂, laktat, yağ asitleri, etanol veya monokarboksilik asitleri olarak kullanırlar. Bu işlemler sırasında amonyum tuzları azot kaynağı olarak kullanılmaktadır. Çoğu SRB türü için laktat yaygın olarak kullanılan karbon kaynağıdır (Postgate, 1984).

Anaerobik arıtma sistemlerinde, çöp depolama sahaları ve anaerobik lagünler gibi havasız ortamların olduğu işlemlerde SRB ortamda bulunan sülfat bulunması halinde sistemde ciddi sıkıntılara yol açmaktadır. Bir arıtma tesisinin anaerobik çürütücü tankında, nitrat ve çözünmüş oksijenin olmaması durumunda, SRB sülfatı elektron alıcısı olarak kullanırken, organik maddeyi de substrat olarak

kullanır (Gloyne, 1972; Lens ve ark., 1998). Bu işlem sonucunda metanojenik mikroorganizmalar ile yarışa girerler ve genellikle ortam değişikliğine daha dayanıklı olan ve daha yüksek büyüme hızına ve daha düşük yarı doygunluk sabitine sahip olan SRB'ler bu yarışta galip çıkarlar ve metanojenik aktivite olumsuz etkilenir. Oluşan H₂S gazı sistemde kokuya ve korozyona neden olur (Sawyer ve ark., 2003). Ayrıca H₂S gazı toksik etkiye de sahiptir. Bu nedenlerden ötürü anaerobik proseslerde sülfat indirgeyen bakterilerin belirli bir miktarın üzerinde olması ciddi inhibisyonlara neden olmaktadır. Bu inhibisyon etkisi reaktör performansını azaltabildiği gibi tamamen durdurabilecek potansiyele de sahiptir (Korster ve ark., 1986; Hilton ve Oleszkiewicz, 1988; Widdel ve ark., 1988). Genellikle KOİ/SO₄⁻² oranının 10'un üzerinde olduğu durumlarda metanojenik aktivite için herhangi bir problem teşkil etmemektedir (Rinzema ve Lettinga, 1988).

1.7.2. Sülfat İndirgeyen Bakteri Türleri

Sülfat indirgeyen bakterileri bir çok farklı cinse sahip bakterilerdir ve her bir cinsi farklı bileşikler elektron alıcısı ve vericisi olarak kullanabilmektedir. Ayrıca en uygun pH aralığı ve ortam sıcaklığı her bir cins için farklılık göstermektedir. Aşağıda sülfat indirgeyen bakteri cinsleri belirtilmiş olup elektron alıcısı ve vericisi olarak kullanabildiği bileşikler, optimum pH ve sıcaklık aralıkları maddeler halinde belirtilmiştir.

Sülfat indirgeyen bakteriler 4 farklı grup altında sınıflandırılmıştır. (Holt ve ark., 1994)

1. Grup

Birinci grup sadece *desulfotomaculum* cinsini içermektedir ve tüm spor oluşturan SRB türleri bu grup içerisinde yer almaktadır.

Genus *Desulfotomaculum*

- Zorunlu anaerobturlar,
- Sülfatı ve bazı durumlarda sülfiti ve tiyosülfatı H_2S 'e indirgerler,
- Kükürtü genel olarak indirgeyemezler,
- Birçok türü H_2 , laktat ve monokarboksilik asitleri (C_1 - C_{18}), çok az bir türü ise şekerleri veya amino asitleri elektron vericisi olarak kullanır,
- Yarım ve tam oksitlenme şekilleri görülür
- Optimum pH aralığı 6,6 - 7,4
- Optimum sıcaklık aralığı 25 – 40 °C (mezofilik) ve 40 – 65 °C (termofilik)

2. Grup

İkinci grup spor oluşturmayan SİB cinslerini içerir ve organik maddeleri yarım oksidasyon işlemi ile asetik asite oksitler. Bazı türleri kükürtü elektron alıcısı olarak kullanabilmektedir. Tüm cinsleri ve türleri gram negatiftir.

Genus *Desulfobulbus*

- Zorunlu anaerobturlar,
- Sülfatı, sülfiti ve tiyosülfatı H_2S 'e indirgeyebilirler,
- Kükürtü hiçbir zaman indirgeyemezler,
- Karakterize elektron vericisi propiyonattır, ayrıca H_2 , laktat ve etanolü okside edebilirler,
- Yarım oksidasyon ile organik maddeyi asetata dönüştürürler,
- Elektron alıcısının olmaması durumunda laktat veya etanol ve CO_2 yi propiyonata ve asetata dönüştürebilirler,
- Optimum pH aralığı 6,6 - 7,5
- Optimum sıcaklık aralığı 25 - 40 °C

Genus ***Desulfomicrobium***

- Zorunlu anaerobturklar,
- Sülfatı, sülfiti ve tiyosülfatı H_2S e indirgeyebilirler,
- Kükürtü ihtiyaç duyulduğunda indirgeyebilirler,
- H_2 , laktat veya malatı elektron vericisi olarak kullanabilirler,
- Yarım oksidasyon ile organik maddeyi asetata dönüştürürler,
- Optimum pH aralığı 6,6 - 7,5
- Optimum sıcaklık aralığı 25 - 40 °C

Genus ***Desulfomonas***

- Zorunlu anaerobturklar,
- Sülfatı indirgeyebilmektedir, diğer elektron alıcıları test edilmemiştir,
- H_2 , laktat ve etanolü elektron vericisi olarak kullanırlar,
- Yarım oksidasyon ile organik maddeyi asetata dönüştürürler,
- Optimum pH aralığı 6,6 - 7,5
- Optimum sıcaklık aralığı 30 - 40 °C

Genus ***Desulfovibrio***

- Zorunlu anaerobturklar,
- Sülfatı, sülfiti ve tiyosülfatı H_2S e indirgeyebilirler,
- Kükürtü ihtiyaç duyulduğunda indirgeyebilirler,
- H_2 , laktat, etanol ve malatı elektron vericisi olarak kullanabilirler,
- Bazı türleri şekerleri, gliserolü, kolini ve bazı amino asitleri de kullanabilmektedir
- Yarım oksidasyon ile organik maddeyi asetata dönüştürürler,
- Optimum pH aralığı 6,6 - 7,5
- Optimum sıcaklık aralığı 25 - 40 °C

Genus *Thermodesulfobacterium*

- Zorunlu anaerobturlar,
- Sülfatı indirgeyebilmektedir,
- H₂ veya laktatı elektron vericisi olarak kullanabilirler,
- Etanolü kullanamazlar,
- Yarım oksidasyon ile organik maddeyi asetata dönüştürürler,
- Optimum pH aralığı 6,6 - 7,5
- Optimum sıcaklık aralığı 65 - 70 °C

3. Grup

Bu grupta spor oluşturmayan ve organik maddeyi tam oksidasyonla CO₂'ye dönüştüren SİB yer almaktadır. Kükürt indirgeyebilen bir bakteri türüne bu grupta rastlanmamıştır.

Genus *Desulfobacter*

- Zorunlu anaerobturlar,
- Sülfatı, sülfiti ve tiyosülfatı H₂S e indirgeyebilirler,
- Tercih ettikleri ve genelde kullandıkları elektron vericisi asetattır,
- Bazı türleri etanolü ve çok az bir türü ise H₂ ve laktatı kullanabilmektedir,
- Tam oksidasyon ile organik maddeyi CO₂'ye dönüştürürler
- Optimum pH aralığı 6,5 - 7,4
- Optimum sıcaklık aralığı 20 - 33 °C

Genus *Desulfobacterium*

- Zorunlu anaerobturlar,
- Sülfatı, ve bazı durumlarda sülfiti ve tiyosülfatı H₂S' e indirgeyebilirler,
- Besin yönünden çok çeşitlidir

- Birçok türü H_2 format ve daha yüksek monokarboksilik asitleri (C_{16} ya kadar) laktat ve etanolu elektron vericisi olarak kullanabilmektedir,
- Bazı türleri fenil içeren organik asitleri, fenolik bileşikler ve N-heterokilik bileşikler gibi aromatik bileşikler kullanabilmektedir,
- Tam oksidasyon ile organik maddeyi CO_2 'ye dönüştürürler,
- Optimum pH aralığı 6,6 - 7,6
- Optimum sıcaklık aralığı 20 - 30 °C ve nadiren 30 - 35 °C

Genus *Desulfococcus*

- Zorunlu anaerobtur,lar,
- Sülfatı, sülfiti ve tiyosülfatı H_2S 'e indirgeyebilirler,
- Besin yönünden çok çeşitlidir,
- Birçok türü formatı ve daha yüksek mono karboksilik asitleri (C_{16} 'ya kadar) laktatı ve etanolu elektron vericisi olarak kullanabilmektedir,
- Bazı türleri aseton, fenil bazlı organik asitleri veya nikotinatları kullanabilmektedir
- Optimum pH aralığı 6,7 - 7,6
- Optimum sıcaklık aralığı 28 - 35 oC

Genus *Desulfomonile*

- Zorunlu anaerobtur,lar,
- Sülfatı, sülfiti ve tiyosülfatı H_2S 'e indirgeyebilirler
- En iyi büyüme piruvat kullanımında gerçekleşir bunun dışında H_2 , format veya benzoatı da kullanabilmektedirler,
- Laktat asetat ve butirat kullanımındaki büyüme hızı daha düşüktür,
- Optimum pH aralığı 6,8 - 7
- Optimum sıcaklık 37 °C

Genus *Desulfonema*

- Zorunlu anaerobturlar,
- Sülfatı indirgeyebilirler, sülfiti ve tiyosülfatı bazı durumlarda indirgerler,
- Kükürtü elektron alıcısı olarak kullanamazlar (inhibe etkisi var),
- Asetat ve daha yüksek monokarboksilik asitleri (C_{10} 'a kadar), fumaratı ve succinatı elektron vericisi olarak kullanırlar,
- H_2 , laktat ve benzoatı çok nadir şekilde kullanırlar,
- Optimum pH aralığı 7 - 7,6
- Optimum sıcaklık aralığı 25 - 32 °C

Genus *Desulfosarcina*

- Zorunlu anaerobturlar,
- Sülfatı, sülfiti ve tiyosülfatı H_2S 'e indirgeyebilirler,
- H_2 , format ve daha yüksek monokarboksilik asitleri (C_{14} 'e kadar), laktat, etanol, fumarat, ve benzoatı elektron vericisi olarak kullanabilirler,
- Asetat kullanıldığında büyüme oldukça düşüktür,
- Ototrof olarak büyüeyebilirler,
- Optimum pH aralığı 7 - 7,6
- Optimum sıcaklık 33 °C

Genus *Desulfurella*

- Zorunlu anaerobturlar,
- Kükürtü H_2S e indirgeyebilirler,
- Sülfat ve diğer oksianyonları indirgeyemezler,
- Asetatı elektron vericisi olarak kullanırlar ve tam oksidasyon ile CO_2 'ye dönüştürürler,
- Optimum pH aralığı 6,8 - 7

- Optimum sıcaklık aralığı 52 – 57 °C

Genus *Desulfuromonas*

- Zorunlu anaerobturlar,
- Kükürtü H₂S'e indirgeyebilirler,
- Sülfat ve diğer oksianyonları indirgeyemezler,
- Asetat, propiyonat ve etanolü elektron vericisi olarak kullanırlar,
- Organik maddeler tam oksidasyon ile CO₂'ye dönüştürülür,
- Optimum pH aralığı 6,8-7,5
- Optimum sıcaklık aralığı 30 °C

1.7.3. Sülfat İndirgeyen Bakteriler İle Biyolojik Arıtma İşlemleri

Sülfat indirgeyen bakterilerin anaerobik parçalama işlemlerinde metanojenik aktiviteyi inhibe etmesi sebebiyle var olması genellikle istenmese de sülfat ve ağır metal giderimi için alternatif bir yöntem olarak da gösterilmektedir (Chang ve ark., 2000; Elliot ve ark., 1998; Kim ve ark., 1999). Anaerobik şartlarda, SRB sülfatı elektron alıcısı olarak kullanıp indirgeyerek sülfid (S⁻²) ve alkalinite oluştururken organik maddeleri de oksitlemektedir. Oluşan sülfid çözünmüş ağır metallerle reaksiyona girerek metal sülfidler halinde çökelmektedir (Kim ve ark., 1999). Son yıllarda, sülfat indirgeyen bakteriler ile biyolojik H₂ üretimi ile ilgili çalışmalarda bulunmaktadır (Martins ve Pereira, 2013). Metanojenik aktiviteye uygun olmayan koşullarda, biyolojik arıtma çamurlarının arıtılmasında sülfat indirgeyen bakterilerin önemli bir rol oynayacağı düşünülmektedir bu nedenle, bu doktora çalışmasında, sülfat indirgeyen bakteriler ile atık anaerobik çamurun katı madde giderim performansı araştırılmıştır.

1.7.4. Sülfat İndirgeyen Bakteriler İle Arıtma Çamurlarının Arıtılması

Sülfat indirgeyen bakteriler, ortamda bulunan sülfatı H_2S 'e indirgemesi için organik maddeyi elektron vericisi olarak kullanır ve organik maddeyi daha düşük monomerlerine parçalamaktadır. Sülfat indirgeyen bakterilerin atık arıtma çamurları içerisinde çoğalması ile çamur içeriğindeki organik maddeyi elektron vericisi olarak kullanabilmektedir. Ancak günümüz arıtma teknolojisinde atık aktif çamurlar, biyogaz üretimi için çamur çürütücülere beslenmektedir. Çamur çürütücülerden deşarj edilen atık anaerobik çamur ise biyolojik olarak zor parçalanan organik maddelerden oluşmaktadır. Atık anaerobik çamura sadece sülfat eklenmesi ile bir arıtımın gerçekleşmesi mümkün olmasa bile çamurun biyolojik olarak parçalanabilirliğinin artırılması ile bu işlemin gerçekleşmesi muhtemeldir. Çamur içeriğindeki sülfatın indirgenmesi sonucunda atık anaerobik çamurun organik içeriği ve dolayısı ile katı madde konsantrasyonu azaltılarak bertaraf sürecinde oluşacak atık miktarı da azaltılmış olacaktır. Oluşacak atık miktarının azaltılması ile çamurun bertaraf maliyeti de azalacaktır. Ancak literatürde arıtma çamurlarının sülfat indirgeyen bakteriler kullanılarak arıtılması ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Atık anaerobik çamurun ileri arıtılması ve yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla literatürde çok kısıtlı sayıda kaynak mevcuttur. Bu nedenle önceki çalışmalar bölümünde araştırılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunu atık aktif çamur ile yapılan çalışmalar oluşturmaktadır. Bu doktora çalışması ile alakalı yapılan önceki çalışmalar 4 farklı başlık altında incelenmiştir.

2.1. Arıtma Çamurlarının Ön Arıtılması İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Atık çamurun biyolojik olarak parçalanabilirliğinin geliştirilmesi amacıyla literatürde birçok ön arıtma yöntemi çalışılmıştır. Bu yöntemler arasında alkali hidrolizi, ultrason, asidifikasyon, termal ve mikrodalga ışınlarıyla ön arıtım yöntemleri ön plana çıkmaktadır. Literatürde bu yöntemler tek başına veya birlikte kombine edilerek uygulandığı görülmüştür. Bu yöntemlerden alkali hidrolizi en fazla tercih edilen yöntem olarak belirtilmiştir.

Hernando ve ark. (2014), atık aktif çamurun ultrason, düşük sıcaklıklarda termal ve alkali ön işlemleri ile biyolojik parçalanabilirliğinin geliştirilmesini çalışmışlardır ve belirlenen optimum şartlara göre metan potansiyellerini belirlemişlerdir. Elde ettikleri verilere göre optimum koşullar; ultrason ön işlemi için 27000 kJ/kg TK, termal yöntem için 15 dk sürede 80 °C’de ısıtma ve alkali işlemi için 157g NaOH/kg TK olarak belirlemişlerdir. Optimum verilere göre spesifik metan üretimi biyometan potansiyel testleriyle belirlemişlerdir. Metan üretiminde en yüksek artışı %34 ile alkali ön işlemi sağlamıştır. Ultrason ön işlemi %13’lük bir artış sağlarken, termal ön işlemi uygulanmış çamur ham çamurla eşdeğer bir metan üretimi göstermiştir. Son olarak yapılan maliyet analizinde ise ultrason ve alkali ön işlemleri termal yöntemle göre daha yüksek bir maliyet gerektirdiğini belirlemişlerdir.

Sun ve ark. (2012), atık aktif çamurun termofilik şartlarda anaerobik parçalanması sırasında, parçalanma verimine pH'ın, hidrolik bekletme süresinin, aktif çamur eklenme oranının ve sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Kesikli olarak çalıştırılan reaktörler 60 °C'de pH kontrolü yapılmadan çalıştırılmış adaptasyon süreci 1,5 ay sürmüştür. Uygun şartlar sağlandıktan sonra, 6 adet reaktör pH 3, 5, 7, 9, 11 ve kontrolsüz olacak şekilde çalıştırılmıştır. 3 farklı reaktör ise 50, 60 ve 70°C olacak şekilde optimum pH aralığında çalıştırılmıştır. Son olarak yukarıda yapılan çalışmalar sonucu elde edilen optimum pH ve sıcaklıkta farklı atık aktif çamur ekleme oranlarında (%12,5-25-50-75) ve sırasıyla 8, 4, 2 ve 1 günlük hidrolik bekletme sürelerinde çalıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek VFA konsantrasyonları sırasıyla pH 9'da (148 mg/L), pH kontrolü olmayanda (105 mg/L) ve nötr pH' ta (87 mg/L) olarak gözlenmiştir. pH kontrolü yapılmayan reaktöre göre asidik pH değerleri (3 ve 5) ve bazik pH değerlerinde (11) VFA oluşumu çok düşük kalmıştır. Optimum termofilik anaerobik parçalama sıcaklık değeri 60 °C (148 mg/L) olarak belirlemişlerdir. Son aşamada ise her bir ekleme oranının kendine özgü uygun bekletme sürelerinin olduğunu ve buna göre %12,5 ekleme oranı ile 8 günlük bekletme süresi sonrasında VFA üretimi en yüksek değerde ölçülmüştür (184 mg/L). Bu çalışmaya göre atık aktif çamurun termofilik şartlarda parçalanması için optimum şartlar pH 9 ve 60 °C'de %12,5 atık çamur eklenme oranıyla 8 günlük bekletme süresi olarak belirlemişlerdir.

Chi ve ark. (2011), atık aktif çamurun termofilik şartlarda anaerobik olarak parçalanmasını geliştirmek amacıyla atık çamura mikrodalga ve alkali ön işlemlerini birlikte uygulamışlardır. Optimum şartların belirlemek amacıyla farklı kombinasyonları (0-2,5 g NaOH/g AKM, hedef sıcaklık 110-210 °C ve tutma süresi 1-51 dk) denemişlerdir ve ölçümleri VFA analizi ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen verilere göre en yüksek VFA konsantrasyonu (%85,1 çözünme yüzdesi) 0,2 g NaOH/g AKM ile hedef sıcaklık 210 °C'de 35 dakikalık tutma süresinde elde edilmiştir.

Park ve ark. (2012), yoğunlaştırılmış aktif çamurun anaerobik olarak parçalanabilirliğini geliştirmek amacıyla ultrason ve alkali ön işlemlerinin kombinasyonlarını çalışmışlardır. Öncelikle atık aktif çamur santrifüj ile 25g TK/kg'dan 65 g TK/kg çamura yoğunlaştırılmıştır. Daha sonra ham çamura ve yoğunlaştırılmış çamura sırasıyla 0,206g ve 0,261 g NaOH/ g TK dozlarında ve 39,6 ve 16,8 MJ/kg TK değerlerinin kombinasyonu ile ön arıtma işlemi uygulamışlardır. Bu ön arıtma işlemleriyle atık çamurun TK, UK ve KOİ konsantrasyonları 3 ile 14 kat arasında artış göstermiştir. Kesikli anaerobik parçalama ile çamur ön arıtma işlemlerinin performansları belirlenmiştir. Ön arıtma işlemleri 28 gün sonunda metan üretimi üzerinde önemli bir gelişme göstermemiştir. Ancak üretilen metanın %80'inin ön işlem uygulanmamış çamura göre 5-6 gün daha erken üretildiğini tespit etmişlerdir. Ön işlem uygulanmış ve ham çamurun anaerobik parçalanması sonucu elde edilen metan konsantrasyonları sırasıyla yoğunlaştırılmamış çamur için 404 ± 205 ve 222 ± 123 mL/g harcanan UK ile yoğunlaştırılmış çamur için 384 ± 183 ve 354 ± 93 mL/g harcanan UK olarak ölçülmüşlerdir.

Zhen ve ark. (2014), atık aktif çamurun anaerobik hidroliz hızının artırılması amacıyla atık çamura elektriksel ve alkali ön işlemlerini birlikte uygulamışlardır. En uygun şartların belirlenmesi amacıyla atık çamura farklı pH değerlerinde (ayarlanmamış, 9.2, 10.2, 11 ve 12.2) farklı voltajlar (5, 10, 15, 20 V) uygulanmıştır. Farklı kombinasyonlar karışımın homojenize olması amacıyla 200 rpm hızında 40dk karıştırılmışlardır. Biyokimyasal metan potansiyelinin en yüksek olduğu değer pH 9,2'de 5V elektrik verildiğinde elde etmişlerdir. 42 günlük mezofilik şartlardaki anaerobik parçalanma sonrasında ön arıtma işlemine tabi tutulmuş çamur, ham çamura göre %20,3'lük bir gelişme olduğunu belirtmişlerdir.

Yunkin ve ark. (2009), kağıt ve kağıt hamuru atık çamurlarının anaerobik parçalanmasında biyogaz üretiminin alkali ön işlemi ile geliştirilmesini çalışmışlardır. Bu amaçla atık çamura farklı NaOH miktarları (4-8-16 g NaOH/100

g Toplam Katı_{çamur}) eklenerek 37 °C'de 6 saat boyunca karıştırılarak ekstraksiyon işlemini tamamlamışlardır. Elde edilen ekstraktlarda C/N oranını uygun hale getirmek için ekstrakta gerekli miktarlarda monosodyum glutamat atık suyu eklenmiştir. Hazır hale getirilen çözeltiler anaerobik reaktörlere beslenerek 42 gün boyunca çalıştırılmıştır. Anaerobik reaktörler kesikli şekilde çalıştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda optimum sodyum hidroksit konsantrasyonu 8 g NaOH/100 g Toplam Katı_{çamur} olarak belirlemişlerdir. Bu şartlarda çözünür KOİ konsantrasyonu %83 oranında artış göstermiştir. Metan üretimi 0,32 m³ /kg UK_{giderilen} olup kontrol reaktörüne göre %183,5 oranında bir artış gösterdiğini belirtmişlerdir.

Li ve ark. (2013), atık çamurun anaerobik olarak parçalanmasının alkali ileri arıtma işlemi ile geliştirilmesini çalışmışlardır. Bu amaçla 24 saatlik bekletme süreli yarı sürekli anaerobik reaktörden 8. ve 12. saatler arasında çamurun %5'i alınıp 240 rpm hızında 30, 60, 90 ve 120 dakikalık sürelerde 0,1 mol/L 'lik NaOH ile muamele edildikten sonra nötralize edilerek reaktöre geri beslemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre alkali ileri arıtma işlemi ekstrakte edilen çamurun çözünmüş organik madde içeriğini arttırdığını belirtmişlerdir. Yapılan işlem sonucunda biyogaz üretiminde kontrol reaktörüne göre %33 oranında artış gözlemlenmiştir. Anaerobik reaktörden alınan çamur yüzdesi %10 veya %15'e yükseltildiğinde biyogaz üretim verimindeki artışın reaktör içeriğindeki anaerobik bakterilerinin yüksek inaktivasyonu nedeniyle azaldığını belirtmişlerdir.

Yang ve ark. (2014), atık aktif çamurdan yüksek pH değerlerinde hidrolize edilerek sürekli uçucu yağ asitleri üretimi ile ilgili çalışmalarında pH 12 değerinde toplam kimyasal oksijen ihtiyacının %66'sını hidrolize etmişlerdir. Hidroliz işlemi atık çamur pH'ı farklı şişelerde 8, 9, 10 ve 12'ye ayarlanarak uygulamışlardır. Hidrolize edilen çamur sürekli akış ile karıştırılan reaktörde 8 saatlik hidrolik bekletme süresi ve 35 °C sıcaklıkta uçucu yağ asit üretimi için

fermente etmişlerdir. Maksimum uçucu yağ asit üretimi 45 günlük işlem sonrasında 365 mg UYA/g uçucu AKM olarak elde etmişlerdir.

Kim ve ark. (2013), atık aktif çamurun parçalanmasına, metan üretimine ve metanojen topluluğunun yapısına termal-alkali ön işlemlerinin etkisini çalışmışlardır. Atık çamurun parçalanması işlemini 0-0,2 M NaOH ve 60-90 °C aralığında çalışmışlardır. Çalışma sonucunda en yüksek katı hidrolizi 0,16M NaOH ve 90 °C’de %77,8 ve en yüksek metan üretimi 0,1M ve 73,7 °C’de 195,1 ml (kontrol reaktörüne göre %73,9 artış) olarak belirlemişlerdir. Metanojen topluluğunun yapısına NaOH eklenmesinin önemli etkilerinin olduğunu ancak sıcaklık değişiminin önemli bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir.

Chi ve ark. (2011), yoğunlaştırılmış atık aktif çamurun termofilik şartlarda anaerobik parçalanmasının geliştirilmesi için mikrodalga ve alkali ön işlemlerini uygulamışlardır. Optimum şartların belirlenmesi için hedef sıcaklık 110-220 °C, tutma süresi 1-51 dakika ve NaOH dozu 0-2,5 g/g AKM aralığında çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçları uçucu AKM dönüşme oranına göre tartışmışlardır. Buna göre en yüksek çözünme oranını 210 °C hedef sıcaklık, 35 dakika tutma süresi ve 0,2 g NaOH/g AKM dozunda %85,1 olarak belirlemişlerdir.

Li ve ark. (2008), düşük sıcaklık ve yüksek alkali konsantrasyonlarının atık aktif çamurun parçalanmasına etkisini ve modellemesini çalışmışlardır. Farklı sıcaklık (0-40 °C) ve dozlarda (0-0,5 mol/L) kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) ve sodyum hidroksit (NaOH) çamur parçalanması için uygulamışlar ve NaOH’ın Ca(OH)_2 ‘ye göre daha uygun olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre NaOH için en verimli dozun 0,05 mol/L (0,16g/g katı madde) olduğu ve 24 saatlik parçalama işleminin ilk 30 dakikasında organik maddelerin %60-71 oranında çözüldüğünü bildirmişlerdir. Düşük dozlarda NaOH (0,2 mol/L) kullanıldığı zaman çamurun susuzlaşma özelliğinin bozulduğu, NaOH dozunun artırılmasıyla bu özelliğinin yeniden kazanıldığını belirtmişlerdir.

Wonglertarak ve Wichitsathian (2014), atık aktif çamurun alkali hidrolizi ön işlemi ile biyolojik parçalanabilirliğinin artırılması ve bu ön işlemin anaerobik parçalama performansına etkisini çalışmışlardır. pH değerinin artmasıyla atık çamurun çözünmüş KOİ'si ve KOİ'sinin arttığını belirtmişlerdir. Deneyler NaOH kullanılarak farklı pH değerlerinde (8-14) atık çamurun 250 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında 24 saatlik kontakt süresinde ve anoksik şartlarda gerçekleştirmişlerdir. En yüksek çözünme oranını pH 11-12 arasında olduğunu ancak $BOI_{20}/KOİ$ oranının en yüksek değeri pH 8 değerinde elde ettiklerini ve biyolojik parçalanmanın pH 12'den sonra durduğunu bildirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre en yüksek katı madde, uçucu katı madde ve KOİ giderim verimleri (pH 8) sırasıyla %42,16, %43,15 ve %50,64 olarak belirtmişlerdir.

Kim ve ark. (2003), atık aktif çamurun anaerobik olarak parçalanmasının geliştirilmesi için çeşitli ön arıtma yöntemlerinin etkilerini araştırmışlardır. Bu yöntemlerden termal, kimyasal, ultrasonik ve termokimyasal ön işlemlerini uygulayıp bu yöntemleri biyogaz üretimi, kirlilik giderimi, çözünebilirliğin geliştirilmesi, partikül büyüklüğünün azaltılması, çözünmüş protein ve KOİ'nin artırılması bakımından karşılaştırmışlardır. Termal ön işlemi için atık çamur 30 dakika boyunca 121 °C ve 1,5 atm basınç altında otoklavda muamele etmişlerdir. Kimyasal ön arıtımı pH 12'de çeşitli alkali bileşikleri (NaOH, KOH, $Mg(OH)_2$ ve $Ca(OH)_2$) kullanılarak uygulamışlardır. Ultrason ön işlemi için de 42 kHz'de çalışan bir ultrason cihazı farklı sürelerde (10-120 dk) uygulamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre termokimyasal ön işlemler en iyi sonuçları verdiğini ve kontrol reaktörüne göre metan üretiminin %34,3 ve çözünmüş KOİ gideriminin %67,8 arttığını belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda termokimyasal ön işlemi için optimum şartlar 7g/L NaOH ile 121 °C'de 30 dakika boyunca uygulanması şeklinde belirlemişlerdir.

Li ve ark. (2012), atık aktif çamur ve biyofilm atık çamurunun anaerobik parçalanması öncesinde NaOH kullanılarak optimize edilmiş alkali ön işlemi ile

muamelesini çalışmışlardır. 2L'lik kesikli karışımli reaktöre gerekli miktarda NaOH eklendikten sonra çamur numuneleri 240 rpm hızında 30 dakika boyunca karıştırmışlardır. 30 dakika içerisinde çözünen toplam organik madde miktarının 24 saat boyunca çözünen toplam organik madde miktarının %60-71'i olduğunu belirtmişlerdir. NaOH dozunu 0,005-0,5 mol/L aralığında uygulamışlardır ve elde ettikleri sonuçları çözünmüş KOİ değerleri ile karşılaştırmışlardır. Çamurun parçalanma derecesini belirlemek için alkali işlemiyle artan çözünmüş KOİ oranını maksimum oluşabilecek çözünmüş KOİ artışına bölerek belirlemişlerdir.

$$DD_{KOI} = (\text{ÇKOİ} - \text{ÇKOİ}_0) / (\text{TKOİ} - \text{ÇKOİ}_0)$$

DD_{KOI} = Çamurun parçalanma derecesi

ÇKOİ = Alkali işlemi sonucu çözünmüş KOİ konsantrasyonu

ÇKOİ_0 = Ham çamurun çözünmüş KOİ konsantrasyonu

TKOİ = Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı

Alkali ön işleminin ardından atık çamuru anaerobik reaktöre beslemişlerdir. Alkali işlemi için optimum dozu 0,1 mol/L olarak belirlemişlerdir. Başlangıç safhasında çamur pH'ı yükseldikçe parçalamanın başlamasının geciktiği ve biyogaz üretiminin azaldığını belirtmişlerdir. Buna rağmen NaOH dozu 0,04 mol/L'den az olduğu zaman sistemin adaptasyon sürecinin ardından toparlandığını belirtmişlerdir. Bu nedenle optimum dozun uygulanması durumunda işlem sonrasında asit ile muamele gerektiğini ancak bunun da tuzluluğu arttıracak ve biyolojik parçalanmaya etki edeceğini belirtmişlerdir. Optimize edilmiş durumda organik parçalama oranı %38,3 ve biyogaz üretimi 0,65 L/g uçucu AKM olduğunu ve kontrol reaktöründe bu değerlerin sırasıyla %30,3 ve 0,64 L/g UAKM olduğunu belirtmişlerdir.

Li ve ark. (2009), atık aktif çamur hacminin azaltılması ve içeriğindeki hümit asitlerin geri kazanılması için alkali işlemini çalışmışlardır. Bu çalışmada

atık aktif çamuru 0,4g NaOH / g katı madde dozunda NaOH ile 0 - 40 °C arasında 8 saat boyunca parçalanmaya bırakmışlardır. Alkali işlemi sonrasında çöken çamuru susuzlaştırıp üste kalan süpernatant sıvısını ise ultrafiltrasyon membranı kullanarak hümitik asit ekstraksiyonu yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda alkali işleminin çamur içeriğindeki organik maddelerin yarısını çözdürdüğü ve bu kısmın ağırlıkça %24'ünün hümitik asit olduğunu belirtmişlerdir. Hümitik asit kazanımı için çöktürme işleminden elde edilen süpernatantı 20 kat konsantre etmişlerdir. Alt kısımda kalan çökelti %94,5 organik içeriğe sahip olduğu ve hümitik asit gübresi olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bunlara ek olarak kullanılan toplam NaOH'ın sadece %26'sının kullanıldığı ve geriye kalan NaOH'ın permeat içerisinde yeniden kullanılabileceğini ayrıca ekstraksiyonu sırasında organik ve su gideriminden dolayı atık çamur hacminin %60 oranında azaldığını belirtmişlerdir.

Lin ve ark. (1997), atık aktif çamurun anaerobik parçalanmasının alkali çözünme işlemi ile geliştirilmesi işlemini çalışmışlardır. Bu çalışmada her bir reaktörde farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı çamur katı madde oranları uygulamışlardır. Bu reaktörler tablo halinde özetlenmiştir.

Reaktör	NaOH Konsantrasyonu	Katı Madde Oranı
A	-	%1
B	20 meq/L	%1
C	20 meq/L	%2
D	20 meq/L	%2

Reaktörleri 35 °C'de ve 4 farklı hidrolik bekletme sürelerinde (20, 13, 10, 7,5 gün) çalıştırmışlardır. KOİ ve uçucu katı giderimi ile gaz üretim performansı bakımından B, C ve D reaktörlerinin alkali işlemi yapılmayan A reaktörüne göre çok daha yüksek bir verimle çalıştığını belirtmişlerdir. 10 günlük bekletme süresi sonucunda reaktörlerdeki KOİ giderimlerinin sırasıyla %38, 46, 51 ve 52 olduğunu

B, C ve D reaktörlerindeki gaz üretiminin A reaktörüne göre sırasıyla %33, 30 ve 163 olduğunu belirtmişlerdir.

Carballa ve ark. (2009), anaerobik olarak parçalanmış çamura kimyasal ön işlem uygulayarak düzenli depolama sahalarında depoalamaya uygun hale getirme çalışmasını yapmışlardır. Çalışma boyunca atık anaerobik çamura kireç ilavesi (ph 12'de 24 saat karıştırma), yüksek sıcaklıkta ısıtma (130 °C'de 1 saat ısıtma) ve ozonlama (20 mg O³/ TKM dozunda 2 saat boyunca) işlemlerini uygulamışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda uygulanan üç işlemin sonucunda da atık çamurun düzenli depolanması için istenilen gereksinimlere ulaştığını belirtmişlerdir.

Vlyssides ve Karlis (2004), atık çamurun anaerobik parçalanmasını geliştirmek amacıyla atık çamura termal-alkali ön işlemini uygulamışlardır. Bu amaçla farklı pH değerlerinde (8-11) ve farklı sıcaklıklarda (50-90 °C) çalışarak en uygun şartları araştırmışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda pH 11 ve 90 °C işlem sıcaklığında çamurun uçucu katı madde konsantrasyonunu 70000 mg/L'ye yükseldiğini, metan üretiminin ise 0,28 L metan/ g uçucu katı olarak belirtmişlerdir. Bu şartlarda anaerobik olarak parçalanan atık çamurun 10 saat içerisinde uçucu katı madde gideriminin %45 olduğunu rapor etmişlerdir.

2.2. Arıtma Çamurlarının Karbonizasyonu İle İlgili Çalışmalar

Atık çamurların yeniden kullanılmasına yönelik literatürde çalışılan yöntemlerden bir tanesi de karbonlaştırma işlemi ile biyokömür elde edilmesidir. Bu yöntem sadece atık çamurlar için değil, neredeyse tüm organik atıklar için uygulanabilir bir yöntemdir. Bu yöntemle ilgili yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Xia ve ark. (2016), biyogaz üretim tesisinde oluşan atık çamurun çinko klorür ile kimyasal aktivasyonu ile karbonizasyonunu çalışmışlardır. Karbonizasyon işlemini 700 °C'de 2 saat bekletme ile tamamlamışlardır. Elde

ettikleri biyokömürün maksimum arsenik adsorpsiyon kapasitesinin pH 7’de 27,67 mg/g olduğunu rapor etmişlerdir.

Angın ve ark. (2013), aspir tohumundan $ZnCl_2$ kullanarak biyokömür eldesi çalışmışlardır. Farklı impregnasyon oranları (1-4) ve farklı karbonizasyon sıcaklıkları (600-900 °C) kullanarak en verimli şartları belirlemişlerdir. Isıtma hızını 10 °C/dakika ve son sıcaklıkta tutma süresini 1 saat olarak belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda impregnasyon oranının 1 ve karbonizasyon sıcaklığını 900 °C’de üretilen kömürün en yüksek değerlere sahip olduğunu belirtmişlerdir. BU şartlarda ürettikleri biyokömürün maksimum metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin 128,21 mg/g olduğunu BET yüzey alanının 801,5 m²/g olduğunu rapor etmişlerdir.

Cheng ve ark. (2016), atık çamurdan K_2CO_3 kullanarak biyokömür üretimini çalışmışlardır. Aktivasyon kimyasalı miktarını sabit tutarak farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (500-700 °C) kömür üretimi yapmışlardır. Ürettikleri kömürle ile Rhodamin B adsorpsiyonu çalışmasını yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre karbonizasyon sıcaklığının artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını belirtmişlerdir. 700 °C’de ürettikleri kömür en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uygunluk gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Chen ve ark. (2002), atık anaerobik çamurdan $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonu ile biyokömür üretimini çalışmışlardır. 5M konsatrasyondaki çinko klorürden 25 mL alarak 10g kuru çamur ile 24 saat boyunca karıştırmışlardır. 15 °C/dak ısıtma hızında 500 °C karbonizasyon sıcaklığında 2 saat tutulması süretiyle biyokömür üretimi yapmışlardır. Ürettikleri biyokömürün BET yüzey alanının 647,4 m²/g olduğunu ve kömürün karbon yüzdesinin diğer aktif karbonlara nazaran daha düşük olduğunu rapor etmişlerdir.

Li ve ark. (2016), mısır saplarından farklı aktivasyon kimyasalları ve sıcaklıklarda biyokömür üretimini çalışmışlardır. Aktivasyon kimyasalları olarak

ZnCl₂, KOH ve K₂CO₃ kullanmışlardır ve 450-600 °C arası sıcaklıklarda üretim yapmışlardır. Elde ettikleri verilere göre en yüksek BET yüzey alanına çinko klorür ile aktive edilen biyokömürlerin sahip olduğunu belirtmişlerdir. En verimli karbonizasyon sıcaklığının 600 °C ve impregnasyon oranının ise 2 olduğunu rapor etmişlerdir.

Sun ve ark. (2013), anaerobik atık çamuru, palmiye kabuğu ve okaliptüs atıklarının kömürleştirilmesini ve elde edilen karbonların metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini çalışmışlardır. Elde ettikleri verilerle adsorpsiyon ve kinetik çalışmalar yapmışlardır. Atık çamur ve diğer maddeler tamamen kapanabilen bir fırında öncelikle 200 °C'ye kadar ısıtılarak tamamen kuruması sağlamışlardır. Daha sonra sıcaklık 5 °C/dk artacak şekilde 400 °C'ye kadar arttırılmış ve bu sıcaklıkta 30 dk tutulmuştur. Daha sonra elde edilen kömürleri oda sıcaklığında soğutarak fiziksel ve kimyasal karakterizasyonunu yapmışlardır. Elde edilen kömürler farklı miktarlarda (2, 4, 6, 8 g/L) ve farklı pH (5, 7, 9) değerlerinde çeşitli adsorpsiyon testlerine tabi tutulmuştur. pH ve kinetik çalışmalar için 8g/L kömür konsantrasyonu ile yapmışlardır. Metilen mavisi giderimi Atık çamur kömürü, pH 7'de 5mg/L başlangıç miktarı ile 2 saat sonunda %99,5 giderim verimi elde etmişlerdir. Elde edilen veriler Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanmıştır. Kinetik çalışmalar için ise Pseudo 1. Ve 2. Derece kinetik modellerini kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre Pseudo ikinci derece kinetik modeli metilen mavisinin elde edilen kömürlerle adsorpsiyonunu en iyi açıklayan model olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon izoterminden ise Langmuir izotermi en fazla uygunluk göstermiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 9,5 mg/g olarak hesaplamışlardır.

Uçar ve ark. (2009), nar çekirdeklerinden kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak aktif karbon üretimini çalışmışlardır. Aktivasyon kimyasalı olarak ZnCl₂ kullanmışlardır. Aktif karbon üretimi 4 aşamada yapmışlardır. 1) Nar çekirdekleri ve ZnCl₂ çözeltisi 24 saat boyunca 1000 rpm hızında karıştırılmıştır. 2)

Bu karışım 24 saat boyunca 110 °C sıcaklıkta kurutularak emilmiş numuneler elde edildi. 3) Emilmiş numuneler 600 ve 800 °C'de 30mL/dk azot akış ve 5 °C /dk sıcaklık artış hızında 1 saat boyunca karbonlaştırmışlardır. 4) Karbonlaştırılmış numuneler HCl çözeltisi içerisinde kaynatılarak safsızlıklar ve tozlar giderilmiştir. Son olarak aktif karbonlar önce sıcak saf su ile daha sonra da soğuk saf su ile birkaç kez yıkanarak 110 °C'de 24 saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır. Çalışmada iki farklı sıcaklıkla beraber farklı ZnCl₂ oranları (0.5, 1, 1.5, 2) da kullanılmıştır. Elde edilen karbonlara ürün verimi, yüzey alanı, boşluk hacimleri gibi testler uygulanarak en uygun yöntemi belirlemişlerdir. ZnCl₂ oranı 2 ve 600 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun yüzey alanı en yüksek olup 97808 m²/g olarak hesaplamışlardır.

Jin ve ark. (2014), evsel katı atıklardan piroliz yöntemiyle elde ettikleri kömürler ile arsenik giderimi çalışmışlardır. Kömür elde edilmesi sırasında KOH kimyasalını aktivasyon kimyasalı olarak kullanmışlardır ve elde edilen aktive edilmiş ve edilmemiş kömürlerin sıvı ortamda arsenik giderim verimlerini belirlemişlerdir. Kömür elde işleminde 400, 500 ve 600 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklık uygulanmıştır. Aktivasyon işleminde 2 gram kömür 2 M 500 ml KOH çözeltisinde bir saat karıştırılıp filtre kâğıdı yardımıyla süzülerek deiyonize su ile uygun pH'a gelene kadar yıkamışlardır. Yaptıkları adsorpsiyon deneylerinde ham kömürün maksimum adsorpsiyon kapasitesi 24,49 mg/g, aktive edilmiş kömürün ise 30,98 mg/g olarak belirlemişlerdir. Aktive edilmiş kömürlerin adsorpsiyon kapasitesi ham kömüre göre 1,3 kat ve diğer çalışmalarda elde edilen kömürlere göre 2-10 kat daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Angın ve ark. (2013), aspur tohumlarından (papağan yemi) piroliz işlemi ile kömür elde edilmesini ve ZnCl₂ ile aktivasyonunu çalışmışlardır. Piroliz işlemi dakikada 50 derecelik artışla 500 °C'de gerçekleştirmişlerdir. Ağırlıkça ZnCl₂/kömür oranı 1:1 ile 4:1 oranları arasında değişmekte olup 20 ile 80 gram arası ZnCl₂, 250 ml saf suda çözülüp içerisine 20 gram kömür eklemişlerdir. 80

derecede 24 saat karıştırılan kömürler filtre edilerek kurutulmuşlardır. Karbonlaştırma işlemi için kurutulan kömürlerden 10g alınarak dakikada 10 °C arttırılarak final sıcaklığına ulaştırılmıştır. Final sıcaklıkları 600-900 °C arasında değişmektedir. Elde edilen son ürünler 90 °C’de 100 ml 1N HCl çözeltisi içerisinde 30 dakika boyunca kaynatılarak aktivasyon kimyasalı kömürlerden uzaklaştırmışlardır. Son olarak kömürler distile su ile yıkanarak pH 6-7 aralığına getirilip kurutmuşlardır. Elde edilen kömürlerle yaptıkları adsorpsiyon testleri sonucunda 900 derecede ve 4:1 oranında $ZnCl_2$ ile yapılan kömürlerin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve Langmuir izotermi ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir.

Zielinska ve ark. (2015), evsel atık çamurların özelliklerinin, atık çamurdan üretilen kömürlerin özelliklerini ve içeriğini nasıl etkilediğini araştırdıkları çalışmada, atık çamurlar 500, 600 ve 700 °C’lik sıcaklıklarda piroliz işlemi ile kömürleştirmişlerdir. İşlem sıcaklığının artmasıyla kömürün pH, toz içeriği, makro/mikro nutrient içeriğinin ve aromatik yapısının arttığını, diğer yandan piroliz potansiyelinin, H:N:O molar oranlarının, kömür polaritesinin ve kristallik özelliğinin azaldığını belirtmişlerdir.

Mendez ve ark. (2012), atık çamurdan elde edilen kömürlerin ve ham çamurun Akdeniz tarım toprağı üzerindeki etkisini çalışmışlardır. Kömürleştirme işlemi 200 gram çamurun dakikada 3 derece artışla 500 derecede yapılmıştır. Toprak ile muamelede ham çamur ve kömür %4 ve %8 olmak üzere iki farklı oran kullanılmıştır. 200 günlük inkübasyona süresi sonucunda her iki materyalin kullanıldığı topraklarda işlenmemiş toprağa göre daha yüksek havalanma verimine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Havalanma artışının ham çamurun eklendiği toprakta daha yüksek olduğunu ancak ağır metal emiliminin kömür eklenen toprakta daha düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Tan ve ark. (2014), atık çamurdan üretilen kömürün ağır metal adsorpsiyon performansına piroliz sıcaklığının etkisini araştırdıkları çalışmada, 500

ile 900 °C arasında yapılan piroliz işlemi sonucunda elde ettikleri kömürlerin özelliklerini tartışmışlardır. Piroliz sıcaklığının artmasıyla;

- Biyokömür potansiyelinin (biochar yield) azaldığını,
- Toz içeriğinin sabit kaldığını,
- Biyokömürlerin bazik hale dönüştüğünü,
- Kömür yapısının gözenekli hale geldiğini,
- Yüzey fonksiyonel grup elementlerinin konsantrasyonlarının düşük kaldığını belirtmişlerdir.

Yaptıkları kesikli kadmiyum adsorpsiyon deneylerinde yüksek sıcaklıkta üretilen kömürlerin, özellikle 800 ve 900 °C’de, ticari aktif karbonlardan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Enerji geri kazanımı ve ağır metal giderimi bakımından en uygun piroliz sıcaklığının 900 °C olduğunu belirtmişlerdir.

2.3. Arıtma Çamurlarının Anaerobik Parçalanması ile İlgili Çalışmalar

Atık aktif çamurun anaerobik şartlarda parçalanması, günümüzde aktif çamur bertarafında sıklıkla kullanılmaktadır. Atık aktif çamurun anaerobik parçalanması ile ilgili yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Wang ve ark. (2014), atık aktif çamurun anaerobik biyofilm sistemi ile parçalanmasını ve susuzlaştırılmasını çalışmışlardır. Yapılan çalışmada 3 farklı reaktör kullanmışlardır. 1) Dolgu maddesiz, 2) dolgu maddeli, 3) önceden 60 gün boyunca inkübasyona bırakılan dolgu malzemesi ile çalışılmıştır. Bu üç reaktör 35 °C’de 15L atık aktif çamur ile çalıştırılmıştır. Reaktör içerisindeki çamur hacminin sabit tutulması için 1,2L/dk hızında peristaltik pompa kullanmışlardır. Dolgu malzemesi özelliklerinin mezofilik sıcaklıkta kesikli sistemde atık aktif çamurun anaerobik parçalanması ve susuzlaştırılması üzerine etkisi bu çalışmada ön planda yer almaktadır. Çalışma sonuçlarına göre, reaktörlerin metanojenik safha dolgu

maddesiz reaktör, dolgu maddeli reaktör ve önceden inkübe edilmiş dolgu maddeli reaktör için sırasıyla 39 gün, 19 gün ve 13 gün sürmüştür. Bu süre zarfında çamur içerisindeki proteinlerin parçalanma yüzdeleri sırasıyla %45, %29,4 ve %30 olarak hesaplanmıştır. 39. gün sonunda son protein parçalama verimleri ise sırasıyla %45, %40,9 ve %42 olarak belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlara tek başına dolgu maddesinin atık aktif çamur susuzlaştırmasına bir etkisi olmadığını, önceden inkübe edilmiş dolgu malzemesinin ise atık çamurun susuzlaştırmasını geliştirdiğini belirtmişlerdir.

Cavinato ve ark. (2013), atık aktif çamur ve biyo atıkların mezofilik ve termofilik şartlarda pilot ve tam ölçekli reaktörlerde birlikte arıtımını çalışmışlardır. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre mezofilik şartlardan termofilik şartlara geçildiği zaman spesifik gaz üretimi 0,34'ten 0,49 m³/kg toplam uçucu katı maddeye, gaz üretim hızı ise 0,53'ten 0,78 m³/m³.gün'e yükseldiğini belirtmişlerdir. Deneysel çalışmalar pilot ölçekli sistemde yapılmıştır ve sonuçlar tam ölçekli sistemle eşleştirmişlerdir.

Seçkin ve ark. (2011), atık kağıt endüstrisi atıksularından GEP programını kullanarak iki adet yukarı akışlı anaerobik filtre reaktöründe metan üretim verimlerinin ve çıkış suyu değerlerinin tahmin edilebilirliği çalışmasını yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçları ayrıca Stover–Kincannon modeline uygulayarak programın tahmin kabiliyetini karşılaştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre GEP programının tahmin performansının Stover–Kincannon modelinden daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir.

Yılmaz ve ark., (2008), biri mezofilik diğeri ise termofilik olarak işletilen iki adet yukarı akışlı anaerobik filtre reaktörü kullanarak farklı organik yükler ile kağıt endüstrisi atıksularının anaerobik olarak parçalanabilirliğini araştırmışlardır. Düşük organik yüklemelerde çözünmüş KOİ bazında iki reaktörün giderim veriminde bir fark olmadığını, organik yüklemenin artırılması ile termofilik reaktörün daha yüksek KOİ giderimine sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Elde

etikleri verileri Stover–Kincannon modeline uygulamışlardır ve her iki reaktörden elde ettikleri sonuçların bu modele uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Ay (2001), nişasta, meyve suyu ve peynir üretiminde oluşan atıksuların anaerobik kesikli testler yardımı ile artırılabilirliğini araştırmıştır. Yapılan testlerin sonucunda bütün atıksular için KOİ gideriminin %90'dan yüksek olduğunu ancak farklı atıksu karakterlerinde biyogaz üretim veriminin değişiklik gösterdiğini rapor etmiştir. Elde ettiği sonuçları ADM1 modeline uyguladığında modelden elde edilen biyogaz oluşumu ve metan yüzdesi gibi sonuçların en az %95 oranında örtüştüğünü rapor etmiştir.

Bolzonella ve ark. (2012), atık aktif çamurun yüksek hızlı mezofilik (35 °C), termofilik (55 °C) ve yüksek sıcaklık (65+55 °C) şartlarında pilot ölçekli reaktörde anaerobik parçalanmasını çalışmışlardır. Mezofilik ve termofilik şartlar sırasında reaktöre gelen organik yükleme oranı 2,2 kg UK/m³.gün ve hidrolik bekletme süresi 20 gün olacak şekilde çalıştırmışlardır. Yüksek sıcaklık safhasında iki aşamalı olarak çalışmışlardır. Birinci aşamada reaktörde organik yükleme oranı 15 kg UK/m³.gün ve hidrolik bekletme süresi 2 gün olacak şekilde, ikinci aşamada reaktör 2,2 kg UK/m³.gün ve hidrolik bekletme süresi 18 gün olacak şekilde çalıştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda reaktör performansının sıcaklıkla birlikte arttığını ve KOİ giderim veriminin mezofilik şartlarda %35, termofilik şartlarda %45 ve iki aşamalı yüksek sıcaklık safhasında ise %55 oranında arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca spesifik biyogaz üretimi sırasıyla 0,33, 0,45 ve 0,49 m³/kg UK_{beslenen} 'lük artışlar gözlemlemişlerdir. Reaktörlerde uçucu yağ asitlerinden asetik asit ve propiyonik asitler ana bileşikler olarak belirlenmiştir.

2.4. Sülfat İndirgeyen Bakteriler ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Sülfat indirgeyen bakteriler ile yapılan çalışmalarda daha çok biyolojik ağır metal giderimi üzerine yoğunlaşıldığı görülmüştür. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Al-Zuhair ve ark. (2008), sülfat konsantrasyonunun 500-4000 mg/L aralığında sülfat indirgeyen bakteriler üzerindeki inhibiasyon etkisini araştırmışlardır. Sülfat konsantrasyonu haricinde en uygun büyüme sıcaklığını ve pH değerini de belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre sülfat indirgeyen bakterilerin en yüksek büyüme verimliliğine 2500 mg/L sülfat konsantrasyonunda, 35 oC’lik ortam sıcaklığında ve nötr pH değerlerinde sahip olduklarını rapor etmişlerdir.

Martins ve Pereira (2013), sülfat indirgeyen bakteriler yardımı ile biyolojik hidrojen üretimini çalışmışlardır. Substrat olarak laktat, format ve etanol kullanmışlardır. En yüksek hidrojen üretimini format ile yapılan testlerde elde etmişlerdir ve 320 mL/L olarak belirtmişlerdir. Laktat ve etanol ile yapılan çalışmalarda ise hidrojen gazı



3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Atık Anaerobik Çamur

Bu çalışmada kullanılmış olan atık anaerobik çamur Adana il sınırları içerisinde işletilen bir evsel atıksu arıtma tesisinden temin edilmiştir. Çamur, atık aktif çamurun parçalandığı anaerobik çamur çürütücünün atık çamur çıkışından, dekantör ünitesine girmeden önce temin edilmiştir. Atık anaerobik çamurun temin edildiği evsel atıksu arıtma tesisinde 9000 m³ hacminde iki adet çamur çürütücü bulunmaktadır ve günlük çamur beslemesi her bir reaktör için ortalama 225 m³/gün olduğu belirtilmiştir. Çamurun çamur çürütücülerde bekletme süresi ise 40 gündür.

Atık anaerobik çamurun fiziksel ve kimyasal içeriği, arıtma tesisine gelen atıksu özelliklerine bağlı olarak çamurun temin edildiği farklı dönemlerde ciddi farklılıklar göstermiştir. Çalışmanın ilk aşaması olan termal-alkali hidroliz işlemi iki aşamada tamamlanmıştır ve iki aşamada da farklı dönemlerde temin edilen çamurlar kullanılmıştır. Bu çamurların fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Termal-alkali hidrolizi işleminin ilk aşamasında kullanılan atık anaerobik çamurun özellikleri

Parametre	Birim	Değer
Katı Madde Oranı	%	4,5
Organik İçerik	%	49
pH	-	7,1
Toplam KOİ	mg/L	10720
Çözünmüş KOİ	mg/L	4200
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	1500

Çizelge 3.2. Termal-alkali hidrolizi işleminin ikinci aşamasında kullanılan atık anaerobik çamurun özellikleri

Parametre	Birim	Değer
Katı Madde Oranı	%	2,3
Organik İçerik	%	48
pH	-	7,6
Toplam KOİ	mg/L	7675
Çözünmüş KOİ	mg/L	2345
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	3600

3.1.2. Atık Anaerobik Çamur Keki

Atık anaerobik çamurun karbonizasyonu çalışmasında ham çamur yerine atıksu arıtma tesisinde bulunan dekantör çıkışından elde edilen çamur keki kullanılmıştır. Çamur keki ağırlıkça %25 katı madde içeriğine sahiptir ve katı madde kısmının %50'si organik maddelerden oluşmaktadır. Çamur keki uygulanacak işlem öncesinde elekten geçirilerek saç, naylon ve plastik parçalar gibi safsızlar uzaklaştırılmıştır. Şekil 3.1 ve 3.2'de çamur kekinin elekten geçirilmesi öncesi ve sonrasındaki görünümü gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Çamur kekinin elekten geçirilmemiş görünümü

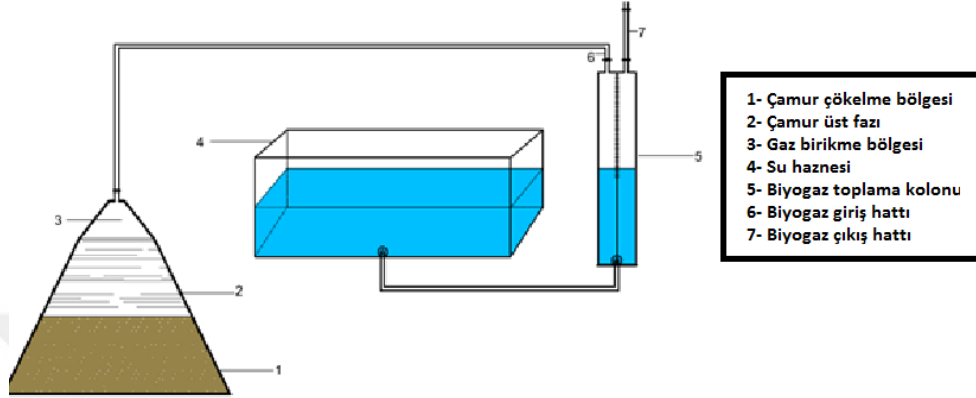


Şekil 3.2. Çamur kekinin elekten geçirildikten sonraki görünümü

3.1.3. Anaerobik Reaktör

Üretilen ekstraktın anaerobik olarak parçalanması çalışmasının il aşamasında sürekli anaerobik sistem ile çalışılmış olup, istenilen parçalama ve gaz üretim verimi elde edilememesi nedeniyle kesikli anaerobik reaktör ile çalışma tamamlanmıştır. Kesikli anaerobik reaktör olarak genişleyebilme özelliğine sahip elastik tank kullanılmıştır. Tank su ile doldurularak maksimum hacmi belirlenmiştir. Reaktörün maksimum hacmi 3250 ml olarak ölçülmüş olup efektif hacmi 2000 ml olarak belirlenmiştir. Reaktörün kalan hacmi ise biyogaz biriktirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Reaktörün üst kısmı mantar ile kapatılmış olup mantarın orta kısmında gaz çıkışı için hortum ve onun üzerinde ise gaz çıkışını kontrol etmek için üç yollu vana kullanılmıştır. Bu düzenek, 45 cm yükseklikte ve 7,4 cm iç çapa sahip ölçeklendirilmiş pleksiglas kolona bağlanarak oluşan gaz bu kolona aktarılmaktadır. Bu gaz kolonu sıvı ile gazın yer değiştirme prensibine göre çalışmakta olup sıvı kısım için 0,1N H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Reaktör, VELP SCIENTIFICA FOC 225I marka ısıtmalı inkübatör içerisinde sabit

sıcaklıkta çalıştırılmıştır. Kesikli anaerobik reaktörün sistematik görünümü Şekil 3.3’de gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Kesikli anaerobik reaktörün sistematik görünümü

3.2. Metot

3.2.1. Analitik Yöntemler

Toplam ve çözülmüş KOİ (5220 B), amonyak (4500-NH₃), askıda katı madde (2540 D), çamurun katı madde miktarı (2540 B) ve organik içeriği (2540 E) standart metotlarda belirtilen ölçüm metotları ile ölçülmüştür. pH ölçümleri WTW 315i marka pH metre ile yapılmıştır. Bu doktora çalışmasında yapılan tüm analizler iki tekrarlı yapılmış olup elde edilen sonuçlar iki sonucun ortalaması olarak gösterilmiştir.

3.2.1.2. Biyogaz Ölçümleri

Reaktörlerde üretilen biyogaz miktarı ölçeklendirilmiş gaz kolonunda asitlendirilmiş (0,1 M H₂SO₄) su ile yer değiştirme yöntemiyle ölçülmüştür. Üretilen biyogazın bileşimi (%CH₄ ve %CO₂) Perkin Elmer gaz kromatografi cihazı ile TCD (Thermal Conductivity Detector) detektörü kullanılarak ölçülmüştür. Biyogaz numunesi reaktör üzerindeki vanaya gaz şırıngasının

bağlanması ile alınmıştır. GC cihazının kalibrasyonu, % 99,95 saflıkta ELİTE® marka standart metan gazı ile üç farklı metan yüzde bileşiminde (% 40, 60, 80) gerçekleştirilmiştir. Gaz Kromatografisi ile biyogaz ölçüm parametreleri, Çizelge 3.3’de uçucu yağ asitleri ölçüm parametreleri ile birlikte gösterilmektedir.

3.2.1.3. Uçucu Yağ Asitlerinin (UYA) Tayini

Anaerobik reaktör çıkış sularında, asetik asit, propiyonik asit, izobütirik asit, bütirik asit, izovalerik asit ve valerik asit ölçümleri Perkin Elmer marka gaz kromatografisi (GC) cihazı ile FID (Flame Ionization Detector) detektörü kullanılarak yapılmıştır. Alınan numuneler hacimce %10’luk fosforik asit ile pH’ı 2’ye ayarlanıp 0,2 mikron gözenek çaplı şırınga tipi filtreden geçirilerek hazır hale getirilmiştir. GC’de yapılan uçucu yağ asit ölçümleri için enjeksiyon hacmi 0.5µL’dir. Çizelge 3.3’de UYA için ölçüm parametreleri verilmiş olup cihaz kalibrasyonu %99-95 arasında yüksek saflıkta sertifikalı, Dr. Ehrenstorfer marka® uçucu yağ asitlerinin (C₂-C₅), üç farklı konsantrasyonunda yapılmıştır.

Çizelge 3.3. GC cihazında UYA ve biyogaz ölçümü için ölçüm parametreleri

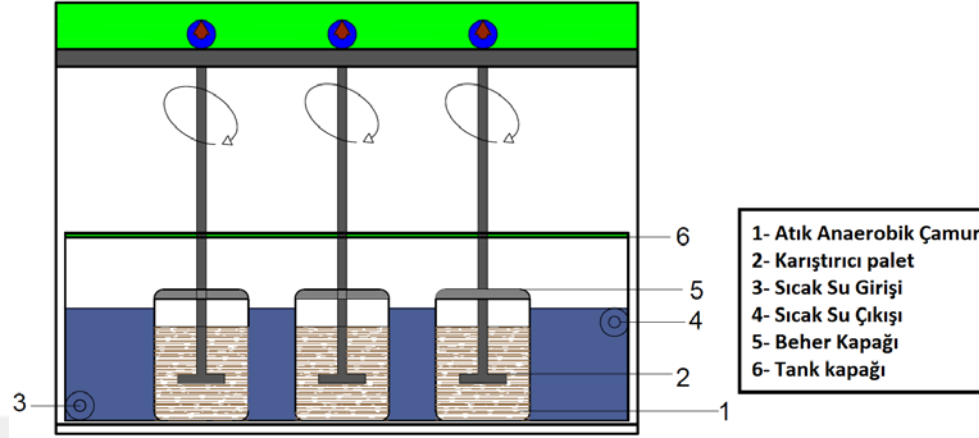
Parametre	UYA	Biyogaz
Cihaz	Perkin Elmer Marka, GLX modeli	Perkin Elmer Marka, GLX modeli
Enjeksiyon Sıcaklığı (°C)	200	-
Split Oranı	10	-
Detektör	FID	TCD
Kolon Türü	Solgel-wax kapiler kolon	Hayesep D
Kolon Boyutları (uzunluk x iç çap x et kalınlığı)	30 m x 0,32 mm x 0,25µm	2 m x 1/8 inç 80/100 mesh
Taşıyıcı Gaz	Azot	Azot
Taşıyıcı gaz akış hızı (mL/dk)	1,5	7
Fırın Sıcaklık Programı	10-114 °C (10 °C/dak) 114-130 °C (45 °C/dak) 130-230 °C (45 °C/dak)	35 °C
Toplam Ölçüm Süresi (dk)	12	10
Detektör Sıcaklığı (°C)	220	140

3.2.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.2.1. Termal-Alkali Hidrolizi Çalışması

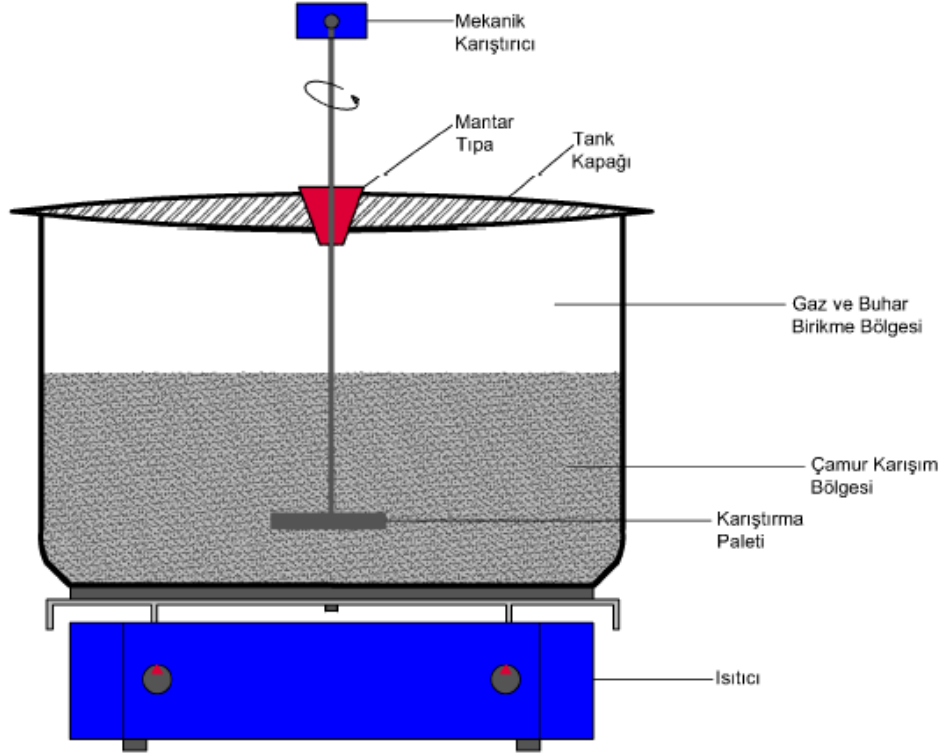
Atık anaerobik çamurun biyolojik olarak parçalanabilirliğinin geliştirilmesi amacıyla uygulanacak yöntem ve işlem parametrelerinin seçimi, literatürde atık anaerobik çamurun biyolojik olarak parçalanabilirliği ile ilgili yeterli sayıda kaynak olmaması nedeniyle bu doktora tezinin Tartışma ve Bulgular kısmında ayrı bir başlık altında detaylı bir şekilde tartışılmıştır.

Bu çalışmada termal alkali hidrolizi işlemi için iki farklı düzenek kullanılmıştır. Birinci aşamada pleksiglas malzemeden üretilmiş su banyosu sistemi ile ısıtılması sağlanan düzenek kullanılmıştır. Şekil 3.4’de görüldüğü gibi karışım mekanik karıştırıcı ile sağlanmıştır ve tank ile beherlerin üzeri yine pleksiglas malzemeden üretilen plakalar ile kapatılmıştır. Bu plakalar hem buharlaşma nedeniyle oluşacak su kaybını minimize etmek hem de tank kapağı üzerinde biriken su damlalarının beher içerisine damlaması sonucu çamur konsantrasyonunu seyrelmesini engellemek amacıyla kullanılmıştır. Tank ve beher kapaklarında mekanik karıştırıcıların geçebileceği delikler bulunmaktadır. Karıştırıcı paletleri beherlere yerleştirildikten sonra kalan boşluklar delikleri tam olarak kapatacak plakalar ile kapatılmıştır. Sistem kurulduktan sonra tank içerisine PolyScience marka ısıtmalı devir daim pompası ile istenilen sıcaklıkta su beslenerek su banyosu sistemi çalıştırılmıştır.



Şekil 3.4. Su banyosu sisteminin sistematik görünümü

Çalışmanın ikinci aşamasında sistemin daha yüksek sıcaklıkta çalıştırılabilmesi amacıyla sistemin ısıtılması su banyosu yerine alttan ısıtıcı yardımı ile sağlanmıştır. Bu sistem ile birlikte alkali hidroliz işlem sıcaklığı atık çamurun kaynama noktası olacak şekilde ayarlanmıştır ($\sim 100^{\circ}\text{C}$). Çamur tankı olarak ise beher yerine paslanmaz çelik malzemeden üretilmiş oval tank kullanılmıştır. Bu düzeneğin sistematik görünümü Şekil 3.5’de gösterilmektedir. Atık anaerobik çamura kaynama sıcaklığında hidroliz işlemi uygulanacağından dolayı buharlaşma seviyesi su banyosu sistemine göre çok daha yüksek olacaktır. Bu nedenle tank üzeri kapakla kapatılmıştır. Kapağın ortasında mekanik karıştırıcının geçebileceği bir delik açılmıştır ve kalan boşluklar karıştırıcı gövdesinden geçirilen mantar tıpa ile kapatılmıştır. Olası su kaybının gerçekleşmesi durumunda sisteme kaybedilen su miktarı kadar saf su eklemesi yapılmıştır.



Şekil 3.5. Alttan ısıtmalı Termal-Alkali Hidroliz Düzeneği

3.2.2.2. Atık Anaerobik Çamur Kekiin Karbonizasyonu Çalışmaları

Bu çalışmada, atık anaerobik çamur kekinin karbonizasyonu işlemi, kimyasal aktivasyon işlemi ile birlikte gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işlemi için Protherm PLF 110/6 marka kül fırını ve karbonizasyon tankı olarak ise kuvars camdan üretilmiş kap kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Çalışmada kullanılan kül fırını

Aktivasyon kimyasalları olarak $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılmıştır. Çamur keki süzildükten sonra kurutulmadan bu kimyasallarla belirli oranlarda karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon sıcaklığı olarak 250, 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 °C seçilmiştir. İşlem süresi 2 saat ve ısıtma hızı ise 10 °C/dak olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon işleminin ardından üretilen biyokömürler 3M HCl çözeltisi içerisinde 2 saat boyunca kaynatılarak aktivasyon kimyasallarından ve diğer inorganik safsızlıklardan arındırılmıştır. Bu işlemin ardından saf su ile yıkanan kömürler 24 saat boyunca 105 °C'de kurutularak hazır hale getirilmiştir. Çalışmanın bazı aşamalarında kömürler kurutulduktan sonra kömür üzerinde beyaz inorganik safsızlıklara rastlanmıştır. Bu durum kömürden, özellikle çinko klorürün yeterli verimde uzaklaştırılmadığı anlamına gelmektedir. Bu durumun yaşandığı çalışmalarda kömür yıkama işlemi tekrar edilmiştir.



Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan kuvars tank

3.2.2.3. Biyokömürlerin Kullanım Alanlarının Belirlenmesi

Üretilen biyokömürlerin yakıt olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla kalorifik değer, adsorban olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla iyot sayısı analizleri yapılmıştır. Biyokömürlerin kalorifik değerleri Çukurova Üniversitesi, Otomotiv Mühendisliği Bölüm laboratuvarında bulunan kalorimetri bombası ile ölçülmüştür.

3.2.2.3.(1). Biyokömürlerin İyot Sayılarının Belirlenmesi

İyot sayısı analizi, aktif karbonun gözenek yapısı hakkınada bilgi sahibi olunması amacıyla uygulanmaktadır ve 1g karbonun adsorplayabileceği iyot miktarını (mg) belirtmektedir. İyot sayısı aktif karbonların yüzey alanları ve mikro porozitelerinin karşılaştırılmasında kullanılmaktadır. İyot sayısı, ASTM D 4607-94 standartlarında belirtilen sodyum tiyosülfat volumetrik yöntemiyle belirlenmektedir (ASTM, 2006) ve aktif karbonların aktivite seviyesinin bir ölçüsüdür (daha yüksek

değerler daha yüksek aktivasyon derecesini göstermektedir) ve genellikle mg/g cinsinden ifade edilir (tipik aralığı 500-1200 mg/g). Ayrıca aktif karbonların mikropor içeriğinin (0-20 Å veya 2nm'ye kadar) bir göstergesidir ve bu değer 900-100 m²/g aralığındaki yüzey alanlarına eşdeğerdir (Elliott ve ark., 1989). Üretilen biyokömürlerin iyot sayıları aşağıdaki denklem yardımı ile belirlenmektedir.

$$\frac{X}{M} = \frac{[A - (DF)(B)(S)]}{M}$$

X/M = Birim karbon kütlelerinin adsorbe ettiği iyot miktarı, (mg/g)

$A = N_2 \cdot 12693,0$

N_2 = İyot Çözeltisi Normalitesi

$B = (N_1) \cdot 126,93$

N_1 = Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi Normalitesi

S = Sodyum tiyosülfat sarfiyatı, ml

M = Seçilen karbon kütlesi

DF = Seyreltme Faktörü

Üç farklı karbon kütlelerinden elde edilen X/M değerleri, filtrat normaliteleri (C) ile logaritmik ölçekte grafik haline getirilir. Elde edilen grafiğin R^2 değeri 0,995'in üzerinde olması gerekmektedir. Kullanılan kömürün iyot sayısı filtrat normalitesinin (C) 0,02N olduğu noktadaki X/M değerine denk gelmektedir.

3.2.2.4. Sülfat İndirgeyen Bakteriler İle Atık Anaerobik Çamurun Katı Madde Konsantrasyonunun Azaltılması Çalışması

Çalışmanın dördüncü aşamasında anaerobik çamur içerisinde sülfat indirgeyen bakterilerin popülasyonu artırılarak, bu organizmaların sisteme eklenen

sülfatı indirmek amacıyla karbon kaynağı olarak çamur içeriğindeki organik maddeyi kullanması ve bunun sonucunda çamur katı madde miktarının azaltılması amaçlanmıştır. Bu amaçla çamura $CaSO_4$ eklenerek farklı pH değerlerinde bu işlemin uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Reaktörler farklı pH değerlerine göre sınıflandırılmış olup pH 4, 5, 6, 7, 8 ve şahit olmak üzere 6 adet reaktör kurulmuş olup, her bir reaktöre SO_4^{2-} konsantrasyonu 2500 mg/L olacak şekilde $CaSO_4$ eklenmiştir. Reaktörler, toplam hacimleri 500 mL olup PET malzemeden üretilmiştir. Reaktörlerde katı madde konsantrasyonu haricinde belirli zaman aralıklarında KOİ ve pH analizleri de yapılmıştır.

pH ayarlaması %37'lik HCl ve 6M NaOH ile yapılmıştır ve pH'ı ayarlanan çamurlarda köpük oluşumunu azaltmak amacıyla pH ayarlaması yapılırken çamur mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. pH ayarı yapılan çamurlardan 450'şer mL alınarak reaktörlere alınmıştır. Ardından içeriğine 3500 mg $CaSO_4$ eklenerek, reaktörlerin havası alınmıştır. Kapağı kapatılan reaktörler 35°C'de çalıştırılmıştır. Reaktörlerde gaz birikmesi gözlemlendiği durumlarda olası inhibisyona neden olmaması için biriken gaz sistemden uzaklaştırılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan reaktörler, çamurun başlangıç pH değerlerine göre isimlendirilmiştir. Buna göre şahit reaktör ile pH 4, 5, 6, 7 ve 8 ile başlatılan reaktörler sırası ile SRS, SR4, SR5, SR6, SR7 ve SR8 olarak adlandırılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada evsel arıtma tesislerinde nihai atık olarak bertaraf edilen atık anaerobik çamurun ileri arıtımı ve yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, bu çalışma boyunca atık anaerobik çamura aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

1. Termal-Alkali hidroliz işlemi ile atık anaerobik çamurun çözünürlüğünün ve anaerobik parçalanabilirliğinin geliştirilmesi,
2. Çözünürlüğü ve anaerobik parçalanabilirliği geliştirilen atık anaerobik çamurun anaerobik şartlarda parçalanabilirliğinin ve metan üretim veriminin araştırılması,
3. Atık anaerobik çamur kekinin kimyasal aktivasyon işlemi ile karbonizasyonu ve üretilen biyokömürlerin kullanım alanlarının araştırılması,
4. Atık anaerobik çamurun sülfat indirgeyen bakterileri kullanarak katı madde konsantrasyonunun azaltılması.

4.1. Atık Anaerobik Çamurun Anaerobik Parçalanabilirliğinin Geliştirilmesi

Literatür araştırması sonucunda atık anaerobik çamurun özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapılan çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Arıtma çamurlarının biyolojik olarak parçalanabilirliğinin geliştirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda çoğunlukla atık aktif çamur kullanılmıştır. Atık anaerobik çamurun kullanıldığı çok az sayıda çalışmada ise genellikle atık anaerobik çamurun susuzlaştırması üzerine yoğunlaşmıştır. Bu nedenle atık anaerobik çamurun anaerobik parçalanabilirliğinin geliştirilmesi amacıyla uygulanacak yöntem veya yöntemler literatürde atık aktif çamur ile yapılan çalışmalar dikkate alınarak

belirlenmiştir ve atık anaerobik çamurun parçalanabilirliğinin geliştirilmesi için optimize edilmiştir.

4.1.1. Atık Anaerobik Çamura Uygulanacak Ön İşlemin Seçimi

Arıtma çamurlarının (genel olarak atık aktif çamur) anaerobik parçalanması öncesinde uzun hidrolik bekleme sürelerine neden olan çamurun hidroliz aşamasını hızlandırmak, zararlı mikroorganizmaları ve toksik maddeleri gidermek için literatürde birçok fiziksel, kimyasal ve termal yöntemler çalışılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında çamur ön arıtma işlemleri arasında alkali hidrolizi ve termal işlemlerinin uygulama kolaylığı ve maliyet açısından daha verimli olduğu net bir şekilde görülmektedir (Tanaka ve ark., 1997; Vlyssides ve Karlis, 2004; Uma Rani ve ark., 2012; Bougrier ve ark., 2006; Neyens ve ark., 2003; Kim ve ark., 2003). Kim ve ark., (2003), yaptıkları çalışmada termal, kimyasal, ultrasonik ve termokimyasal (termal-alkali hidrolizi) yöntemleri kullanarak atık aktif çamurun anaerobik parçalanabilirliğinin geliştirilmesini amacıyla çamur ön işlem yöntemlerini karşılaştırmışlardır ve elde ettikleri sonuçlara göre termokimyasal ön işlemin yani alkali hidrolizi ve yüksek sıcaklık işlemlerinin kombinasyonunun diğer yöntemlere nazaran çok daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir. İşlem seçiminde etkili olan diğer bir etken ise, uygulanacak yöntemin laboratuvar şartları dışında endüstriyel alanlarda da kullanılabilir olabilmesidir. Termokimyasal ön işlemi, ultrason ve mikrodalga ön işlemlerine kıyasla daha ekonomik ve uygulanması daha kolay bir yöntem olduğu literatürde belirtilmektedir (Neyens ve ark., 2003; Kim ve ark., 2003). Kimyasal ön işlemlerinden asidifikasyon ve alkali hidrolizi işlemleri karşılaştırıldığında her iki yönteminde çamur içeriğindeki organizmaların hücre zarlarının parçalanmasında etkili olduğu literatür çalışmalarında görülmektedir. Ancak alkali hidrolizi, asidifikasyon yöntemine göre daha yüksek parçalama verimine sahip olduğu ve asidifikasyon işlemi sırasında organik maddenin oksidasyonu sonucunda oluşan

CO₂ gazının neden olduğu köpük ile taşınan katı maddeler ünitelerde tıkanmaya ve çeşitli tahribatlara neden olabileceğinden, alkali hidrolizi, asidifikasyon işlemine göre uygulanması daha kolay bir işlemdir.

Bu çalışmada atık anaerobik çamurun anaerobik parçalanabilirliğinin geliştirilmesi amacıyla alkali ve termal ön işlemlerinin birlikte kullanılmasına karar verilmiştir. Bu iki yöntemin birlikte kullanılması durumunda, tek başlarına kullanıldıklarında ortaya çıkan problemlerin de elimine edildiği literatürde belirtilmektedir (Chi ve ark., 2011). Bu problemlerin başında yüksek alkali kullanımı neticesinde Na⁺ iyonunun toksisteye sebep olması ve çok yüksek sıcaklıklarda zor parçalanabilen organik maddelerin ve fenolik bileşiklerin oluşumu gelmektedir.

Alkali hidrolizinde NaOH, KOH, Ca(OH)₂ ve Mg(OH)₂ gibi kuvvetli bazik bileşikler kullanılmaktadır. Literatüre bakıldığında alkali hidrolizi işleminin uygulandığı çalışmaların neredeyse tamamı NaOH'ın diğer alkali bileşiklere göre daha verimli olduğunu belirtilmektedir (Li ve ark., 2008; Kim ve ark., 2003). Bunun nedeni NaOH'ın diğer bileşiklere göre daha yüksek çözünme ve çözme verimine sahip olmasıdır. Li ve ark., (2008), yaptıkları çalışmada NaOH ile Ca(OH)₂'in atık çamurun hidroliz verimine olan etkisini çalışmışlardır ve bu çalışma sonucunda NaOH'ın Ca(OH)₂'e göre çok daha verimli olduğunu belirtmişlerdir. Kim ve ark., (2003), atık aktif çamurun anaerobik parçalanabilirliğinin geliştirilmesi amacıyla farklı yöntemleri karşılaştırmışlardır. Termokimyasal ön işlemlerinde NaOH, KOH, Ca(OH)₂ ve Mg(OH)₂ kimyasallarını kullanarak oda sıcaklığında sırasıyla 39,8%, 36,6%, 10,8% ve 15,3% daha fazla KOİ çözünürlüğü elde etmişlerdir. Aynı işlem 121 °C'de 30 dakika boyunca uygulandığında ise sırasıyla 51,8%, 47,8%, 18,3% ve 17,1% daha fazla KOİ çözünürlüğü elde etmişlerdir. Bu çalışmalardan yola çıkılarak alkali hidrolizi işlemi için NaOH kullanılmasına karar verilmiştir.

4.1.2. Termal-Alkali Hidrolizi için Optimum Şartların Belirlenmesi

Literatür çalışmalarına bakıldığında, atık çamurun termal-alkali hidrolizi ile anaerobik parçalanabilirliğinin geliştirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalarında çok farklı sıcaklık ve NaOH dozlarının kullanıldığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda uygulanan yöntemlerin ve parametrelerin atık anaerobik çamurla yapılacak işleme uygun olabilmesi için öncelikle yapılan çalışmalarda elde edilen optimum şartlar kıyaslanmıştır. Çizelge 4.1’de bazı çalışmalarda elde edilen sonuçlar ve optimum kontrol parametreleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Literatür çalışmalarında uygulanan parametreler ve elde edilen sonuçlar

Araştırmacı	Çamurun KM ve OM İçeriği		Hidroliz Sıcaklığı (°C)	Hidroliz pH'ı / NaOH Dozu	Hidroliz Süresi	Çamurdaki Değişim
	KM	OM				
Neyens ve ark (2003)	%6	%50-60	100	pH 10	60 dk	Çözünmüş katı madde içeriği %28'den %46'ya yükseldi
Yang ve ark (2014)	5800 mg/L	4429 mg/L	35	pH 12	8 gün	Ham çamura göre çözünmüş organik içerik %65,3 yükseldi
Kim ve ark (2013)	12350 mg/L	9630 mg/L	90	0,2 M	6 saat	Çözünmüş katı madde içeriği %75,6 yükseldi
Li ve ark (2008)	12788 mg/L (%2)	9630 mg/L	40	0,05M (0,16g/g KM)	30 dk	Çözünmüş KOİ konsantrasyonu %63 oranında artırıldı
Wonglertarak ve Wichitsathian	11720 mg/L	6094 mg/L	25	pH 12	24 saat	Çözünmüş KOİ konsantrasyonu %16,35 yükseldi
Kim ve ark (2013)	38000 mg/L	26000 mg/L	121	9 g/l	30 dk	Çözünmüş KOİ konsantrasyonu %86,5 yükseldi
Li ve ark (2009)	20000 mg/L (%2)	16000 mg/L	40	0,2 M (0,4g/g ÇK)	8 saat	Çözünmüş KOİ 275 mg/L'den 11900 mg/L'ye yükseldi
Lin ve ark (1997)	10150 mg/L	7643 mg/L	25	pH 12	24 saat	Çözünmüş KOİ 251 mg/L'den 4783 mg/L'ye yükseldi

Çizelge 4.1 incelendiği zaman işlem sıcaklığı olarak 25 ile 121 °C arasında çalışıldığı, bazı çalışmalarda çamurun pH değerine göre bazılarında ise NaOH dozu kullanılarak en uygun parametreler belirlenmiştir. Yang ve ark (2014), Wonglertarak ile Wichitsathian (2014) ve Lin ve ark (1997), atık çamurun düşük sıcaklıklarda alkali hidrolizi ile parçalanmasını çalışmışlardır. Elde ettikleri parçalanma verimleri yüksek sıcaklıkta yapılan diğer çalışmalara nazaran daha düşük olduğu görülmektedir. NaOH dozları her bir çalışma için farklılık göstermekte ve kullanılan çamur özelliklerine ve sıcaklık değerlerine göre farklı etkiler göstermektedir. Bu çalışmada çamur pH'ı ayarlanarak optimum şartlar belirlenmiştir. İşlem sürelerine bakıldığında genel olarak 30 dakika ile 24 saat aralığında değiştiği görülmüştür. Anaerobik çamur, aktif çamura göre daha stabil ve parçalanması daha zor organik maddeler içermesinden dolayı bekletme süresi çalışmalardaki en yüksek değer olan 24 saat olarak belirlenmiştir. Optimum şartların belirlenmesinde uygulanan sıcaklık ve pH değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Alkali hidrolizi işlemi için Optimum Şartların Belirlenmesinde Uygulanacak Sıcaklık ve pH Değerleri

Sıcaklık (°C)	pH
40 °C	
50 °C	10
60 °C	11
70 °C	12
80 °C	

Anaerobik çamur karıştırılarak homojen hale getirildikten sonra 500 ml alınarak beherlere dökülmüştür. pH ayarı yapılan çamurlar su banyosu tankına yerleştirilerek üstleri kapatılmıştır. Düzenek 24 saat boyunca farklı zamanlarda Çizelge 4.2'te verilen sıcaklık ve pH aralıklarında 150 rpm hızında karıştırılarak alkali hidroliz işlemi uygulanmıştır. 24 saatlik hidroliz süresi sonunda sıcak su

boşaltılarak çamurlar çökelmeye bırakılmıştır. 1 saatlik çökeltme süresi sonunda çamur hacminin yaklaşık %50'si çökelti, kalan kısmı ise “**ekstrakt**” adını verdiğimiz çözünmüş organik sıvı kısım olduğu görülmüştür. Çamur, 24 saat boyunca bekletildiğinde ise çamur faz ayrımı daha da artarak katı kısım toplam hacmin %20'lik bir hacmini kaplamıştır. Alkali hidrolizi işlemi başlatılmadan önce ve sonrasında çamurda pH ölçümleri yapılmıştır. Ölçülen pH değerleri ve istenilen pH değeri için sarf edilen NaOH miktarları Çizelge 4.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. Termal-Alkali Hidrolizi başlangıç ve bitiş pH değerleri ve NaOH sarfiyatları

	pH 10	pH 11	pH 12
40 °C			
NaOH sarfiyatı (mL)	10	12	16
Başlangıç pH	10,4	11,15	12,08
Bitiş pH	10,01	10,56	11,32
50 °C			
NaOH sarfiyatı (mL)	10	12	16
Başlangıç pH	10,05	11,12	12,00
Bitiş pH	10,01	10,28	11,23
60 °C			
NaOH sarfiyatı (mL)	10	12	16
Başlangıç pH	10,18	11,28	12,02
Bitiş pH	9,33	10,24	10,63
70 °C			
NaOH sarfiyatı (mL)	10	12	16
Başlangıç pH	10,6	11,4	12,08
Bitiş pH	9,50	9,85	10,61
80 °C			
NaOH sarfiyatı (mL)	10	12	16
Başlangıç pH	10,6	11,32	12,08
Bitiş pH	9,46	9,80	10,34

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi başlangıç ve bitiş pH değerleri arasında ciddi farklılıklar görülmektedir. pH değerlerindeki azalma çözeltide bulunan OH^- iyonlarının çamur içeriğindeki hücre zarlarının parçalanması ve zor parçalan

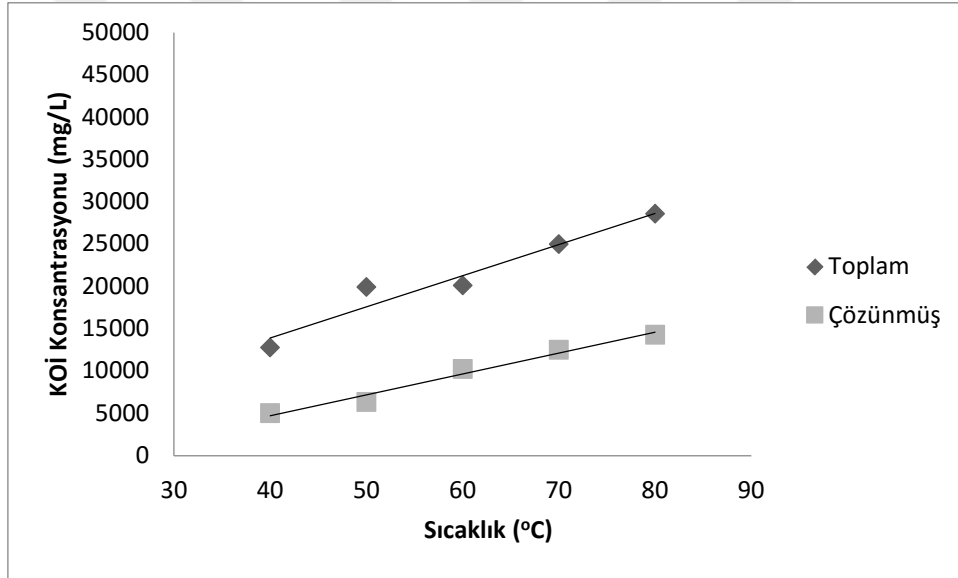
organik maddelerin daha düşük yapıdaki bileşiklere dönüştürülmesi sırasında sarf edilmesinden kaynaklanmaktadır. Çizelgede sıcaklığın artmasıyla pH değerlerinin daha da azaldığı görülmüştür. Bu da sıcaklığın artmasıyla alkali hidroliz veriminin yani çamurun parçalanma ve çözünme derecesinin arttığı anlaşılmaktadır.

Termal-Alkali hidrolizi sonrası çökelmeye bırakılan çamurların üst sıvılarından numune alınarak toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları hesaplanmıştır. Çamurun KOİ konsantrasyonu, özellikle de çözünmüş KOİ konsantrasyonu termal-alkali hidrolizi işleminin verimini tartışmada en önemli parametre olarak göz önüne çıkmaktadır. Çözünmüş KOİ, sıvı içerisindeki çözünmüş organik madde konsantrasyonunu temsil etmektedir. Termal-Alkali hidroliz işlemi sonucu elde edilen ortalama toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

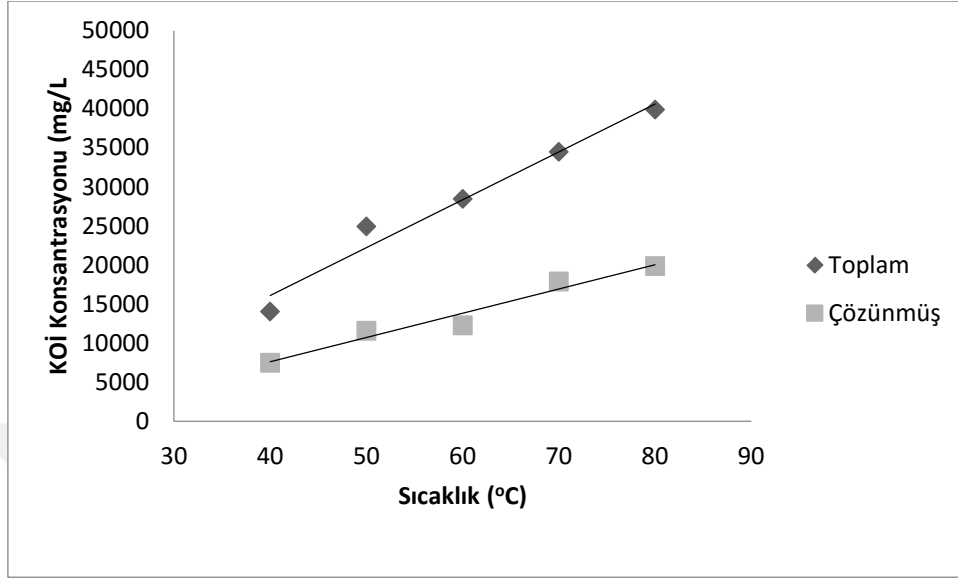
Çizelge 4.4. Alkali Hidrolizi Sonrası Elde Edilen Ekstraktların Ortalama Toplam ve Çözünmüş KOİ Değerleri

pH	Sıcaklık (°C)	Toplam/Çözünmüş	KOİ (mg/L)
10	40 °C	Toplam	12736
10		Çözünmüş	4977
11		Toplam	14010
11		Çözünmüş	7486
12		Toplam	14048
12		Çözünmüş	8335,8
10	50 °C	Toplam	19877
10		Çözünmüş	6309
11		Toplam	24933
11		Çözünmüş	11578
12		Toplam	25319
12		Çözünmüş	11578
10	60 °C	Toplam	20089
10		Çözünmüş	10227
11		Toplam	28446
11		Çözünmüş	12273
12		Toplam	29295
12		Çözünmüş	18256
10	70 °C	Toplam	24972
10		Çözünmüş	12466
11		Toplam	34468
11		Çözünmüş	17870
12		Toplam	41609
12		Çözünmüş	26130
10	80 °C	Toplam	28560
10		Çözünmüş	14260
11		Toplam	39897
11		Çözünmüş	19846
12		Toplam	45231
12		Çözünmüş	29254

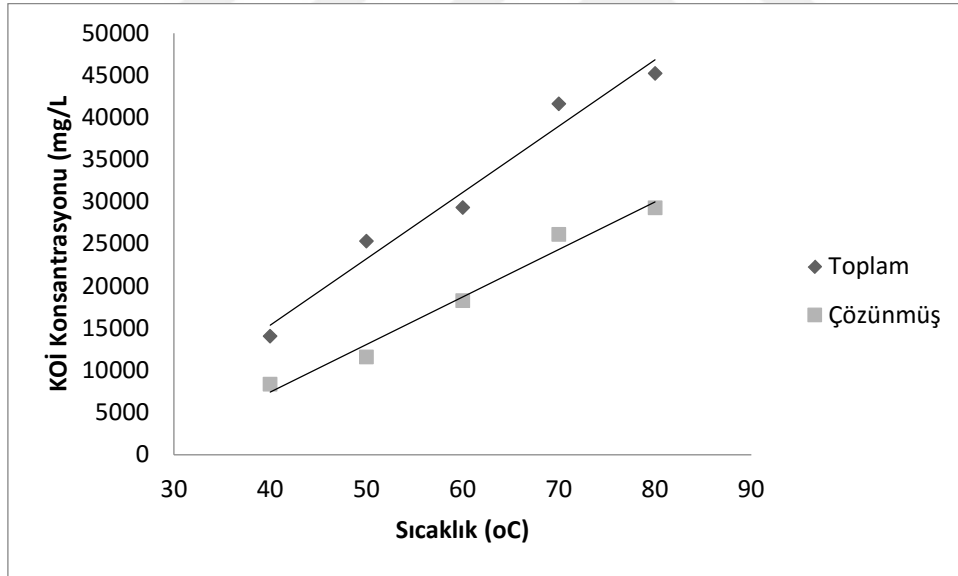
Çizelge 4.4 incelendiğinde sıcaklık ve pH artışına bağlı olarak toplam ve çözülmüş KOİ konsantrasyonlarının yükseldiği net bir şekilde görülmektedir. Sıcaklık ve pH değerlerinin arttırılmasıyla bu değerlerin daha da yükseleceği tahmin edilmektedir. 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarda yapılan hidroliz işleminde çözülmüş KOİ ile ham KOİ konsantrasyonlarının oranı yaklaşık 1/2 olduğu, hidroliz sıcaklığının yükselmesiyle bu oranının arttığı görülmektedir. pH artışı ile OH⁻ iyonlarının hücre zarlarına uyguladığı kuvvet artış göstermekte ve bunun sonucunda parçalanma verimi artmaktadır. pH 10, 11 ve 12 değerlerinde sıcaklığa bağlı KOİ konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.1. pH 10 değerinde sıcaklığa bağlı KOİ konsantrasyonlarındaki değişim



Şekil 4.2. pH 11 değerinde sıcaklığa bağlı KOİ Konsantrasyonlarındaki değişim



Şekil 4.3. pH 12 değerinde sıcaklığa bağlı KOİ konsantrasyonlarındaki değişim

Yukarıda verilmiş olan grafiklere bakıldığında sıcaklık ve pH değerlerindeki artışa bağlı olarak toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonlarındaki artış daha net bir şekilde görülmektedir. İşlem pH'ının 12 olduğu çalışmada, sıcaklığa bağlı çözünmüş KOİ konsantrasyonunun artış hızı, pH 10 ve 11 değerlerinde yapılan çalışmalara göre daha yüksek olduğu, grafiklerdeki eğim çizgilerinin açılardan da net bir şekilde görülmektedir. Bu da hidroliz veriminin pH 12'de en yüksek olduğu anlamına gelmektedir.

Termal-Alkali hidrolizi işleminin ardından, atık anaerobik çamur katı ve sıvı faz olarak iki kısma ayrılmaktadır. Literatürde sıvı kısım organik, katı kısım ise inorganik faz olarak kabul edilmektedir. Çökelen katı kısım, inorganik faz olarak kabul edilmesine rağmen alkali hidroliz işlemi çamurun organik kısmının tamamını parçalayamamaktadır. Bu nedenle inorganik faz içerisinde parçalanamayan organik maddelerde bulunmaktadır.

Literatüde yapılan çalışmalarda uygulanan tüm ön işlemler atık çamurun çözünürlüğünü arttırmak amacıyla yapıldığı bilinmektedir. Çamur içeriğindeki çözünmüş kısmın artmasıyla, çamurun biyolojik parçalanabilirliğini de aynı oranda artacağı bilinmektedir. Atık çamurun çözünürlüğünü belirlemede çözünmüş KOİ konsantrasyonlarının karşılaştırılması önemlidir. Optimum şartların belirlenmesi için yapılan çalışmada çözünmüş KOİ konsantrasyonlarındaki artış Çizelge 4.5'de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan atık anaerobik çamurun çözünmüş KOİ konsantrasyonu *4200 mg/L* olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.5. Termal-alkali hidrolizi sonucu ortalama çözünmüş KOİ konsantrasyonları

pH	Sıcaklık	Alkali Hidroliz Sonucunda Çözünmüş KOİ Konsantrasyonu (mg/L)	Artış (%)
10	40	4977	18,50
11		7486	78,24
12		8335	98,45
10	50	6309	50,21
11		11568	175,43
12		11578	175,67
10	60	10227	143,50
11		12273	192,21
12		18256	334,67
10	70	12466	196,81
11		17870	325,48
12		26130	522,14
10	80	14260	239,52
11		19846	372,52
12		29254	596,52

Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi sıcaklık ve pH değerinin artmasıyla atık çamurun sıvı kısmındaki çözünmüş KOİ konsantrasyonunda önemli bir artış söz konusudur. Çözünmüş KOİ konsantrasyonundaki artış beklenildiği gibi en yüksek seviyeye en yüksek sıcaklık ve pH değerinde ulaşmıştır. Aynı şekilde en az artış da en düşük sıcaklık ve pH değerinde elde edilmiştir. 80 °C ve pH 12’de yapılan işlem

sonucunda çözünmüş KOİ konsantrasyonu ham çamura göre ortalama %596,52 gibi çok ciddi bir artış göstermiştir. 40 °C ve pH 10'da ise bu değer sadece %18,5 olarak hesaplanmıştır.

Üretilen ekstraktlarda kontrol amaçlı ağır metal analizi yapılmış olup herhangi bir ağır metale rastlanmamıştır. Bunun nedeni alkali hidrolizi sırasında ağır metallerin metal hidroksitler halinde çökmesidir. Ağır metallerin yanında atık çamur alkalinitesi de bu işlem sonucunda çöktürülmüştür.

Atık anaerobik çamurun termal-alkali ön işleminde optimum şartların belirlenmesi için yapılan çalışma sonucunda sıcaklığın daha da arttırılmasıyla verimin arttırılabileceği ve daha da önemlisi işlem süresinin kısaltılmasının sağlanabileceği tahmin edilmiştir. Çalışmada kullanılan pleksiglas tankın daha yüksek sıcaklıkta kullanılamayacak olmasından dolayı yeni bir tank temin edilmiştir. Yeni planlanan sistem ile önceki sistemin karşılaştırılması amacıyla yeni atık anaerobik çamur temin edilmiştir.

Yeni temin edilen çamurun fiziksel ve kimyasal içeriği ilk temin edilen çamura göre oldukça farklılık göstermiştir. Özellikle katı madde oranı, ham ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları neredeyse yarı yarıya düşüş göstermiştir. Çamur özelliklerindeki bu değişim optimum şartların belirlenmesinde elde edilen değerlerle yeni yapılacak işlemin sonucunda elde edilen değerler arasında ciddi farklılıklara neden olacaktır. Bu nedenle optimum koşul olarak belirlenen pH 12 ve 80 °C'de yapılan hidroliz işlemi tekrarlanmıştır. 80 °C'de 24 saat boyunca uygulanan alkali hidrolizi sonucu ekstraktın ortalama toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları sırası ile 25000 mg/L ve 13109 mg/L'ye yükselmiştir ve işlem görmemiş çamura göre sırası ile % 225,73 ve % 459,02'lik artış elde edilmiştir. Bu değerler ilk dönemde temin edilen çamurda elde edilen ham ve çözünmüş KOİ konsantrasyonları ile karşılaştırıldığında arada çok ciddi bir fark olduğu görülmektedir. Bu da işletme parametreleri arasında çamur içeriğinin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.

Termal alkali hidroliz işleminin ikinci aşamasında işlem sıcaklığının çamurun kaynama noktası ($\sim 100^\circ\text{C}$) olarak belirlenmiştir ve termal alkali hidroliz işleminin daha kısa sürede gerçekleşeceği tahmin edilmesinden dolayı kaynatma işlemi sırasında tanktan saatlik numune alınarak KOİ ve pH değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. Kaynatılarak yapılan alkali hidrolizi işleminde saatlik pH ve KOİ konsantrasyonları

Zaman (saat)	pH	KOİ (mg/L)
0	12,05	7675
1	10,9	11612
2	10,7	13030
3	10,4	14605
4	10,1	14875
5	10,09	17350
6	10,01	25032
7	9,99	25123
8	9,98	25159

Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi 80°C ’de 24 saat boyunca uygulanan hidroliz işlemi sonucu elde edilen KOİ konsantrasyonuna, kaynatma yöntemi ile 6 saatte ulaşılmıştır. KOİ konsantrasyonunda 6 saatlik işlem süresinin ardından gözlemlenen artış ihmal edilebilir seviyelerde olmasından dolayı optimum hidroliz süresi 6 saat olarak kabul edilmiştir. Sıcaklığın arttırılması ile işlem süresi azalması ile birlikte KOİ konsantrasyonunun artacağı tahmin edilmişti, ancak KOİ konsantrasyonunun neredeyse sabit kaldığı gözlenmiştir. 6 saatlik işlem sonucunda eksrakt toplam KOİ konsantrasyonu 25032 mg/L, çözünmüş KOİ konsantrasyonu ise 13211 mg/L olarak belirlenmiştir. Buna rağmen ilk aşamada 24 saat süren işlem bu yöntemle 6 saatte tamamlanmıştır.

Bu sistemin uygulanması sırasında yaşanan en önemli problem kaynamanın etkisiyle su kaybının daha fazla olmasıdır. Tankın üzeri kapakla kapatılmasına rağmen, kapak ortasında karıştırıcının geçebileceği bir delik bulunmaktadır ve bu delikten su buhar olarak uzaklaşmaktadır. Bu problemin ortadan kaldırılması amacıyla iki adet çözüm bulunmuştur. Bunlardan birincisi kaybedilen su hacmi kadar sisteme saf su eklenmesi, ikincisi ise geri yoğunlaştırma ünitesinin sisteme entegre edilmesidir. Ancak karıştırıcının geri yoğunlaştırma ünitesinin bağlanmasını engelleyeceğinden dolayı bu çalışmada kaybedilen su hacmi kadar sisteme saf su eklenmesine karar verilmiştir.

6 saatlik hidroliz işlemi sonucunda organik sıvı faz ile inorganik katı fazın ayrılması amacıyla karışım 24 saat boyunca çökelmeye bırakılmıştır. Beklemenin ardından katı faz önceki ilk aşamada olduğu gibi toplam hacmin %20'sini kaplayacak şekilde çökelmiştir. 24 saatlik bekleme sonrasında çamurda çökelen katı faz Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Ancak çökelen katı kısmın içeriğinde hala çözünmüş organik kısım olmasından dolayı çökelen çamur içeriğindeki katı ve sıvı faz santrifüj kullanılarak ayrılmıştır. 6000 rpm hızında 10 dakika boyunca uygulanan santrifüj işlemi ile katı faz ile sıvı faz tamamen birbirinden ayrılmıştır. Yapılan hacim hesabına göre, 24 saatlik bekleme süresinin ardından atık anaerobik çamurun %89'u substrat olarak geri kazanılmış olup %11'lik katı kısım atık olarak kabul edilmiştir. Bu sayede günümüz arıtma teknolojisinde nihai atık olarak kabul edilen atık anaerobik çamurun toplam hacmi termal-alkali hidroliz işlemi ile %89 oranında azaltılmıştır. Ayrıca üretilen ekstraktın anaerobik şartlarda parçalanması sonucunda tesis için ikincil bir enerji kaynağı olabilecektir.



Şekil 4.4. 24 saatlik çökeltme sonrasında ayrılan organik ve inorganik kısım

Termal-alkali hidrolizi işlemi ile atık anaerobik çamurun parçalanabilirliğinin geliştirilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada en yüksek çözünme verimi pH 12’de 6 saat boyunca kaynatma işlemi sonucunda elde edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen ekstrakt bu doktora çalışmasının bir sonraki aşamasında anaerobik parçalama işleminde biyogaz üretimi amacıyla substrat olarak kullanılmıştır. Bu nedenle üretilen ekstrakt son olarak pH değeri 7’ye getirilerek +4°C’de saklanmıştır.

Ekstraktın üretilmesinin ardından geriye kalan %11’lik atık kısım ise düzenli depolama alanlarına bertaraf edilebilir niteliktedir. Katı atıkların kontrolü yönetmeliğinin 28. maddesinde “*Arıtma çamurunun depolanabilmesi için içinde bulunan su oranının %65 olması gerekir. Ancak depo yeri işletmecileri, çamurun su oranının daha fazla olması halinde, deponun stabilitesini bozmayacağı, koku problemi ortaya çıkarmayacağı kanaatine varırlarsa, su oranı %75’e kadar olan çamurları kabul edebilirler.*” ifadesi yer almaktadır. Termal-alkali hidroliz işlemi

sonucunda atık olarak kabul edilen bu katı faz %40 oranında su ihtiva etmektedir ve içeriğinde depo stabilitesini bozacak ve koku problemine neden olacak maddeler içermemektedir.

4.2. Termal-Alkali Hidrolizi Sonucu Üretilen Ekstraktın Anaerobik Şartlarda Parçalanması

Atık anaerobik çamur, termal-alkali hidroliz işleminin ardından anaerobik parçalama için uygun bir substrat haline dönüştürülmüştür. Bu çalışmada ekstraktın anaerobik parçalanmasında hem sürekli hem de kesikli sistemler ile çalışılmıştır. Bunun nedeni elde edilen ekstraktın, ham atık çamura göre çok daha yüksek çözünmüş katı madde miktarına sahip olmasıdır. Bu nedenle ekstrakt, yüksek KOİ konsantrasyonuna sahip bir atıksu olarak düşünülebilmektedir.

4.2.1. Anaerobik Reaktörde Besi ve İz Element İhtiyacı

Anaerobik parçalama işlemi sırasında mikroorganizmalar birçok besi ve iz elemente ihtiyaç duymaktadır. Bu maddeler genellikle atıksularda ve arıtma çamurlarında bulunmalarına rağmen alkali hidroliz işlemi sonucunda sistemden uzaklaşmaktadır. Bu da alkali hidrolizinin en belirgin dezavantajı olarak göz önüne alınmaktadır. Bu nedenle bu besi ve iz elementler elde edilen ekstrakta takviye edilmelidir. Bu maddeler Ahn, (2000) belirttiği reçeteye göre hazırlanmıştır. Bu reçete Çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Anaerobik reaktöre verilecek olan besi ve iz elementler ve konsantrasyonları

Bileşik	Konsantrasyon (mg/L)	Bileşik	Konsantrasyon (mg/L)
NiSO ₄ .6H ₂ O	0,5	K ₂ HPO ₄	78
MnCl ₂ .4 H ₂ O	0,5	MgSO ₄ .7 H ₂ O	215
ZnSO ₄ .7 H ₂ O	0,5	CaCl ₂ .2 H ₂ O	50
H ₃ BO ₃	0,1	FeSO ₄ .7 H ₂ O	0,75
CoCl ₂ .6 H ₂ O	0,05		
CuSO ₄ .5 H ₂ O	0,005		
H ₃ PO ₄ .12MoO ₃ .24 H ₂ O	0,04		
N1		N2	

Çizelge 4.7’de belirtilen besi maddelerinin konsantrasyonu mg/L yerine g/L olarak hazırlanmıştır. Bu sayede besleme sırasında 1 litrelik ekstrakta 1’er ml hazırlanan çözeltilerden eklenerek aynı konsantrasyonlar sağlanmış olacaktır. Hazırlanan besi maddeleri *N1* ve *N2* olmak üzere iki farklı çözelti şeklinde hazırlanmıştır. Bunun sebebi konsantrasyon şeklinde hazırlanan çözeltilerin hepsinin bir arada tam olarak çözünmemesidir.

Termal-alkali hidrolizi sonucu yeniden substrat haline getirilen atık anaerobik çamurun anaerobik şartlarda parçalanması sürekli ve kesikli sistemler ile iki farklı aşamada denenmiştir.

4.2.2. Ekstraktın Sürekli Sistem ile Parçalanabilirliği Çalışmaları

Çalışmanın ilk aşamasında, anaerobik aşı çamurunun ekstrakta adaptasyonu amacıyla ekstrakt 1/10 oranında seyreltilmiştir. 4 litrelik besleme tankına 400 mL ekstrakt, 3600 mL çeşme suyu ve 4’er mL *N1* ve *N2* çözeltisi eklenmiştir. Reaktördeki aşı çamurunun AKM konsantrasyonu 10000 mg/L ve giriş suyunun KOİ konsantrasyonu 2980 mg/L olarak ölçülmüştür. Reaktör, sürekli sistem ile çalıştırıldığı süre boyunca KOİ giderimi yeterli seviyelere ulaşmamış ve ihmal edilebilir seviyelerde biyogaz üretilmiştir. Bunun en önemli nedeni atık

biyolojik çamurların anaerobik parçalanması için uzun (20-30 gün) bekletme sürelerine ihtiyaç duyulmasıdır. Alkali hidrolizi ile bu sürenin kısılacacağı tahmin edilmişti, ancak yine de beklenildiği gibi düşük bekletme sürelerinde ekstraktın parçalanması istenilen verimde gerçekleşmemiştir.

24 saatlik bekletme sürelerinin ardından çıkış suyundan alınan numunelerde KOİ ve pH ölçümleri yapılmıştır. 30 gün boyunca çalıştırılan sürekli reaktörün çıkış suyu KOİ konsantrasyonları ortalama 1600 ile 2100 mg/L aralığında olmuştur ve pH değeri genellikle 8 civarında ölçülmüştür. Daha sonra yine 2 aylık süre içerisinde 1/5 oranında seyreltilerek verilen ekstrakta çıkış KOİ konsantrasyonları ortalama 3000 ile 3500 mg/L aralığında pH değeri ise yine 8 civarında ölçülmüştür. Sürekli sistem ile çalışılan süre boyunca biyogaz üretimi sağlanamamıştır. Bu nedenle elde edilen ekstraktın sürekli anaerobik sistemler ile düşük bekletme sürelerinde istenilen parçalanma verimi elde edilemeyeceği ve daha da önemlisi biyogaz üretiminin sağlanamayacağı anlaşılmıştır. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki aşamasında kesikli sistem ile daha uzun bekletme süreleri ile çalışılmasına karar verilmiştir.

4.2.3. Ekstraktın Kesikli Sistem ile Parçalanabilirliği Çalışmaları

Kesikli sistem ile yapılan çalışmanın adaptasyon sürecinde, aşı çamurunun AKM konsantrasyonu sürekli sistemde olduğu gibi 10000 mg/L olacak şekilde ayarlanmıştır. 1/5 oranında seyreltilen ekstraktan 1 litre alınarak tanka eklenmiştir. 1'er mL N1 ve N2 çözeltileri de eklendikten sonra tankın içerisinde kalan hava boşaltılarak kapağı kapatılmıştır. Reaktörün giriş KOİ konsantrasyonu 5140 mg/L pH değeri ise 7,1 olarak ölçülmüştür. Bekletme süresi, biyogaz oluşumuna bağlı olarak belirlenmesine karar verilmiştir. İlk aşamada 7 gün olarak belirlenen bekletme süresi, ikinci aşamada organik yükün artırılmasıyla 15 gün olarak belirlenmiştir. Üretilen biyogaz, reaktör kapağı açılmadan üzerindeki vana yardımı gaz toplama kolonuna aktarılmıştır. Reaktör her iki yanından sıkılarak tüm gaz

kolona aktarılınca kadar sıkılmıştır. Ardından belirli vanalar kapatılarak, kolonun ve reaktörün hava alması engellenmiştir. Gaz hacmi hesaplandıktan sonra, gaz şırıngası ile alınan numune gaz kromatografisi cihazına enjekte edilerek metan içeriği belirlenmiştir. 1:5 ve 1:2 oranında seyreltilerek beslenen ekstraktın anaerobik parçalanması sonucu elde edilen veriler Çizelge 4.8’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.8. Kesikli reaktör Adaptasyon Süreci KOİ Giderimi ve Metan Üretimi

Bekletme Süresi (Gün)	KOİ Giriş (mg/L)	KOİ Çıkış (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Biyogaz Üretimi (mL/BS)	Metan Üretimi (mL/BS)
7	5140	2364	54,0	32,667	5,166
7	5140	1966	61,7	71,667	14,96
7	5140	1835	64,2	113,33	27,33
7	5135	1846	64,0	115,67	28,98
7	5130	1835	64,2	116,7	28,16
7	5130	1840	64,1	117,33	28,33
15	14500	8956	38,2	76,67	17,16
15	14500	7265	49,8	120	29,87
15	14500	5562	61,6	166	40,98
15	14500	5230	63,9	172	43,08
15	14500	4750	67,2	192,66	48,18
15	14500	3565	75,4	217,67	54,48
15	14500	3554	75,4	220,33	55,03

BS: Bekletme Süresi

Ekstraktın ilk aşamada seyreltilerek verilmesinin diğer bir nedeni de alkali hidroliz işlemi sırasında çamura eklenen NaOH miktarının sistemde inhibisyona neden olabilecek konsantrasyonda olmasıdır. Bu nedenle sodyum inhibisyonunu minimize etmek ve yüksek Na^+ konsantrasyonlarına adaptasyonu sağlamak için ekstrak ilk aşamada seyreltilerek beslenmiştir.

1:5 seyrelme oranı ile yapılan çalışma 7 günlük bekletme süresinde toplam 1.5 ay, 1:2 seyrelme oranı ile 15 günlük bekletme süresinde toplam 3.5 ay sürmüştür. Buna göre adaptasyon süreci toplamda 5 ay sürmüştür. Bu süreç sonunda ekstrak reaktöre seyreltme yapılmadan beslenmeye başlanmıştır. Sistemin ortalama KOİ gideriminin ve biyogaz üretiminin sabit olması ile stabil hale geldiği anlaşılmıştır.

Ekstraktın seyretme yapılmadan beslenmesi ile yapılan çalışmada bekletme süresi adaptasyon sürecinde olduğu gibi biyogaz üretimine göre belirlenmiş olup 21 gün olarak belirlenmiştir. Ham ekstraktın kesikli anaerobik sistem ile parçalanması çalışmasında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9’da gösterilmektedir.

Çizelge 4.9. Ham Ekstrakt beslenmesi ile KOİ Giderimi ve Metan Üretimi

Bekletme Süresi (Gün)	KOİ Giriş (mg/L)	KOİ Çıkış (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Biyogaz Üretimi (mL/BS)	Metan Üretimi (mL/BS)
21	30000	9038	69,8	187,78	46,68
21	30000	8779	70,7	195,13	48,33
21	29824	7743	74,1	234,97	58,79
21	29793	7369	75,3	266,35	66,13
21	29647	6698	77,4	313,45	78,33
21	29544	5702	80,7	376,35	94,01
21	29544	5500	81,4	436,97	109,17
21	29545	5392	81,7	444,35	111,04
21	29756	5403	81,8	445,68	111,41
21	29847	5203	82,5	435,77	108,60
21	30085	5102	83,1	438,63	109,55
21	29998	5006	83,3	441,19	110,29
21	29546	5023	83,2	436,50	109,17

Ekstraktın seyreltme yapılmadan beslenmesi ile yapılan çalışmada reaktörde 7. beslemenin ardından KOİ giderimi ve biyogaz üretimi stabil hale gelmiştir. Üretilen biyogazın metan içeriği ortalama %25 olarak ölçülmüştür. Bu değer, atık aktif çamurun anaerobik parçalanması sonrası elde edilen biyogazdaki ortalama metan yüzdesine göre oldukça düşüktür. Literatürde yapılan çalışmalarda, atık aktif çamurun parçalanması sırasında elde edilen biyogazın metan içeriği ortalama % 60-70 aralığında ölçülmüştür. Örneğin, Kim ve ark., (2003), termokimyasal ön işlem uyguladıkları atık aktif çamurun anaerobik parçalanması sonucu elde ettikleri biyogazın metan içeriğini %67 olarak belirtmişlerdir. Lin ve ark., (1997), farklı NaOH dozları ile yaptıkları çalışmada ürettikleri biyogazın metan içeriğinin ortama %69 olduğunu ve Li ve Noike (1992), sadece yüksek sıcaklık işlemi uyguladıkları atık aktif çamurun anaerobik parçalanması sonucunda ortalama %70 metan içeriğine sahip biyogaz elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Bu çalışmada yüksek KOİ giderimine karşı üretilen biyogazın metan içeriğinin düşük olması alkali hidrolizi sırasında pH ayarlaması için eklenen NaOH'tan kaynaklanan inhibisyondan dolayı olduğu düşünülmektedir. Na⁺ iyonunun düşük konsantrasyonlarında ATP üretiminde ve NADH'ın oksidasyonunda çok büyük önem arz etmektedir. Metanojenlerin büyümesi için optimum Na⁺ konsantrasyonu ise 230-350 mg/L aralığında olduğu belirtilmektedir (Feijoo ve ark., 1995). Ancak sistemde yüksek konsantrasyonda Na⁺ bulunması durumunda ise inhibisyona neden olabilmektedir. Na⁺, 3500 – 5500 mg/L konsantrasyon aralığında metanojen bakterilerde kısmi inhibisyona neden olurken, 8800 mg/L konsantrasyonlarında ise tam inhibisyona neden olmaktadır (McCarty, 1964). Uçucu yağ asitlerini kullanan bakteriler için inhibisyon seviyesi daha farklıdır. Propiyonik asit, asetik asit ve bütirik asit kullanan bakteriler sırasıyla 10500, 7000 ve 19000 mg/L Na⁺ konsantrasyonlarında %50 inhibisyona uğramaktadır (Feijoo ve ark., 1995). Bu çalışmada optimum pH, 12 olarak belirlenmiş olup, atık anaerobik çamurun pH ayarlaması sırasında 6N

konsantrasyonundaki NaOH çözeltisinden 32 mL sarf edilmiştir. Bu sarfiyat sonucunda, atık anaerobik çamur içeriğinde 4,42 g/L konsantrasyonunda Na⁺ olduğu anlamına gelmektedir. Bu konsantrasyon ile sistem içerisindeki metanojenlerin kısmi inhibisyona uğradığı tahmin edilmektedir. Bu da adaptasyon sürecinde yapılan seyreltme işleminin yeterli olmadığı anlamına gelmektedir.

Ekstraktın, anaerobik olarak parçalanması işleminin istenilen verimde gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamada metan üretim veriminin belirlenmesi çok büyük önem arz etmektedir. Metan üretim verimi, giderilen KOİ ya da katı madde başına üretilen metan hacmi olarak belirtilmektedir ve genellikle m³ CH₄/ kg KOİ (veya Toplam-Uçucu Katı Madde) olarak gösterilir. Bu çalışmada ekstraktın ham olarak beslenmesinin ardından reaktörün dengeye ulaştığı andan itibaren elde edilen metan verimi ortalama 0,0044 m³ CH₄/ kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda 1L ekstraktın anaerobik olarak parçalanması sonucunda ortalama 109 mL metan gazı üretilmiştir. Çamurun temin edildiği arıtma tesisinde atık aktif çamurun anaerobik parçalanması sonucunda elde edilen ortalama metan üretim verimi 0,0123 m³ CH₄/ kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Bu değer bu çalışma sonucu elde edilen metan veriminin yaklaşık 3 katı civarındadır.

Kim ve ark., (2003), yaptıkları çalışma sonucunda ortalama 340 mL CH₄/ L çamur metan üretim verimi elde etmişlerdir. Lin ve ark., (1997), 20 meq/L ve 40 meq/L NaOH dozları ile yaptıkları çalışma sonucunda sırası ile 0,302 ve 0,332 m³ CH₄/ kg KOİ metan üretim verimliliği elde etmişlerdir. Li ve Noike (1992) ise atık aktif çamura sadece termal ön işlem uygulamış olup 120, 150, 170 ve 175 °C sıcaklıklarda ürettikleri çamur ile yapılan anaerobik işlem sonucunda sırasıyla 0.130, 0.151, 0.165 ve 0.148 m³ CH₄/ kg KOİ metan üretim verimliliği elde etmişlerdir. Yukarıda belirtilen çalışmalarda elde edilen metan üretim verimleri, bu doktora çalışmasında elde edilen verime göre oldukça yüksektir.

Bu çalışma ile literatürde yapılan önceki çalışmalarda üretilen metan gazı miktarı ve metan üretim verimleri arasındaki farkların esas nedeni bu çalışmalarda

atık aktif çamurun substrat olarak kullanılmasıdır. Bu çalışmada kullanılan atık anaerobik çamurun temin edildiği tesiste elde edilen metan verimliliği de atık aktif çamurun anaerobik olarak parçalanması neticesinde elde edilmiştir. Bu doktora çalışmasında ise anaerobik olarak parçalanmış yani daha önce biyogaz üretimi yapılmış atık aktif çamur kullanılmıştır. Bu nedenle atık anaerobik çamurun hali hazırda çamur çürütücülerde parçalandığı düşünüldüğünde elde edilen bu sonuçların gayet ilgi çekici olduğu düşünülmektedir. Atık anaerobik çamurun ikinci defa biyogaz üretimi amacıyla kullanılabilmesi, özellikle atık çamurun bertaraf maliyeti göz önünde bulundurulduğunda, atık anaerobik çamurun bertarafı yerine ikincil enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği gelecekte daha da ilgi çekici bir proses olarak gösterileceği tahmin edilmektedir.

Çalışma boyunca reaktörün çıkış numunelerinde uçucu yağ asitleri (VFA) tayini yapılmış olup yapılan analizlerde çıkış suyunda sadece asetik asit olduğu ve ortalama 8mg/L gibi çok düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu da üretilen ekstrakta anaerobik olarak parçalanabilecek tüm organik kısmın parçalandığı anlamına gelmektedir.

4.3. Atık Anaerobik Çamur Kekinin Karbonizasyonu

Atık anaerobik çamurun karbonizasyonu çalışmasında ham çamur yerine arıtma tesisinin dekantör çıkışından elde edilen çamur keki kullanılmıştır. Ham çamur yerine çamur kekinin kullanılmasının başlıca sebebi çamur kekinin ham çamura göre daha az su muhtevasına sahip olmasıdır. Çamur içeriğindeki su miktarı, sarf edilecek aktivasyon kimyasallarının miktarını ve ihtiyaç duyulacak tank hacmini arttıracığından maliyet ve uygulama açısından olumsuzluklara neden olacaktır. Çamur keki içeriğinde bulunan polielektrolit yüksek sıcaklıkta çamurdan uzaklaşacağından oluşacak kömür özelliklerinde herhangi bir olumlu ya da olumsuz etkiye neden olmayacaktır.

4.3.1. Çamur Kekinin Karbonizasyonu Öncesinde Elenmesinin Önemi

Çamur keki, içeriğinde mikroorganizmalar ve organik maddeler dışında çeşitli safsızlıklar da barındırmaktadır. Saç, bez parçaları, plastik atıklar bu safsızlıkların başında gelmektedir. Bu safsızlıklar karbonizasyon işlemi öncesinde çamur kekinden uzaklaştırılmadığı takdirde kömür üzerinde kalıntı halinde kalacağından, kömürün ileri kullanımında olumsuz sonuçlar doğmasına neden olacaktır. Bu nedenlerden ötürü çamur keki öncelikle 1 mm çaplı gözeneklere sahip elekten geçirilmiştir. Eleme işlemi, daha rahat uygulanması için çamur keki kurutulmadan yapılmıştır.

Eleme işleminin ardından aktivasyon kimyasalları ile karıştırılan çamur kekine karbonizasyon işlemi uygulanmıştır.

4.3.2. Çamur Kekinin Kimyasal Aktivasyonu ve Karbonizasyonu

Bu çalışmada karbonizasyon işlemi kimyasal aktivasyon ile yapılmıştır. Aktivasyon kimyasalları olarak H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kullanılmış olup aktivasyon işlemi ile karbonizasyon işlemi aynı anda gerçekleştirilmiştir. Literatürde yapılmış olan çalışmalara bakıldığı zaman, impregnasyon (karışım) oranı, karbonizasyon

sıcaklığı ve süresi, ısıtma hızı ve kullanılan hammaddeler değişiklik göstermektedir. Bu işlem parametreleri elde edilecek ürünün özelliklerinin belirlenmesinde oldukça önem arz etmektedir. Bu çalışmada uygulanacak işlem parametreleri seçilirken, literatürde uygulanan ve en verimli olarak rapor edilen parametreler belirlenmiştir. Bu çalışmalardan bazıları Çizelge 4.10'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.10. Literatürde farklı hammaddeler ile üretilen biyokömürlerin üretimi sırasında uygulanan işlem parametreleri

Ham Madde	Kullanılan Kimyasal	Kons.	Imp. Oranı (w/w)	Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	Isıtma Hızı (°C/dak)	Tutma Süresi (saat)	Kaynak
Greyfurt Çekirdeği	ZnCl ₂	Kuru	2	600	5	2	Uçar ve ark., 2009
Meşe Kabuğu	ZnCl ₂	Kuru	1	600	10	0,5	Saka, 2012
Kenaf Çekirdeği	H ₃ PO ₄	%30	0,25	500	10	1	Shamsuddin ve ark., 2016
Domuz Atığı	ZnCl ₂	Kuru	1	700	10	2	Xia ve ark., 2016
Anaerobik Parçalama Çamuru	ZnCl ₂	Kuru	4	900	10	2	Angin ve ark., 2013
Domuz Kemiği	H ₃ PO ₄	1M	1	800	10	1	Velasco ve ark., 2016
Biyolojik Arıtma Çamuru	H ₃ PO ₄	%50	0,5	600	10	1	Cheng ve ark., 2016
Atık Anaerobik Çamur	ZnCl ₂	5M	25ml/10g	500	15	2	Chen ve ark., 2002
Biyolojik Arıtma Çamuru	ZnCl ₂	4M	20ml/10g	600	10	1	Li ve ark., 2016

Çizelge 4.10'a bakıldığında, farklı hammaddeler için farklı işlem parametreleri uygulandığı görülmektedir. Bu çalışmalar arasında ısıtma hızı yaygın olarak 10 °C/dakika olarak uygulanmıştır ve karbonizasyon sıcaklığında tutma süresi genellikle 1 ile 2 saat olduğu görülmektedir. En verimli karbonizasyon

sıcaklığı tüm çalışmalarda farklılık göstermesi nedeniyle bu doktora çalışmasında da farklı karbonizasyon sıcaklıkları ile çalışılmıştır (250 - 800 °C). İmpregnasyon oranı 1 ve karbonizasyon sıcaklığında tutma süresi de 2 saat olarak belirlenmiştir. Çinko klorür katı olarak çamura karıştırılmış olup, fosforik asit ise hacimce %50'lik çözeltisi halinde çamurla karıştırılmıştır.

Safsızlıklardan arındırılan çamur kekine karbonizasyon işlemi öncesinde aktivasyon kimyasalları ile muamele yapılmıştır. H_3PO_4 çözeltisi, konsantrasyonu %50 olacak şekilde hazırlanmıştır ve 1 gr kuru çamur / 2ml H_3PO_4 oranı olacak şekilde, $ZnCl_2$ ise 1 gr kuru çamur / 1 gr $ZnCl_2$ oranı olacak şekilde karışım sağlanmıştır. Elde edilen karışımlar oda sıcaklığında sabit bir karıştırma hızında 4 saat süre ile karıştırılmıştır. Daha sonra 24 saat bekletilmek üzere oda sıcaklığında ağzı kapalı şekilde muhafaza edilmiştir. Daha sonra karışım kuvars camdan üretilmiş kabın içerisine yerleştirilmiştir ve kabın ağzı kapatılarak hava ile teması minimize edilmiştir. Kül fırınına yerleştirilen kap farklı zamanlarda 250, 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 °C sıcaklık değerlerine çıkılması suretiyle karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işleminin ardından ortamın soğuması için kül fırını 1 gün boyunca açılmamıştır. Bunun nedeni karbonizasyon kabı olarak kullanılan kuvars cam kapların ani sıcaklık değişimlerinden olumsuz etkilenmesidir. Soğuma işleminin ardından oluşan kömürler bir behere alınarak kömür içeriğinde oluşan inorganik safsızlıkların ve aktivasyon kimyasallarının uzaklaştırılması için 3M HCl çözeltisi içerisine eklenmiştir. Bu çözelti içerisinde 2 saat boyunca kaynatılan kömürler ardından 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bunun ardından karışım vakum filtrasyonu düzeneği ile filtre edilmiştir ve süzüntü suyu pH değeri 6 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından havalandırılmalı etüvde 105 °C 'de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Özellikle $ZnCl_2$ ile aktive edilen kömürlerin ilk yıkama işleminin ardından üzerlerinde beyaz inorganik safsızlıkların kaldığı görülmüştür. Bu nedenle bu kömürler bu safsızlıklar giderilene kadar yıkama işlemi tekrar

edilmiştir. Kurutulan kömürler hava almayacak şekilde paketlenerek analiz için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.5. Yıkama ve kurutma işleminin ardından kömür üzerinde kalan inorganik safsızlıklar



Şekil 4.6. Yıkama işlemi sonucunda safsızlıklardan arındırılmış biyokömür

Üretilen biyokömürlerin hangi amaçla kullanılabileceğinin belirlenmesi amacıyla bu çalışmada kalite değerlendirme analizleri yapılmıştır. Bu amaçla

adsorban olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi için iyot sayısı tayini, yakıt olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi için ise kalorifik değer analizleri yapılmıştır.

4.3.3. Üretilen Biyokömürlerin İyot Sayısı Analizi

Atık anaerobik çamurun kömürleştirilmesi sonucu elde edilen biyokömürlerin iyot sayısı tayini Amerika Malzeme Test Birliği'nin (ASTM) D4607-94 numaralı standart test metoduna göre yapılmıştır. Analiz işleminden önce standart iyot ve sodyum tiyosülfat çözeltilerinin standardizasyonu yapılmıştır. Yapılan titrasyon işleminde her iki çözelti içinde sarfiyat 25 ml olarak okunmuştur. Buna göre;

Sodyum Tiyosülfat Normalitesi (N_1)

$$N_1 = (P \times R) / S$$

$$N_1 = (25\text{ml} \times 0,1N) / 25\text{ml}$$

$$N_1 = 0,1N \text{ olarak,}$$

İyot Çözeltisi Normalitesi (N_2)

$$N_2 = (S \times N_1) / I$$

$$N_2 = (25\text{ml} \times 0,1N) / 25\text{ml}$$

$$N_2 = 0,1N \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

Analiz öncesinde tüm kömürler saf su ile iyice yıkanarak kömür tozları ve var olabilecek tüm safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Yıkanan kömürler 105 °C'de 2 saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan kömürler bir erlene konularak üzerine ağırlıkça %5'lik HCl çözeltisi eklenmiştir. Ardından kapağı kapatılan erlen iyice karıştırıldıktan sonra kapağı açılıp 30 saniye boyunca kaynatılarak kükürt bileşiklerinin kömürden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Kaynatma işleminin ardından oda sıcaklığında soğutulan kömürlere standart iyot çözeltisinden 100 ml

eklendikten sonra erlen kapağı kapatılarak 30 saniye boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından karışım vakum pompası yardımıyla Whatman GFC filtre kağıdı ile filtre edilerek kömür ile çözelti ayrılmıştır. Bu işlemler olabildiğince hızlı ve karanlık bir ortamda yapılmalıdır. Aksi takdirde iyot çözeltisi ve sodyum tiyosülfat çözeltileri bozunma reaksiyonlarına başlayacağından sağlıklı veriler elde edilemeyecektir. Filtre edilen çözeltinin (filtrat) bir kısmı ile filtrat hacminin ölçüleceği mezür yıkanarak var olabilecek safsızlıklar ve seyrelmeye neden olabilecek yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Bunun ardından filtrattan 50 ml alınarak standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir. Çözelti koyu tuğla renginden açık sarı renge dönüşene kadar titrasyona devam edilmiştir. Açık sarı renk elde edildikten sonra nişasta indikatöründen birkaç damla damlatılmıştır. Çözelti rengi açık sarıdan kahverengimsi renge dönmüştür. Bu sayede titrasyon bitiminin göstergesi olan renksiz çözelti daha kolay gözlemlenebilecektir. Çözelti kahverengimsi renkten renksiz olana kadar titre edilmeye devam edilmiştir. Çözelti renksiz olduğu anda sarfiyatlar okunmuştur. Sarfiyatlar belirlendikten sonra deneyin doğruluğunun ya da tekrarlanması gerekip gerekmediğinin anlaşılması için filtratta kalan iyot konsantrasyonunu belirlenmiştir. Filtrat konsantrasyonları tüm analizler için 0,04 ile 0,08N arasında çıkmasından dolayı tekrarlanmasına gerek duyulmamıştır. Filtrat normaliteleri belirlendikten sonra birim karbon kütlesinin adsorbe edebileceği iyot sayısını belirlemek için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$\frac{X}{M} = \frac{[A - (DF)(B)(S)]}{M} \quad (4.1)$$

Bu denklemde yer alan **A**, **B** ve **DF** değerleri aşağıda hesaplanmıştır.

$$A = (N_2) * 12693,0$$

$$A = 0,1N \times 12693 = 1269,3$$

$$B = (N_1) * 126,93$$

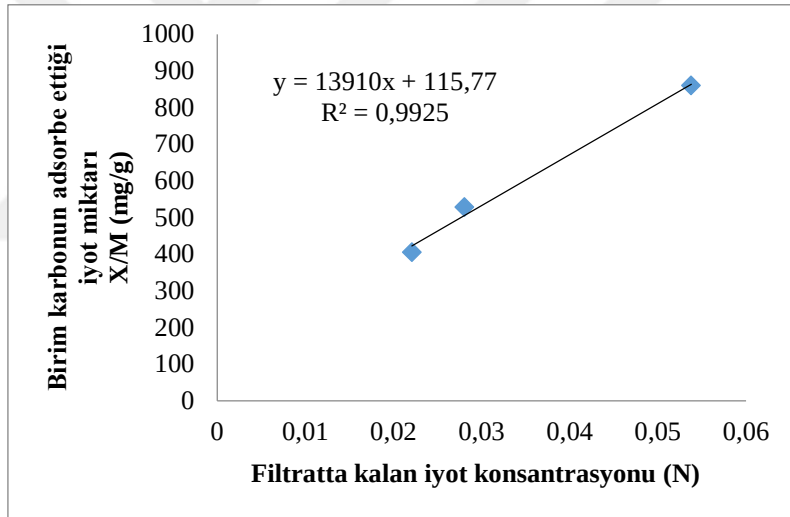
$$B = 0,1N \times 126,93 = 12,693$$

$$DF = (I + H)/F$$

$$DF = (100 + 10)/ 50$$

$$DF = 2,2 \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

Her bir biyokömürün, seçilen 3 farklı ağırlığı için 3 farklı X/M değeri hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir. Üretilen biyokömürlerin iyot sayılarını belirlemek için X/M değerlerini ve filtratta kalan iyot konsantrasyonlarının (C) grafiğe geçirilmesiyle bulunmaktadır. Şekil 4.7’de gösterilen grafikte $ZnCl_2$ ile 600 °C’de üretilen kömürün iyot sayısı ölçüm grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.7. $ZnCl_2$ ile 600 °C’de üretilen biyokömürlerin iyot sayısı grafiği

Çinko klorür ile 600 °C’de üretilen biyokömürün iyot sayısı, grafikte verilen denklem yardımı ile hesaplanmaktadır. Denklemdaki y iyot sayısını, x ise filtrat konsantrasyonunu temsil etmektedir.

$$y = 13910x + 115,77 \quad (4.2)$$

Bu denklemde x yerine 0,02 yazıldığında elde edilecek y değeri, yani X/M değeri bu kömürün iyot sayısına eşit olacaktır.

$$\frac{X}{M} = (13910 \times 0,02) + 115,77$$

$$\frac{X}{M} = 393,97 \frac{mg}{g} \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

ZnCl₂ ve H₃PO₄ ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen biyokömürlerin iyot sayıları Çizelge 4.11’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.11. Üretilen biyokömürlerin iyot sayıları

Sıcaklık (°C)	İyot Sayısı (mg/g)	
	ZnCl ₂	H ₃ PO ₄
250	89	42
300	110	54
400	152	87
500	273	120
600	393	146
700	578	205
800	487	250

Atık anaerobik çamurun kimyasal aktivasyon yöntemi ile karbonizasyonu sonucunda üretilen kömürlerin iyot sayısı değerlerine bakıldığında düşük sıcaklıklarda üretilen kömürlerin iyot sayılarının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bir kömürün aktif karbon olarak kullanılabilmesi için iyot sayısı değerinin 500-1200 mg/g değerleri arasında olması gerekmektedir. Bu çalışmada yalnızca 700 °C’de çinko klorür ile aktive edilmiş biyokömür bu aralıkta bir iyot sayısına sahiptir ve bu değer 578 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ticari aktif karbonların iyot sayısı değerleri ise 900 mg/g’ın üzerindedir. İyot sayısı değeri, karbonizasyon sıcaklığının artması ile birlikte artış gösterse de çinko klorür ile

yapılan çalışmada 800 °C’de üretilen kömürün iyot sayısı değeri 700 °C’de üretilen kömürden daha düşük çıkmıştır. Bunun nedeni çinko klorürün kaynama noktasının 732 °C olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Karbonizasyon sıcaklığının 800 °C olduğu durumda ortam sıcaklığı 732 °C’yi geçtiğinde çinko klorürün biyokütleden uzaklaşacak ve istenilen karbon yapısının elde edilememesine sebep olacaktır. Daha düşük sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemlerinde çinko klorür son yıkama işlemine kadar kömür yapısı içerisinde bulunmaktadır. 800 °C’de yapılan karbonizasyon işlemlerinde bu durum mümkün değildir.

Fosforik asit ile aktive edilmiş kömürlerin iyot sayısı değerleri çinko klorür ile yapılan kömürlere göre oldukça düşük çıkmıştır. En yüksek iyot sayısı değeri 800 °C’de yapılan işlem sonucunda elde edilmiştir ve 250 mg/g olarak hesaplanmıştır. Fosforik asitin kaynama noktası 158 °C’dir ve 213 °C’de ise bileşenlerine ayrılır. Bu nedenle literatürde de belirtildiği gibi aktif karbon üretiminde fosforik asitin kullanılması daha düşük iyot sayısına sahip kömür üretilmesine neden olmaktadır. Saka (2012), meşe palamudu kabuklarından çinko klorür ile kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi çalışmıştır. Farklı sıcaklık, impregnasyon oranı ve işlem sürelerinde ürettiği aktif karbonlardan en yüksek iyot sayısına sahip olan aktif karbonu 0,5 impregnasyon oranı, 600 °C karbonizasyon sıcaklığında 30 dakikalık tutma süresi ile elde etmiştir ve bu kömürün iyot sayısı değerini 1209 mg/g olarak rapor etmiştir. Aynı şartlarda 500 °C’de ürettiği aktif karbonun iyot sayısı değeri ise 930 mg/g olarak belirtmiştir. Wu ve ark., (2014), atık aktif çamurun karbonizasyon işlemini için mikrodalga kullanmışlardır. 480 W gücünde 14 dakikalık işlem sonucunda ürettikleri aktif karbonun iyot sayısı değerini 721,64 mg/g olarak rapor etmişlerdir.

Çinko klorür ve fosforik asit ile aktive edilen kömürlerin iyot sayısı değerleri ticari aktif karbonların sahip olduğu değerlere göre daha düşük çıkmıştır. Üretilen biyokömürler içerisinde sadece 700 °C’de çinko klorür ile aktive edilmiş biyokömür düşük kalitede aktif karbon sınıfına girmiştir. Bu durum aktivasyon ve

karbonizasyon işlem parametrelerinin değiştirilmesi ile veya farklı aktivasyon kimyasallarının kullanımı ile daha da geliştirilebileceği düşünülmektedir.

4.3.4. Üretilen Biyokömürlerin Kalorifik (Isıl) Değerlerinin Belirlenmesi

Kimyasal aktivasyon ile üretilen biyokömürlerin yakıt olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla kalorifik (ısıl) değer analizleri yapılmıştır. Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Bölümünde yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.12’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.12. Üretilen biyokömürlerin kalorifik değerleri

Kullanılan Kimyasal	İşlem Sıcaklığı	Kalorifik Değeri
H ₃ PO ₄	250 °C	1046 kcal/kg
H ₃ PO ₄	300 °C	1092 kcal/kg
H ₃ PO ₄	400 °C	1988 kcal/kg
H ₃ PO ₄	500 °C	2353 kcal/kg
H ₃ PO ₄	600 °C	2473 kcal/kg
H ₃ PO ₄	700 °C	2563 kcal/kg
H ₃ PO ₄	800 °C	2613 kcal/kg
ZnCl ₂	250 °C	2604 kcal/kg
ZnCl ₂	300 °C	2715 kcal/kg
ZnCl ₂	400 °C	2770 kcal/kg
ZnCl ₂	500 °C	3014 kcal/kg
ZnCl ₂	600 °C	3251 kcal/kg
ZnCl ₂	700 °C	3763 kcal/kg
ZnCl ₂	800 °C	3467 kcal/kg

Çizelge 4.12’ye bakıldığında çinko klorür ile üretilen kömürlerin ısı değerlerinin fosforik asit ile üretilen kömürlere göre daha yüksek olduğu

görülmektedir. $ZnCl_2$ ile 250 °C’de üretilen kömürün ısı değeri ile H_3PO_4 ile 800 °C’de üretilen kömürün ısı değerleri birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu da harcanan enerji bakımından $ZnCl_2$ ile kömür üretiminin çok daha ekonomik olduğunu göstermektedir. Üretilen kömürlerin yakıt kalitesinin belirlenmesi için diğer enerji kaynakları ile karşılaştırılması gerekir. Çizelge 4.13’de dünyada kullanılan enerji kaynaklarının alt ısı değerleri gösterilmektedir.

Çizelge 4.13. Enerji kaynaklarının alt ısı değerleri

Enerji Kaynağı	Alt Isıl Değer	Birim
Taşkömürü	6.100	kCal/kg
Kok Kömürü	7.200	kCal/kg
Briket	5.000	kCal/kg
Linyit	3.000	kCal/kg
Elbistan Linyiti	1.100	kCal/kg
Petrokok	7.600	kCal/kg
Prina	4.300	kCal/kg
Talaş	3.000	kCal/kg
Kabuk	2.250	kCal/kg
Grafit	8.000	kCal/kg
Kok tozu	6.000	kCal/kg
Elbistan Linyiti	1.100	kCal/kg
Odun	3.000	kCal/kg
Hayvan ve Bitki Artığı	2.300	kCal/kg
Ham Petrol	10.500	kCal/kg
Fuel Oil No: 4	9.600	kCal/kg
Fuel Oil No: 5	10.025	kCal/kg
Fuel Oil No: 6	9.860	kCal/kg
Siyah Likör	3.000	kCal/kg

Çizelge 4.13’e gösterilen yakıtların alt ısı değerleri ile bu çalışmada üretilen kömürlerin ısı değerleri karşılaştırıldığında dünya genelinde kullanılan düşük kaliteli yakıtlar ile bu çalışmada üretilen biyokömürlerin aynı seviyede ısı değere sahip oldukları görülmüştür. Özellikle Türkiye’de kurulu olan ve kurulması

planlanan termik santrallerde genellikle linyit kömürü yakıt olarak kullanıldığı düşünüldüğünde üretilen biyokömürlerin, özellikle de çinko klorür ile üretilen biyokömürlerin linyit kömürüne yakın, hatta daha yüksek ısı değere sahip olduğu görülmektedir. Fosforik asit ile üretilen biyokömürlerin ısı değerleri çinko klorür ile üretilen kömürlere göre daha düşük olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda üretilmesi halinde yine linyit kömürüne yakın bir ısı değere sahip olduğu görülmüştür. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli husus biyokömür üretimi yapılırken harcanan enerji ile üretilen kömürün yakılması sonucu açığa çıkan enerjinin karşılaştırılmasıdır. Üretim sırasında harcanan enerji, ürünün yakılması sırasında harcanan enerjiden daha yüksek olması bu üretim prosesinin uygun ve verimli olmadığını gösterir. Bu nedenle fosforik asit ile üretilen kömürlerin linyit kömürüne yakın bir ısı değere sahip olabilmesi için daha fazla enerji harcanması gerekmektedir. Ancak maliyet analizi yapılırken, kömür üretimi sırasında harcanan enerjinin yanında, atık çamurun bertarafı sonucu oluşacak olan maliyet de hesaba alınmalıdır. Sonuç olarak, günümüz arıtma teknolojisinde atık anaerobik çamur genel olarak kek haline getirildikten sonra düzenli depolama sahalarına bertaraf edilmektedir. Bu çalışma ile atık olarak gösterilen bu biyokütle, kömür haline getirilerek yeniden kullanılabilir. Fosil yakıtlara nazaran daha düşük ısı değere sahip olmasına rağmen biyokömür, yenilenebilir bir enerji kaynağı olmasından dolayı gelecekte önemli bir enerji kaynağı olma potansiyeline sahip olduğu bu çalışma sonucunda anlaşılmıştır. Son yıllarda yapılan araştırmalarda, yenilenebilir enerji kaynaklarının yakıt olarak kullanılması yakın gelecekte çok büyük bir önem kazanacağı belirtilmektedir.

Özyüğüran ve Yaman (2017), yaptıkları araştırmada tarımsal ve ağaç atıklarından oluşan toplam 27 farklı biyokütlenin ısı değerlerini belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda en düşük ısı değere sahip olan biyokütle 3952 kcal/kg ile tütün atıkları ve en yüksek ısı değere sahip olan biyokütle ise 5070 kcal/kg ile hindistan cevizi kabuğu olduğunu belirtmişlerdir.

Boumanchar ve ark., (2017), yaptıkları çalışmada 6 tür biyokütle, 3 tür evsel katı atık ve 2 tür kömürün karışımlarının ısı değerlerini karşılaştırmışlardır. Yaptıkları ölçümlerde Lignoselülozik maddelerin ısı değerlerinin 2904-4903 kcal/kg, kömürlerin 6541-7786 kcal/kg, plastiklerin 9030 kcal/kg, sentetik kauçukların 9076 ve karton mukavaların 3298 kcal/kg ısı değerlerine sahip olduklarını ve bu maddelerin farklı oranlarda karıştırılması sonucunda ölçülen ısı değerlerin toplam kendi ısı değerlerinin toplamından daha yüksek çıktığını belirtmişlerdir.

Biyokütlelerin ve biyokömürlerin içeriğindeki bağlı karbon yüzdesinin artması ile ısı değerlerinin artacağı literatür çalışmalarında belirtilmektedir. Bu nedenle atık anaerobik çamurun karbonizasyonu işlemi sonucu üretilecek olan biyokömürün daha yüksek ısı değerlere sahip olabilmesi için uygulanacak işlem parametrelerinin en az karbon kaybına neden olacak şekilde belirlenmesi bu nedenle büyük bir öneme sahiptir. Bu çalışma sonucunda en yüksek ısı değeri, 3763 kcal/kg ile 700 °C sıcaklıkta çinko klorür ile aktive edilmiş biyokömür ile elde edilmiştir.

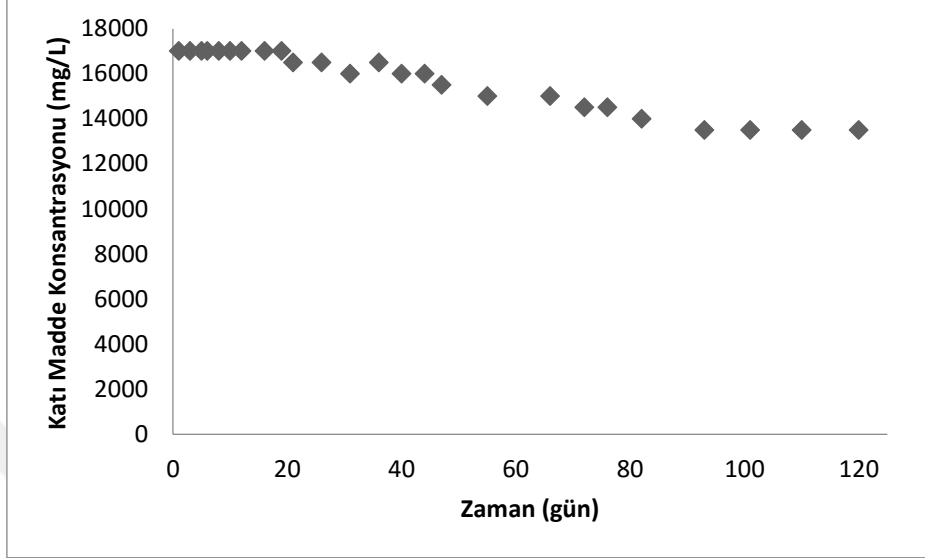
4.4. Sülfat İndirgeyen Bakterilerin Yardımı İle Atık Anaerobik Çamurun Katı Madde Miktarının Azaltılması

Çalışmanın ilk aşamasında sülfat indirgeyen bakterilerin katı ve organik madde giderimini en verimli şekilde sağlayabileceği şartlar araştırılmıştır. Literatür araştırmaları sonucunda bu çalışmada uygulanacak parametreler belirlenmiştir. Bu çalışmalar arasında Al-Zuhair ve arkadaşlarının (2008) yaptığı çalışma bu parametrelerin belirlenmesinde belirleyici rol oynamıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda bu çalışmada sülfat konsantrasyonu 2500 mg/L ve işlem sıcaklığı 35 °C olarak belirlenmiştir. Sülfat indirgeyen bakterilerin farklı başlangıç pH değerlerindeki verimliliği bu çalışma boyunca araştırılmıştır. 2500 mg/L'nin üzerindeki sülfat konsantrasyonlarının sülfat indirgeyen bakteriler üzerinde inhibisyona sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Reaktörlere eklenecek sülfat miktarları ve reaktör sıcaklığının belirlenmesinin ardından hazır hale getirilen reaktörler pH ayarlaması yapıldıktan sonra inkübatöre yerleştirilmiştir.

4.4.1. SRS Reaktöründeki Katı Madde Giderimi

Bu çalışmada şahit reaktör olarak kurulan SRS reaktörü farklı pH değerleri ile çalıştırılan diğer reaktörler ile karşılaştırma yapabilmek amacıyla kurulmuştur. SRS reaktörüne CaSO₄ ilavesi ve pH ayarlaması yapılmamıştır. SRS reaktörünün katı madde konsantrasyonundaki değişimi gösteren grafik Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. SRS reaktöründe katı madde giderimi.

Şekil 4.8’de görüldüğü gibi SRS reaktöründe 120 gün boyunca katı madde konsantrasyonunda %20,58 oranında bir azalma meydana gelmiştir. Bu azalma ise büyük oranda 30. ile 90. günler arasında meydana gelmiştir. SRS reaktöründe sülfat beslemesi yapılmaması nedeniyle katı madde konsantrasyonundaki bu azalma asidojenik ve metanojenik bakteriler tarafından sağlandığı düşünülmektedir. 35 °C’lik ortam sıcaklığında yaklaşık 25 günlük lag fazın ardından aktif hale gelen asidojen ve metanojen bakteriler tarafından 90 günlük aktivitenin ardından ortamda uygun substrat kalmaması nedeniyle aktiviteleri durmuştur ve 90. günün ardından katı madde konsantrasyonunda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Anaerobik çamurun aktif çamura göre çok daha stabil özellik göstermesinden dolayı katı madde konsantrasyonundaki bu düşük giderim oranı beklenen bir durum olmaktadır. Ortam sıcaklığı oda sıcaklığında olması durumunda bu giderim veriminin daha da düşük olacağı tahmin edilmektedir. SRS reaktöründe 120 günlük işletme süresi sonunda çamurun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.14’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.14. SRS reaktöründe çamur özelliklerindeki değişim

Parametre	Birim	Başlangıç	Son
pH	-	7,36	7,45
Katı Madde Konsantrasyonu	mg/L	17000	13500
Katı Madde Oranı	%	2,6	2,1
Organik İçerik	%	50,6	45,4
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	20500	15850

SRS reaktöründe işletme süresi boyunca pH değerinde ihmal edilebilir bir değişiklik söz konusudur. İşletme süresi boyunca reaktörde çok fazla bir aktivite olmamasından dolayı bu küçük değişim tahmin edilebilir bir durumdur. Katı madde oranı 120 gün sonunda %2,1'e düşmüştür. Çamurun katı kısmının organik içeriği ise bekletme süresi boyunca %50,6'dan %45,4'e düşmüştür. Çamurun KOİ konsantrasyonu ise 120 gün sonunda %22,68 giderim verimi ile 15850 mg/L olarak ölçülmüştür. Parçalanmış organik maddeler büyük oranda CH_4 ve CO_2 'ye dönüştürülmüştür ve reaktör kapakları açılması ile sistemden uzaklaştırılmıştır. Çamurun 35 °C sıcaklıkta hiçbir işlem uygulanmadan bekletilmesi sonucunda istenilen katı madde giderim verimi gerçekleşmemiştir.

4.4.2. SR4 Reaktöründeki Katı Madde Giderimi

SR4 reaktörü başlangıç pH'ı 4'e ayarlanıp ve 3500 mg/L kalsiyum sülfat ilavesi yapılarak başlatılmıştır. pH ayarlaması sırasında özellikle SR4 ve SR5 reaktörlerinde organik maddelerin oksitlenmesi sonucunda meydana gelen gaz çıkışından kaynaklanan köpük oluşumu gözlenmiştir. Köpük oluşumundan kaynaklanabilecek katı madde kaybını önlemek için çamur sürekli olarak karıştırılmıştır. pH'ın azalması neticesinde çamurun alkalinitesini oluşturan bikarbonat ve karbonat iyonları CO_2 gazına dönüşerek çamurdan uzaklaşmıştır.

Sulu çözeltilerdeki alkalinite oluşum reaksiyonları ve denge ifadeleri aşağıda belirtilmektedir.

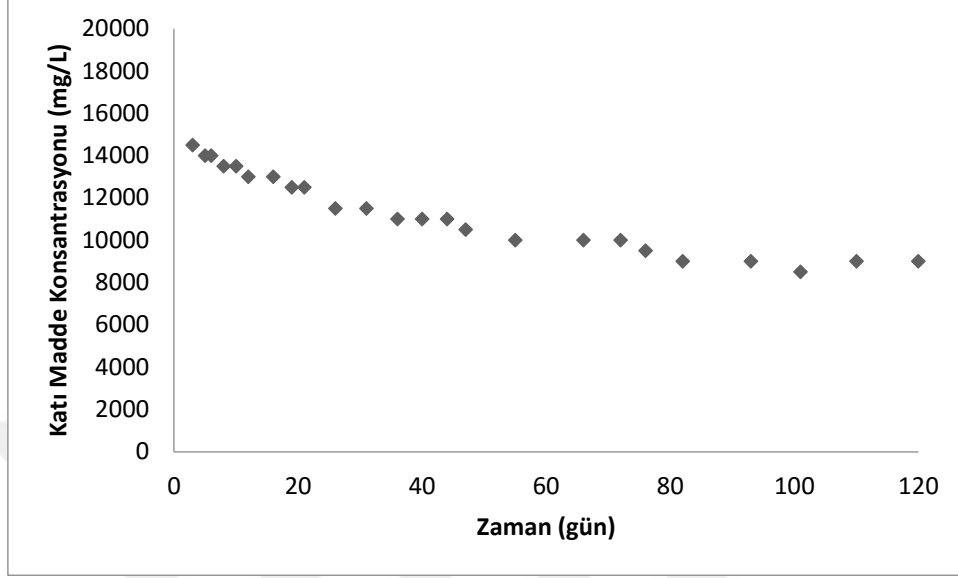


$$k_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \rightarrow [H^+] = k_{a1} \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} \quad (4.5)$$



$$k_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \rightarrow [H^+] = k_{a2} \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} \quad (4.7)$$

Bu çalışmada çamur pH'ları 8.3'ten düşük olması nedeniyle sistemde sadece bikarbonat alkalinitesi mevcuttur. Bu nedenle denklem 4.7'de gösterilen alkalinite dengesi bu çalışmada mevcut değildir. Denklem 4.5'teki denge reaksiyonuna bakıldığında ortama asit ilavesi yapılması ile birlikte bikarbonat alkalinitesi karbonik asite dönüşecektir ve devamında karbondioksit olarak sistemden uzaklaşmaktadır. Bunun sonucunda da çamur içeriğindeki alkalinite tüketilmiş olacaktır. Alkalinitenin karbondioksit olarak sistemden uzaklaşması neticesinde çamurun katı madde konsantrasyonunda azalma ve organik içeriğinde artış meydana gelmiştir. Bu nedenle SR4 reaktörünün başlangıç katı madde konsantrasyonu 14500 mg/L ve organik içeriği %63,7 olarak hesaplanmıştır. 120 günlük süre boyunca SR4 reaktöründeki katı madde konsantrasyonundaki değişim Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9. SR4 reaktöründe katı madde giderimi

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi katı madde konsantrasyonundaki azalma ilk günlerden itibaren başlamış olup 85. Gün civarında durmuştur. Katı madde konsantrasyonundaki azalmanın ilk günlerden itibaren başlamasının sebebi sülfat indirgeyen bakteriler değildir. pH 4 gibi düşük bir değerde yaşayabilecek mikroorganizma sayısı sınırlıdır. Bu nedenle reaktörün ilk günlerindeki katı madde konsantrasyonundaki azalma ortamda bulunan H^+ iyonlarının çamur içeriğindeki organik maddeleri parçalamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Reaktörün çalışmaya başlamasından 36 gün sonra SR4 reaktörünün pH değeri 6,28 olarak ölçülmüştür. 36. günün sonrasında elde edilen katı madde giderim veriminde sülfat indirgeyen bakterilerin rol aldığı düşünülmektedir. 82 günlük bekletme süresi sonunda katı madde konsantrasyonu %37,93’lük giderim verimi ile 9000 mg/L’ye düşmüştür. 120 günlük toplam işletme süresinde 82. günün ardından katı madde konsantrasyonunda bir değişiklik gözlenmemiştir. SR4 reaktörünün 120 günlük işletme süresi sonunda çamurun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.15’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.15. SR4 reaktöründe çamur özelliklerindeki değişim

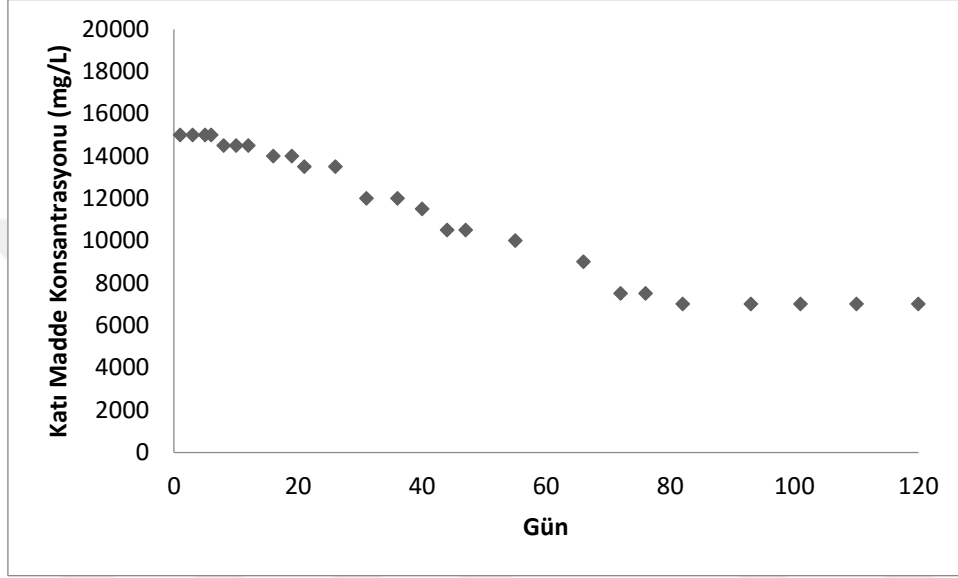
Parametre	Birim	Başlangıç	Son
pH	-	4	6,88
Katı Madde Konsantrasyonu	mg/L	14500	9000
Katı Madde Oranı	%	2,6	1,72
Organik İçerik	%	63,7	47
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	20500	10750

Çizelge 4.15’de en dikkat çekici değişimlerden bir tanesi reaktörün bitiş pH değeridir. pH 4 ile başlayan sistem 120 gün sonunda 6,88 değerine ulaşmıştır. pH’ın yükselmesinin nedenlerinden bir tanesi sisteme eklenen kuvvetli asitin çamurun organik kısmını parçalaması ve alkaliniteyi tüketmesi sırasında sarf edilmesidir. pH yükselmesinin bir diğer nedeni ise sülfatın indirgenmesi sırasında oluşan metabolik alkalinitedir. Metabolik alkalinitenin üretilmesi ile birlikte reaktör pH’ı nötr seviyelerine kadar gelebilmiştir. Çamurun katı madde oranı başlangıçta %2,6 iken 120 günlük işletme süresi sonunda %1,72’e düşmüştür. SR4 reaktörünün organik içeriğindeki değişikliğe bakıldığında %63,7’den %47’e düştüğü görülmüştür. En yüksek KOİ giderim verimi de SR4 reaktöründe gerçekleşmiştir. %47,56 giderim verimi ile çamurun KOİ konsantrasyonu 20500’den 10750 mg/L’ değerine inmiştir. En yüksek organik madde giderimi de SR4 reaktöründe meydana gelmiştir ve işletme süresi boyunca oluşan biyogaz büyük oranda CO₂ ve H₂S’ten oluşmaktadır.

4.4.3. SR5 Reaktöründeki Katı Madde Giderimi

SR5 reaktörü, SR4 reaktöründe olduğu gibi pH ayarlaması yapılarak ve 2500 mg/L sülfat konsantrasyonu olacak şekilde CaSO₄ eklenmesinin ardından çalıştırılmıştır. pH ayarlaması sırasında SR4 reaktöründe olduğu gibi, çamur pH’ının düşürülmesi neticesinde SR5 reaktörünün başlangıç katı madde

konsantrasyonu 15000 mg/L olarak hesaplanmıştır. 120 günlük süre boyunca SR5 reaktöründeki katı madde konsantrasyonundaki değişim Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



Şekil 4.10. SR5 reaktöründe katı madde giderimi

SR5 reaktörünün SR4 reaktörüne göre en önemli farklılığı katı madde gideriminin 82. güne kadar sabit bir hızla devam etmesidir. SR5 reaktörünün SRS reaktöründe olduğu gibi ortam pH'ı nedeniyle yaklaşık 26 günlük bir lag fazı geçirmesinin ardından katı madde gideriminin başladığı görülmektedir. Reaktör pH'ı nötr seviyelere yaklaşması ile sülfat indirgeyen bakterilerin oluşması ve çoğalması başlamıştır. 26 - 82. günler arasında gerçekleşen katı madde giderimi 82. günün ardından durmuştur. Kurulan tüm reaktörler içerisinde en yüksek katı madde giderimi de SR5 reaktöründe gerçekleşmiştir. SR5 reaktörünün 120 günlük işletme süresi sonunda çamurun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.16'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.16. SR5 reaktöründe çamur özelliklerindeki değişim

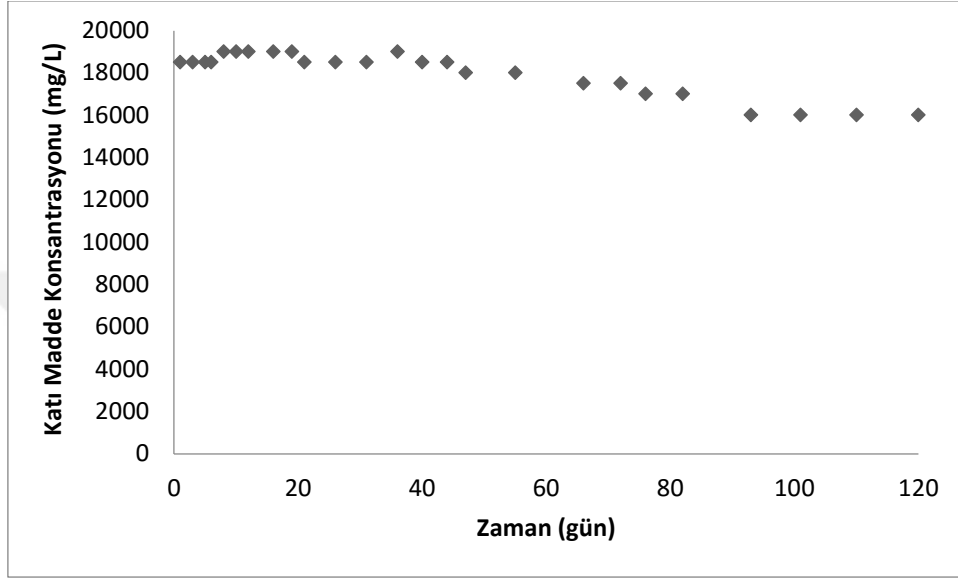
Parametre	Birim	Başlangıç	Son
pH	-	5	6,85
Katı Madde Konsantrasyonu	mg/L	15000	7000
Katı Madde Oranı	%	2,6	1,68
Organik İçerik	%	61,5	46
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	20500	11400

SR4 reaktöründe dikkat çeken pH yükselmesi SR5 reaktöründe de tahmin edildiği gibi gerçekleşmiştir. pH değeri 5 olarak başlatılan reaktör, 120 gün sonunda 6,85'e yükselmiştir. pH yükselmesine neden olan etkenler SR4 reaktöründeki etkenlerle aynıdır. Organik maddelerin parçalanması sırasında H^+ iyonlarının sarf edilmesi ve özellikle SR5 reaktöründe sülfat indirgenmesine bağlı metabolik alkalinite oluşması reaktör pH'ının artmasında etkili mekanizmalardır. Çamurun katı madde oranı, katı madde konsantrasyonundaki giderime bağlı olarak en yüksek SR5 reaktöründe azalmış olup 120 gün sonunda %2,6'dan %1,68'e inmiştir. Çamurun organik içeriğindeki değişime bakıldığında başlangıçta %61,5 olan organik içeriğin 120 gün sonunda %46 değerine düştüğü görülmüştür. Çamurun KOİ konsantrasyonu giderim verimi ise %44,39 olarak hesaplanmıştır. Katı madde gideriminin eklenen HCl miktarına bağlı olarak artacağı düşünülse de SR5 reaktöründe daha yüksek katı madde giderimi elde edilmiştir. Bunun nedeni sülfat indirgeyen bakterilerin yaşayabileceği pH seviyelerine SR5 reaktöründe daha erken ulaşılması ve sülfat indirgeyen bakterilerin daha erken üremesine bağlı olarak sülfat indirgenmesinin daha erken başlamasıdır.

4.4.4. SR6 Reaktöründeki Katı Madde Giderimi

SR6 reaktörü katı madde ve organik madde giderim verimi açısından SR4 ve SR5 reaktörlerine göre oldukça düşük giderim verimleri elde edilmiştir. 120

günlük süre boyunca SR6 reaktöründeki katı madde konsantrasyonundaki değişim Şekil 4.11’de gösterilmektedir.



Şekil 4 11. SR6 reaktöründe katı madde giderimi

Şekil 4.11’de görülen en dikkat çekici şey katı madde giderim hızının ve veriminin çok düşük olmasıdır. 20 günlük süre içerisinde katı madde konsantrasyonunda meydana gelen ufak bir artış olması sülfat indirgeyen bakterilerin çoğalmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Bu sürenin ardından çamur katı madde konsantrasyonu özellikle SR4 ve SR5’e göre oldukça düşük bir hızla azalmış olup 82. günde durmuştur. Başlangıç katı madde konsantrasyonu 18500 mg/L olarak hesaplanmıştır. 120 gün sürenin ardından katı madde miktarı 16000 mg/L olarak belirlenmiş olup toplam katı madde giderim verimi sadece %13,51 olarak hesaplanmıştır. SR6 reaktörünün 120 günlük işletme süresi sonunda çamurun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.17’de gösterilmektedir.

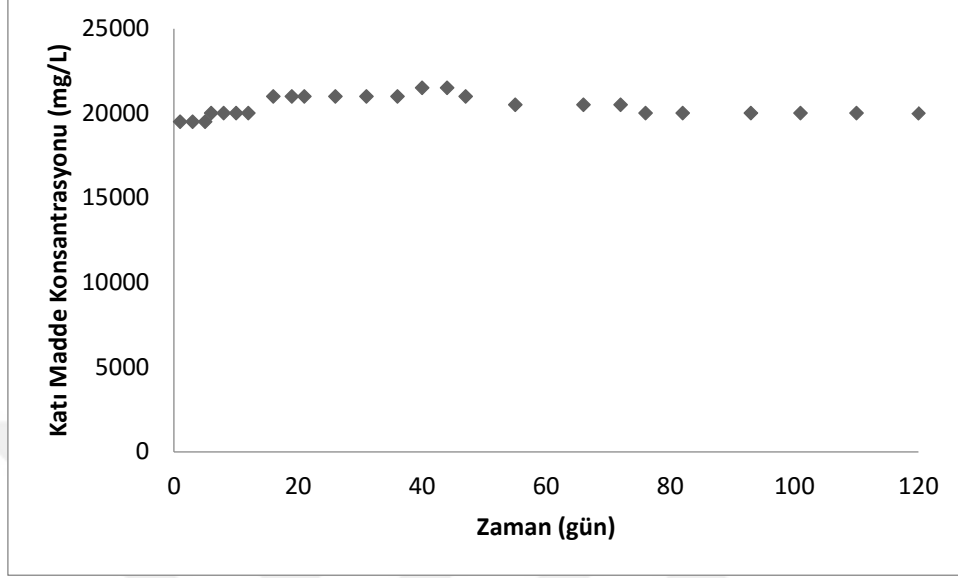
Çizelge 4.17. SR6 reaktöründe çamur özelliklerindeki değişim

Parametre	Birim	Başlangıç	Son
pH	-	6	7,14
Katı Madde Konsantrasyonu	mg/L	18500	16000
Katı Madde Oranı	%	2,6	2,1
Organik İçerik	%	52,6	48,3
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	20500	16100

SR6 reaktöründe, SR4 ve SR5 reaktörlerine göre daha düşük katı ve organik madde giderimi olduğu görülmektedir. Reaktördeki pH yükselmesi, sülfat indirgenmesinden kaynaklı metabolik alkalinite oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Katı madde oranı 120 günlük süre sonunda %2,6'dan %2,1'e düşmüştür. Organik içerik ise %52,6'dan %48,3'e azalmıştır. Buna bağlı olarak KOİ konsantrasyonu 20500'den 16100'e azalmıştır. Katı madde giderim veriminin SR4 ve SR5'e göre çok daha düşük olmasının en önemli sebebi ortam pH'ının ayarlanması için sarf edilen asit miktarının daha düşük olmasıdır. Çünkü; ortamın asidik hale gelmesi ile kompleks organik bileşiklerin daha düşük monomerlerine parçalanması ve sülfat indirgeyen bakteriler için daha uygun bir substrata dönüştürülmesi sağlanmaktadır. 120 günlük süre boyunca SR6 reaktöründe çok düşük miktarda biyogaz üretimi olmuştur ve üretilen biyogaz çok düşük oranda metan gazı içermektedir.

4.4.5. SR7 Reaktöründeki Katı Madde Giderimi

SR7 reaktörü şahit reaktöründe olduğu gibi pH ayarlaması yapılmadan sadece CaSO_4 ilavesi yapılarak çalıştırılmıştır. SR7 reaktöründeki katı madde giderim verimi SR6 reaktöründe olduğu gibi oldukça düşüktür. 120 günlük süre boyunca SR7 reaktöründeki katı madde konsantrasyonundaki değişim Şekil 4.12'de gösterilmektedir.



Şekil 4.12. SR7 reaktöründe katı madde giderimi

Şekil 4.12'ye bakıldığı zaman ilk 20 gün içerisinde sülfat indirgeyen bakterilerin çoğalmasına bağlı olarak katı madde konsantrasyonunda bir artış olduğu 47 ile 76. günler arasında düşük hızda bir azalma meydana geldiği görülmektedir. 19500 mg/L katı madde konsantrasyonu ile başlatılan reaktörün 120 gün sonunda katı madde miktarında çok düşük bir oranda artış meydana gelmiştir. Katı madde miktarında meydana gelen bu artış, sülfat indirgeyen bakterilerin çoğalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. SR7 reaktörüne asit ilavesi yapılmaması nedeniyle kompleks organik maddelerin daha düşük moleküllü bileşiklere parçalanması gerçekleşmemiştir. Sistemde çok düşük miktarda bulunan kolay parçalanabilir organik maddelerin bakteri üremesi için harcanması sonucunda tükendiği ve sülfat indirgenmesi için uygun elektron vericisinin sistemde kalmaması katı madde gideriminin gerçekleşmemesindeki en önemli etken olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle SR7 reaktöründe biyogaz oluşumu ihmal edilebilir seviyelerde kalmıştır. SR7 reaktörünün 120 günlük işletme süresi sonunda çamurun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.18'de gösterilmektedir.

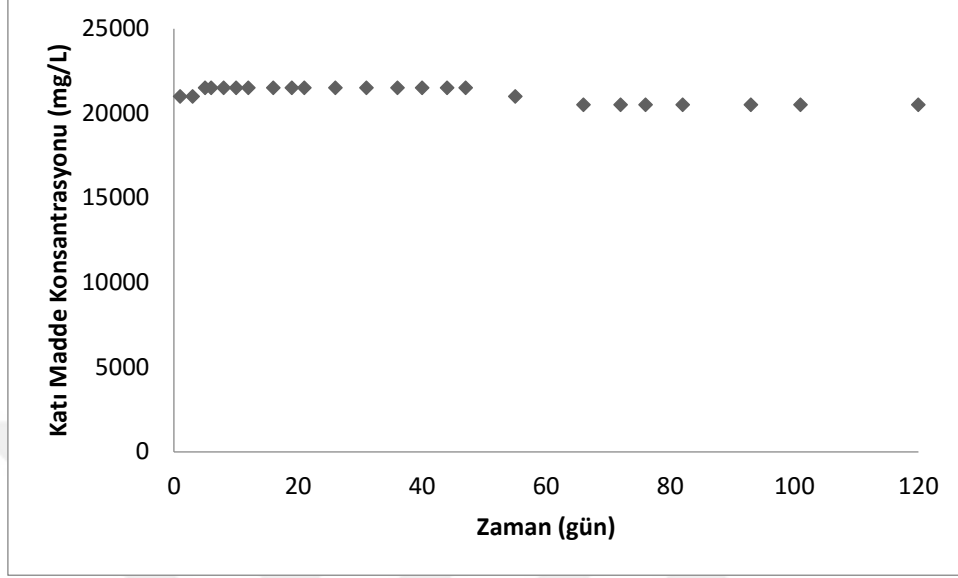
Çizelge 4.18. SR7 reaktöründe çamur özelliklerindeki değişim

Parametre	Birim	Başlangıç	Son
pH	-	7,24	7,28
Katı Madde Konsantrasyonu	mg/L	19500	20000
Katı Madde Oranı	%	2,6	2,42
Organik İçerik	%	50,1	50
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	20500	19650

Çizelge 4.18'e bakıldığında gerek katı madde giderim verimi gerekse organik madde giderim verimlerinin oldukça düşük seviyelerde olduğu net bir şekilde görülmektedir. Organik içeriğin sadece % 0.1, KOİ konsantrasyonunun ise % 4.14 oranında azaldığı görülmektedir.

4.4.6. SR8 Reaktöründeki Katı Madde Giderimi

pH ayarlaması yapılan SR6, SR5 ve SR4 reaktörlerinde pH ayarlamasında %15'lik HCl kullanılmıştır. Sarf edilen HCl miktarına bağlı olarak çamurun biyolojik olarak parçalanabilirliği doğru oranda artış göstermiştir. SR8 reaktöründe ise pH ayarlaması 6N NaOH ile yapılmıştır. OH⁻ iyonunun da H⁺ iyonu gibi çamurun biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırdığı bilinmektedir. Ancak yüksek pH değerlerinin üzerinde sülfat indirgeyen bakterilerinin yaşamlarını sürdüremeyeceği ve katı madde giderimi sağlanamayacağı düşünülmektedir. Ancak çamurun pH değerinin artması ile OH⁻ iyonları çamur içeriğindeki organik maddeyi parçalaması sonucunda sarf edileceğinden pH değerinin zamanla azalacağı ve sülfat indirgeyen bakteriler için uygun şartların sağlanacağı tahmin edilmiştir. 120 günlük süre boyunca SR8 reaktöründeki katı madde konsantrasyonundaki değişim Şekil 4.13'de gösterilmektedir.



Şekil 4.13. SR8 reaktöründe katı madde giderimi

SR8 reaktörünün çalıştırılmasının ardından kısa bir süre sonra çok düşük oranda bir katı madde artışı gözlenmiştir. Bu artış haricinde 50. gün civarında yeniden başlangıç katı madde konsantrasyonuna dönüldüğü ve 120 gün boyunca sabit kaldığı gözlenmiştir. Katı madde konsantrasyonundaki bu küçük değişimler ihmal edilebilir seviyelerde olduğundan başlangıç pH değerinin 8 olması durumunda sülfat indirgeyen bakterilerin atık anaerobik çamur katı madde gideriminde başarısız olduğu anlaşılmıştır. SR8 reaktörünün 120 günlük işletme süresi sonunda çamurun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.19'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.19. SR8 Reaktöründe Çamur Özelliklerindeki Değişimler

Parametre	Birim	Başlangıç	Son
pH	-	8	7,9
Katı Madde Konsantrasyonu	mg/L	21000	20500
Katı Madde Oranı	%	2,6	2,52
Organik İçerik	%	49,7	50
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	20500	20350

Çizelge 4.19'a bakıldığında atık anaerobik çamurun pH değerinde diğer reaktörlere göre çok daha düşük bir değişim söz konusudur. Bunun nedeni çamurun başlangıç pH değerini 8'e getirmek için harcanan NaOH miktarının oldukça az olmasından kaynaklandığı ve bu nedenle zor parçalanmış organik maddelerin daha düşük bileşiklerine parçalanması da aynı oranda gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu durum Çizelge 4.21'de katı madde ve KOİ giderimlerine bakıldığında net bir şekilde görülmektedir. Çamurun organik içeriğinde ise 120 gün boyunca ihmal edilebilir bir artış olduğu görülmüştür.

4.4.7. Çamur Katı Madde Giderimine pH'ın etkisi

Sülfat indirgeyen bakterilerin yaşayabileceği pH aralığı ortamala 6 ile 7,5 değerleri arasında olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada bu pH aralığı dışında 4, 5 ve 8 başlangıç pH'ına sahip reaktörler ile de çalışılmış olup en yüksek katı madde giderimi SR4 ve SR5 reaktörlerine gerçekleşmiştir. SİB'lerin en uygun çoğalma pH'ı olarak belirtilen pH 6 ve 7 değeri ile başlatılan reaktörlerde ise katı madde giderimi oldukça düşüktür. Bunun nedeni sülfat indirgeyen bakterilerin bu pH değerlerinde atık anaerobik çamur içeriğinde uygun elektron verici organik madde bulamamasıdır. Atık anaerobik çamur, temin edildiği arıtma tesisinde anaerobik olarak parçalanmasından dolayı içeriğindeki kolay parçalanabilen organik maddelerin büyük bir kısmı CH₄ ve CO₂ gazına dönüştürülmüştür. Bu nedenle

anaerobik çamura herhangi bir işlem uygulanmadan sülfat indirgeyen bakteriler için uygun bir substrat olmayacağı anlaşılmıştır. SR4 ve SR5 reaktörlerinin 120 gün sonunda en yüksek katı madde giderimine sahip olmasının nedeni ise pH ayarlaması sırasında atık anaerobik çamura HCl eklenmesi sonucu zor parçalanmış organik maddelerin oksidasyonu sonucu daha düşük yapılu bileşiklerine dönüştürülmesidir.. H^+ iyonunun zor parçalanmış organik maddeleri parçalaması sonucunda sarf edilmesi ile birlikte belirli bir süre sonunda (SR4 için 36 gün, SR5 için 26 gün) reaktör pH'ı sülfat indirgeyen bakterilerin çoğalabileceği pH değerlerine ulaşmıştır. Ve bu aşamadan sonra meydana gelen katı madde giderimi sülfat indirgeyen bakteriler tarafından sağlandığı düşünülmektedir. SR5 reaktöründe nötr pH seviyelerine daha erken ulaşılması sonucunda sülfat indirgenmesi daha erken başlamıştır ve bunun sonucunda SR4 reaktörüne göre daha yüksek katı madde giderimi elde edilmiştir.

4.5. Atık Anaerobik Çamura Uygulanan İşlemlerin Kıyaslanması

Bu çalışmanın birinci aşamasında evsel atıksu arıtma tesislerinde anaerobik çürütücülerden çıkan atık anaerobik çamurun çözünürlüğü ve anaerobik parçalanabilirliğinin geliştirilmesi amacıyla termal-alkali hidroliz işlemi ve çözünürlüğü artırılan atık anaerobik çamurun anaerobik parçalanması sonucunda biyogaz üretimi araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında atık anaerobik çamur kekinin karbonizasyonu sonucunda biyokömür üretimi ve üretilen kömürlerin adsorban veya yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise anaerobik çamura ilave sülfat eklenmesi ile sülfat indirgeyen bakterilerin çoğaltılarak sülfatı indirgemesi sonucunda çamur içeriğindeki organik maddeyi parçalaması sonucunda çamurun organik içeriğini ve dolayısı ile çamur katı madde giderimi araştırılmıştır.

Atık anaerobik çamurun termal-alkali hidrolizi işlemi ile çözünürlüğünün artırılması ile arıtma tesislerinde kek haline getirilerek bertaraf edilmesi yerine

arıtma tesisinde anaerobik olarak parçalanması sonucunda ikincil bir biyoenerji kaynağı olarak kullanılması amaçlanmıştır. Atık anaerobik çamurun bertarafına harcanacak maliyet yerine bu sistemin kurulması tesiste işletme maliyetine ciddi bir düşüşe neden olabilecek potansiyele sahiptir. Ancak bu çalışmada sodyum toksisitesine bağlı olarak üretilen biyogazın metan içeriği düşük olmasından dolayı bu aşamada bu işlem uygulanabilir nitelikte olmadığı anlaşılmıştır. Gelecekte bu konu ile ilgili yapılacak çalışmalarda sodyum toksisitesinin etkisinin minimize edilmesi ile bu işlemin uygulanabilir olacağı tahmin edilmektedir.

Çamur kekinin 700 °C'de $ZnCl_2$ ile aktivasyonu ile karbonizasyonu sonucunda elde edilen biyokömürün iyot sayısı düşük kalitede aktif karbonların iyot sayılarına eşdeğerdir. Biyokömürlerin Türkiye'de kurulu olan termik santrallerde kullanılan linyit kömürünün ısı değerinden daha yüksek olmasından ve biyokömürlerin yenilenebilir bir enerji kaynağı olmasından dolayı gelecekte fosil yakıtların yerine kullanılabileceğini göstermektedir. Biyokütle olarak anaerobik çamur keki yerine aktif çamur kekini kullanılması durumunda daha iyi sonuçların ortaya çıkacağı aşikardır. Çünkü anaerobik çamur kekinin karbon yüzdesi aktif çamur kekine nazaran daha düşüktür.

Sülfat indirgeyen bakterilerle katı madde giderimi çalışmasında ise pH 5 ile başlatılan SR5 reaktöründe yaklaşık %50 oranında katı madde giderimi sağlanmıştır. Bu da arıtma tesislerinde son aşama olan çamur keki üretiminde oluşacak çamur miktarını yarı yarıya azaltılması anlamına gelmektedir.

Bu çalışmada atık anaerobik çamurun yeniden kullanılabilirliği amacıyla atık anaerobik çamura uygulanan işlemler kıyaslandığı zaman, anaerobik çamurdan karbonizasyon işlemi ile aktif karbon ve özellikle yakıt amaçlı kömür üretimi, ekstrak üretimine göre daha verimli olduğu anlaşılmıştır. Tesisin çamur bertaraf maliyeti, atık çamura uygulanan işlemlerin enerji ihtiyacı ile kurulum maliyeti ve son olarak üretilen ürünlerden kazanılacak enerji miktarları karşılaştırıldığında atık

anaerobik çamurun karbonizasyonu bu çalışma sonucunda en verimli işlem olduğu anlaşılmıştır.

Atık anaerobik çamurun geri kazanımı veya yeniden kullanılabilirliğinin yeterli olmaması durumunda ise tesise kurulacak ikinci bir anaerobik parçalama ünitesi ile oluşacak arık çamur miktarının yarı yarıya azalabileceği bu çalışma sonucunda anlaşılmıştır. Ancak kurulacak ünitenin ve reaktörün işletme maliyetinin, çamur bertaraf maliyeti ile karşılaştırılıp yapılacak olan maliyet analizi ile bu işlemin uygulanabilirliğinin araştırılması gerekmektedir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada evsel atıksu arıtma tesislerinin çamur çürütücü tanklarından çıkan atık anaerobik çamurun ileri arıtılması ve yeniden kullanılabilirliği araştırılmış olup aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Atık anaerobik çamurun termal-alkali hidrolizi işlemi ile biyolojik olarak parçalanabilirliğinin geliştirilmesinde en yüksek çamur parçalanması, çamur pH'ının 12 olduğu, 80 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılması sonucunda elde edilmiştir. İşlem görmemiş çamurun ortalama toplam ve çözünmüş KOİ konsantrasyonu sırasıyla 10720 mg/L ve 4200 mg/L iken işlem sonunda 45230 mg/L ve 29254 mg/L'ye yükselmiştir.
2. Alkali hidroliz işlem süresinin kısaltılması ve daha yüksek çamur çözünmesinin elde edilmesi amacıyla hidroliz sıcaklığı çamurun kaynama noktası olacak şekilde düzenlenerek yeniden işlem yapılmıştır. Bu aşamada yeniden atık çamur temin edilmiştir ve çamur özellikleri önceki çalışmada yapılan çamura nazaran daha düşük kalitededir. Bu nedenle hidroliz pH'ının 12 olduğu, 80 oC sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılması işlemi tekrarlanmıştır ve hidroliz sonucunda elde edilen çamurun ortalama KOİ konsantrasyonu 7675 mg/L'den 25000 mg/L'ye yükselmiştir. Hidroliz sıcaklığının kaynama noktasına ayarlanması ile yapılan işlem sonucunda 25032 mg/L KOİ konsantrasyonu elde edilmiştir. Önceki işlemle aynı KOİ konsantrasyonuna sahip olmasına rağmen kaynatma işlemi ile hidroliz süresi 6 saate indirilmiştir.
3. Termal-alkali hidrolizi sonucu biyolojik parçalanabilirliği artırılan atık anaerobik çamurun, anaerobik olarak parçalanması sonucu 1L atık çamurdan 109,17 mL metan gazı üretilmiştir ve metan üretim verimi

0,00444 m³ CH₄ / kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Çamur KOİ giderim verimi ise yaklaşık %83 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu değerler ile, atık anaerobik çamurun ileri arıtımı ve ikincil biyogaz üretim kaynağı olma potansiyeli açısından ileriki çalışmalar için çok ilgi çekici bir konu olacağı düşünülmektedir.

4. Çamur kekinin kimyasal aktivasyon ile karbonizasyonu işleminde ZnCl₂ kullanılarak üretilen biyokömürlerin hem adsorban olarak hem de yakıt olarak kullanılabilecek özelliklere sahip olduğu anlaşılmıştır. H₃PO₄ ile üretilen kömürlerin iyot sayıları oldukça düşük olduğu, kalorifik değerlerinin ise ancak yüksek sıcaklıklarda işlem görmesi sonucunda yeterli olabileceği, ancak maliyet açısından uygun olmadığı anlaşılmıştır. En yüksek biyokömür kalitesi 700 °C'de ZnCl₂ ile aktive edilmiş kömür ile elde edilmiştir.
5. 700 °C'de ZnCl₂ ile aktive edilmiş kömürün iyot sayısı 578 mg/g, kalorifik değeri ise 3763 kcal/kg olarak hesaplanmıştır.
6. Sülfat indirgeyen bakterileri kullanılarak atık anaerobik çamurun anaerobik şartlarda katı madde konsantrasyonunun azaltılması çalışmasında ise en yüksek katı madde giderimi SR5 reaktöründe, en yüksek KOİ giderimi ise SR4 reaktöründe gerçekleşmiştir. Başlangıç pH'larında sülfat indirgeyen bakterilerin yaşaması mümkün olmasa da reaktör çalıştırıldıktan sonra H⁺ iyonlarının kompleks organik maddeleri daha düşük monomerlerine parçalaması neticesinde reaktör pH'ları SİB'lerin yaşayabileceği seviyelere gelmiştir ve bu aşamadan sonraki katı madde giderimi SİB tarafından gerçekleştirildiği düşünülmektedir.
7. Atık çamurun katı madde konsantrasyonunun azaltılmasında başlangıç pH değerleri, çamurun parçalanma seviyesini etkilemektedir. Daha düşük pH'larda başlatılan reaktörlere eklenen asit miktarı daha yüksek olmasından dolayı parçalanma seviyesi daha yüksek olmaktadır.

Parçalanma seviyesinin artması ile SİB için uygun substrat miktarı ile birlikte çamurun katı madde giderim verimi de artmaktadır.

8. Bu doktora çalışması sonucunda günümüz arıtma teknolojisinde son atık olarak çöp depolama sahalarına bertaraf edilen atık anaerobik çamurun yeniden kullanılabilceğı ve katı madde miktarının daha düşük maliyetli sistemler ile azaltılabileceğı anlaşılmıştır.





KAYNAKLAR

- Abioye, A.M., Ani, F.N. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 52 (2015) 1282.
- Abu El-Rub, Z.A., Bramer, E.A., Brem, G. *Fuel* 87 (2008) 2243.
- Agrafioti, E., Bouras G., Kalderis D., Diamadopoulos E., Biochar production by sewage sludge pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 101 (2013) 72–78.
- Ahmad, M., A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S.S. Lee, Y.S. Ok, *Chemosphere* 99 (2014) 19.
- Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.K., Yang, J.E., Ok, Y.S. *Bioresour. Technol.* 118 (2012) 536.
- Ahn, J.H., Forster, C.F., 2000. Kinetic analyses of the operation of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated starch wastewater. *Process Biochemistry*, 36, 19-23.
- Aktif Karbon, <http://www.kimyaevi.org/merak/aktif.asp/>, 20.02.2009.
- Alexandre-Franco, M.F., Macias-Garcı A., 2005. Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension, *Materials Letters*, 59 , 846– 853.
- Anderson, G.K., Donnelly, T., Mckeown, K.J., 1982. Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewater. *Process Biochem.* 17, 28–32.
- Anderson, K., Sallis, P., Uyanık, S., 2003. Anaerobic treatment processes. Chp 24, In: *Handbook of water and wastewater microbiology*. Mara, D., Horan, N (Ed), Academic Press, Elsevier, London, UK, 391-427
- Anderson, N.J., Dixon, D.R., Harbour, P.J., Scales, P.J., Complete characterisation of thermally treated sludges, *Water Sci. Technol.* 46 (2002) 51–54.
- Angın D., Altıntig, E., Ko, T.E. *Bioresour. Technol.* 148 (2013a) 542.

- Angın, D., 2013b. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresour. Technol.* 128, 593–597.
- Angın, D., Kose, T.E., Selengil, U., 2013. Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff. *Appl. Surf. Sci.* 280, 705–710.
- APHA-AWWA-WEF, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, D.C..
- Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J., Dewil, R., 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (6), 755–781.
- Appels, L., Degrevè, J., Van der Bruggen, B., Van Impe, J., Dewil, R., 2010. Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 101, 5743–5748.
- ASTM, Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. ASTM Committee on Standards, ASTM D 4607-94; ASTM: Philadelphia, PA, USA, 2006.
- Ay, S. Farklı karakterlerdeki endüstriyel atıksuların anaerobik yöntemlerle arıtımının ve ADM1 modeli ile simülasyonunun araştırılması. (2011). ÇÜ FBE Doktora Tezi. Kod No: 1338.
- Aygun, A., Yenisoý-Karakas_, S., Duman, I., 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Micropor. Mesopor. Mater.* 66, 189–195.
- Ayllon, M., Aznar, M., Sanchez, J.L., Gea G. J. Arauzo, *Chem. Eng. J.* 121 (2006) 85.
- Azargohar, R., Dalai, A.K. *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 413.

- Bagreev, A., Adib, F., Bandosz, T.J., 2001a. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H₂S removal from moist air streams. *Carbon* 39 (12), 1897–1905.
- Bagreev, A., Bandosz, T.J., Locke, D.C., 2001b. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon* 39 (13), 1971–1979.
- Bagreev, A., Bashkova, S., Locke, D.C., Bandosz, T.J., 2001c. Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental Science and Technology* 35 (7), 1537–1543.
- Bagreev, A., Locke, D.C., Bandosz, T.J., 2001d. H₂S adsorption/ oxidation on adsorbents obtained from pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer using zinc chloride activation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40 (16), 3502–3510.
- Balci, S., Dogu, T., Yucel, H., 1994. Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 60 (4), 419–426.
- Bandosz, T.J., Block, K. *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 77.
- Bansal R.C., M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, 2005.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F., 1988. *Active Carbons*. Marcel Dekker, New York.
- Bansode, R.R., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao, R.M., Portier, R.J., 2003. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons. *Biores. Technol.* 90, 175–184.
- Barjenbruch, M., Kopplow, O. Enzymatic, mechanical and thermal pretreatment of surplus sludge. *Adv Environ Res* 2003;7:715–20.
- Bayr S, Rintala J. Thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill primary sludge and co-digestion of primary and secondary sludge. *Water Res* 2012; 46:47 13–20.

- Beesley, L., Jimenez, E.M., Eyles, J.L.G., Harris, E., LRobinson, B., Sizmur, T., Environ. Pollut. 159 (2011) 3269.
- Benaddi, H., Legras, D., Rouzaud, J.N., Beguin, F., 1998. Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. Carbon 36 (3), 306–309.
- Bien, J.B., Malina, G., Bien, J.D., Wolny, L. Enhancing anaerobic fermentation of sewage sludge for increasing biogas generation. J Environ Sci Health 2004;39:939–49.
- Boualem, T., Debab, A. Martínez de Yuso, A., Izquierdo, M.T. Activated carbons obtained from sewage sludge by chemical activation: Gas-phase environmental applications. Journal of Environmental Management 140 (2014) 145e151.
- Boucher M.E., Biomass Bioenerg. 19 (2000) 351.
- Bougrier, C., Albasi, C., Delgenes, J.P., Carrere, H. Effect of ultrasonic, thermal and ozone pretreatments on waste activated sludge solubilization and anaerobic biodegradability. Chem Eng Process 2006;45:711–8.
- Bougrier, C., Delgenès, P., Carrère. H. Combination of Thermal Treatments and Anaerobic Digestion to Reduce Sewage Sludge Quantity and Improve Biogas Yield. Process Safety and Environmental Protection. Volume 84, 4(2006) 280-284.
- Bougrier, C., Delgenès, J.P., Carrère, H., 2008. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. Chem. Eng. J. 139, 236–244.
- Boumanchar, I., Chhiti, Y., Alaoui, F.E.M., Ouinani, A.E., Dine, A.S., Bentiss, F., Jama, C., Bensitel M. Effect of materials mixture on the higher heating value: Case of biomass, biochar and municipal solid waste. Waste Management. 61 (2017) 78-86.

- Bridgeman, T. ,Jones, J., Shield, I., Williams, P. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel*2008; 87: 844–56.
- Bridgwater, A., Peacocke, G. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew Sustain Energy Rev* 2000; 4: 1–73.
- Brownsort, P.A. Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits. 2009.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309e319.
- Budinova, T., Ekinci, E., Yardım F., Grimm A., Björnbom E., Minkova V., Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., Yenigun, O., 2005. Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. *Process Biochemistry* 40, 1285–1292.
- Calvo, L.F., Otero, M., Moran, A., Garcia, A.I., 2001. Upgrading sewage sludges for adsorbent preparation by different treatments. *Biores. Technol.* 80, 143–148.
- Carballa M., Omil F., Lema J.M. Influence of Different Pretreatments on Anaerobically-Digested Sludge Characteristics: Suitability for Final Disposal. *Water Air Soil Pollut* (2009) 199:311–321.
- Carlsson, M., Lagerkvist A., Morgan-Sagastume, F. The effects of substrate pretreatment on anaerobic digestion: a review. *Waste Manage* 2012; 32: 1634–1650.
- Carrere, H., Dumas C, Battimelli A, Batsone DJ, Delgenes JP, Steyer JP, et al. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. *J Hazard Mater* 2010;183:1–15.
- Cesaro, A., Belgiorno, V. Pretreatment methods to improve anaerobic biodegradability of organic municipal solid waste fractions. *Chem Eng J* 2014; 240: 24–37.

- Cha, J.S., Choi, J.C., Ko, J.H., Park, Y.K., Park, S.H., Jeong, K.E., Kim, S.S., Jeon. Chem. Eng. J. 156 (2010) 321.
- Cha, J.S., Choi, J.C., Ko, J.H., Park, Y.K., Park, S.H., Jeong, K.E., Kim, S.S., Jeon, J.K. Chem. Eng. J. 156 (2010) 321.
- Cha, J.S., Park S.H., Jung S., Ryu C., Jeon J., Shin M., Park Y. Production and utilization of biochar: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 40 (2016) 1–15.
- Chana, Y.H., Yusupa, S., Quitainb, A.T., Uemura, Y., Sasaki. Supercrit. Fluids 95 (2014) 407.
- Chang, C. N., Ma, Y. S., and Lo, C. W., “Appication of oxidation-reduction potential as a controlling parameter in waste activated sludge hydrolysis,” Chemical Engineering Journal, vol. 90, pp. 273-281, 2002.
- Chang, I.S., Shin, P.K. and Kim B.H. (2000). Biological treatment of acid mine drainage under sulfate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. Wat Res, 34:1269-77.
- Chen, K. Discussion on urban sewage plant sludge disposal technologies in China. Science and Technology Innovation Herald 2012, 8: 141-143.
- Chen, X., Jeyaseelan S., Graham N.. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. Waste Management 22 (2002) 755–760
- Chen, G., Andries, J., Luo, Z., Spliethoff, H. Energy Convers. Manage. 44 (2003) 1875.
- Chen, X., Jeyaseelan, S., Graham, N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. Waste Management 22 (2002) 755–760.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. Bioresource Technology 99, 4044–4064.
- Chen, Y., Luo, Y.H., Wu, W.G., Su, Y. Energy Fuels 23 (2009) 4659.

- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99 (2008) 4044–4064.
- Cheng, F., Luo, H., Hu, L., Yu, B., Luo, Z., de Cortalezzi, M.F.. Sludge carbonization and activation: From hazardous waste to functional materials for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 4574–4586.
- Chi Y., Li Y., Fei X., Wang S., Yuan H.. Enhancement of thermophilic anaerobic digestion of thickened waste activated sludge by combined microwave and alkaline pretreatment. *Journal of Environmental Sciences* 2011, 23(8) 1257–1265.
- Chi, Y., Yuyou Li, Xuening Fe, Shaopo Wang, Hongying Yuan. Enhancement of thermophilic anaerobic digestion of thickened waste activated sludge by combined microwave and alkaline pretreatment. *Journal of Environmental Sciences* 2011, 23(8) 1257–1265.
- Chiang, P.C., You, J.H., 1987. Use of sewage-sludge for manufacturing adsorbents. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 65 (6), 922–927.
- Chiu, Y., Chang, C., Lin, J., Huang, S. Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion. *Water Sci Technol* 1997;36(11):155-62.
- Cho, H.J., Baek, K.T., Jeon, J.K., Park, S.H., Suh, D.J., Park, Y.K. *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 205.
- Choi, Y.K., Park, S.J. *Carbon Lett.* 16 (2015) 127.
- Chun, Y., Sheng, G.Y., Chiou, C.T., Xing, B.S., 2004. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environ. Sci. Technol.* 38 (17), 4649–4655.
- Colleran, E., Finnegan, S., Lens, P., 1995. Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. *Anton. van Leeuw.* 67, 29–46.

- Colleran, E., Pender, S., Phipott, U., O'Flaherty, V., Leahy, B., 1998. Full-scale and laboratory-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater. *Biodegradation* 9, 233–245.
- Creamer, A.E., Gao, B., Zhang M. *Chem. Eng. J.* 249 (2014) 174.
- de Baere, Devocht, L.A., M., van Assche, P., Verstraete, W., 1984. Influence of high NaCl and NH₄Cl salt levels on methanogenic associations. *Water Res.* 18, 543–548.
- Dehkhoda, A.M., West, A.H., Ellis, N. *Appl. Catal. A: Gen.* 382 (2010) 197.
- Demiral, H., Demiral, I., 2008. Surface properties of activated carbon prepared from wastes. *Surf. Interf. Anal.* 40, 612–615.
- Demirbas, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Prog Energy Combust Sci*2004; 30: 219–30.
- Demirbaş, A. Estimating of structural composition of wood and non-wood biomass samples. *EnergySources*2005; 27: 761–7.
- Devlin, D.C., Esteves, S.R.R., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2011. The effect of acid pretreatment on the anaerobic digestion and dewatering of waste activated sludge. *Bioresour. Technol.* 102, 4076–4082.
- Dewil R, Baeyens J, Appels L. Enhancing the use of waste activated sludge as bio-fuel through selectively reducing its heavy metal content. *J Hazard Mater* 2007;144:703–7.
- Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Riviera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous – phase treatment: A review, *Journal of Enviromental Manangement*, 85, 833–846.
- Dignac, M.F., Urbain, V., Rybacki, D., et al., 1998. Chemical description of extracellular polymers: implication on activated sludge floc structure. *Water Sci. Technol.* 38, 45–53.

- Dimroth, P., Thomer, A., 1989. A primary respiratory Na^+ pump of an anaerobic bacterium: the Na^+ -dependent NADH: quinone oxidoreductase of *Klebsiella pneumoniae*. *Arch. Microbiol.* 151, 439–444.
- Ding, W., Dong, X., Ime, I.M., Gao, B., Ma, L.Q. *Chemosphere* 105 (2014) 68
- Ding, Z., Hu, X., Wan, Y.S., Wang, S.G., Gao, B. *J. Ind. Eng. Chem.* 33 (2015) 239.
- Ding, Z., Wan, Y., Hu, X., Wang, S., Zimmerman, A.R., Gao, B. *J. Ind. Eng. Chem.* 37 (2016) 261.
- Duku, M.H., S. Gu, E.B. Hagan, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011) 3539.
- Edelmann, W., Baier, U., Engeli, H. Environmental aspects of the anaerobic digestion of the OFMSW and agricultural wastes. *Water Sci Technol* 2005; 52: 553–559.
- Elaigwu, S.E., Rocher, V., Kyriakou, G., Greenway, G.M. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3467.
- Elleuch, A., A. Boussetta, J. Yu, K. Halouani, Y. Li, *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 16590.
- Elliot, A., Mahmood, T.. Comparison of mechanical pretreatment methods for the enhancement of anaerobic digestion of pulp and paper waste. *Water Sci Technol* 2012; 84: 497–505.
- Elliott, A., Mahmood, T. Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues. *Water Res* 2007;41:4273–86.
- Elliott, P., Ragusa, S. and Catcheside, D. (1998). Growth of sulfate reducing bacteria under acidic conditions in an anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *Wat Res*, 32: 3724-30.
- Elliott, C., Colby, T., Iticks, H. Activated carbon obliterans alter aspiration of activated charcoal, *Chest* 96 (1989) 672-674.

- Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., Pirozzi, F. Modeling the effect of the OLR and OFMSW particle size on the performances of an anaerobic co-digestion reactor. *Process Biochem* 2011; 46: 557–65.
- Fattah, T.M.A., Mahmoud, M.E., Ahmed, S.B., Huff, M.D., Lee, J.W., Kumar, S. *J. Ind. Eng. Chem.* 22 (2015) 103.
- Fernandes, T.V., Klaasse, Bos G.J., Zeeman, G., Sander, J.P.M., Lier, J.B. Effects of thermo-chemical pretreatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol* 2009;100:2575–9.
- Ferrer, I., Ponsa, S., Vasquez F, Font X. Increasing biogas production by thermal (70 °C) sludge pretreatment prior to thermophilic anaerobic digestion. *Biochem Eng J* 2008;42:186–92.
- Fierro, V., Torne-Fernandez, V., Celzard, A., 2006. Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with orthophosphoric acid: synthesis and textural characterization. *Micropor. Mesopor. Mater.* 92, 243–250.
- Fonts, I., Azuara, M., Gea, G., Murillo, M.B., 2009. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85, 184–191.
- Gallert, C., Bauer, S., Winter, J., 1998. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50, 495–501.
- Gao, N., Li, J. Qi, B., Li, A., Duan, Y., Wang Z., Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 105 (2014) 43–48.
- Gascó, G., Blanco, C.G., Guerrero, F., Méndez, A., 2005b. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 74, 413–420.

- Gerardi, M.H., 2003. The microbiology of anaerobic digesters. John Wiley & Sons Publishers, England. Pp 1-51.
- Girgis B. S., Khalil L. B., Tawfik T.A.M., 2002, Porosity development in carbons derived from olive oil mill residue under steam pyrolysis, *Journal of Porous Materials*, 9, 105–113.
- Gloyne, E.F., 1972, Bassins de stabilisation des eaux usées. Organisation mondiale de la Santé, Geneva, 187 pp.
- Gomez-Serrano, V., Cuerda-Correa E.M., Fernandez-Gonzalez M.C., Gonzalez, J.F., Roman, S., Encinar, J.M., Martinez, G. J. *Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009) 134.
- Goranova, M., 2006. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation, *Fuel Processing Technology*.
- Gourdon, R., Comel, C., Vermande, P., Verom, J., 1989. Kinetics of acetate, propionate and butyrate removal in the treatment of a semisynthetic landfill leachate on anaerobic filter. *Biotechnol. Bioeng.* 33, 1167–1181.
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a view. *Renew Sustain Energy Rev* 2008; 12: 504–17.
- Grady Jr, C.P.L., Daigger, G.T., Lim, H.C., 1999. *Biological Waste Water Treatment*. Marcel Dekker, New York.
- Graef, S.P. Andrews J.F., Stability and control of anaerobic digestion, *J. WPCF* 46 (1974) 667–682.
- Guo, S.H., Peng, J.H., Li, W., Yang, K.B., Zhang, L., Zhang, S.M., Xia, H. *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8443.
- Guo, Y., Rockstraw, D.A., 2007. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology* 98 (8), 1513–1521.
- Gupta, R.K., M. Dubey, P. Kharel, Z. Gu, Q.H. Fan, J. *Power Sources* 274 (2015) 1300.

- Hartmann, H., Angelidaki, I., Ahring, B.K. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration. *Water Sci Technol* 2000; 41: 145–53.
- Hasler, P., Nussbaumer, T., *Biomass Bioenerg.* 16 (1999) 385.
- Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K., Ani, F.N., (2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃. *Carbon* 40, 2381–2386.
- Heidari, A., Stahl, R., Younesi, H., Rashidi, A., Troeger, N., Ghoreyshi, A.A. J. *Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2594.
- Hejnfelt, A., Angelidaki, I., 2009. Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. *Biomass and Bioenergy* 33, 1046–1054.
- Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass: a review. *Bioresour Technol* 2009; 100: 10–8.
- Heo, Y.J., Park, S.J. *J. Ind. Eng. Chem.* 31 (2015) 330.
- Hernando M.R., J. Martín-Díaz, J. Labanda, J. Mata-Alvarez, J. Llorens, F. Lucena, S. Astals. Effect of ultrasound, low-temperature thermal and alkali pre-treatments on waste activated sludge rheology, hygienization and methane potential. *water research* 61 (2014) 119-129.
- Hernando, M.R., Simón, F.X., Labanda, J., Llorens J. Effect of ultrasound, thermal and alkali treatments on the rheological profile and water distribution of waste activated sludge. *Chemical Engineering Journal* 255 (2014) 14–22.
- Hilton, B.L. and Oleszkiewicz J. A. (1988) Sulphide- induced inhibition of anaerobic digestion. *J. Environ. Engin.* 114, 1377±1391.
- Hogan, F., Mormede, S., Clark, P., Crane, M., 2004. Ultrasonic sludge treatment for enhanced anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 50, 25–32.
- Holt, J.G., Krieg N.R., Sneath P.H.A., Staley J.T., Williams S.T. *Bergley's Manual Of Determinative Bacteriology* (Ninth Edition) 1994.

- Hossain, M.K., Strezov V., Chan K.Y., Ziolkowski A., Nelson P.F., Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater-sludge biochar, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 223–228.
- Hsu, L.-Y., Teng, H., 2000. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology* 64 (1–3), 155–166.
- Huang X, Jiang Y, Jiang W. Summarize on the Incineration Disposal of Sludge from Urban Wastewater Treatment Plant. *Sichuan Chemical Industry* 2012, 2: 26-9.
- Hwang, K.Y., Shin, E.B., Choi, H.B., 1997. A mechanical pretreatment of waste activated sludge for improvement of anaerobic digestion system. *Water Sci. Technol.* 36, 111–116.
- Hwang, S.H., Choi, W.M., Lim, S.K. *Mater. Lett.* 167 (2015) 18.
- IBI. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in Soil. International Biochar Initiative; 2013. p.1–48,
- Illamgovan, K., D.M. Fuentes, H. Monroy, *Biotechnol. Lett.* 12 (5) (1990) 387–392.
- Inal, I.I.G., Holmes, S.M., Banford, A., Aktas Z. *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 696.
- Inguanzo, M., Dominguez, A., Menendez, J.A., Blanco, C.G., Pis, J.J., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 63 (2001) 209.
- Jagtøyen, M., Thwaites, M., Stencel, J., McEnaney, B., Derbyshire, F., 1992. Adsorbent carbon synthesis from coals by
- Jeyaseelan, S., Lu, G.Q., 1996. Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge. *Water Science and Technology* 34 (3–4), 499–505.
- Jiang, J., L. Zhang, X. Wang, N. Holm, K. Rajagopalan, F. Chen, S. Ma, *Electrochim. Acta* 113 (2013) 481.
- Jimenez-Cordero, D., Heras F., Alonso-Morales, N., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J. *Fuel Process. Technol.* 139 (2015) 42.

- Jin Y, Li H, Mahar R B, Wang Z, Nie Y, 2009. Combined alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before aerobic digestion. *Journal of Environmental Sciences*, 21(3): 279–284.
- Jones, S.B., Valkenburg, C., Walton, C.W., Elliott, D.C., Holladay, J.E., Stevens, D.J., et al. Production of gasoline and diesel from biomass via fast pyrolysis, hydro- treating and hydrocracking: a design case. Richland, WA: Pacific Northwest National Laboratory; 2009.
- Jung, D.H., *Carbon Lett.* 1 (2000) 98.
- Jung, S.H., Kim, J.S. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 107 (2014) 116.
- Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., 2008. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresour. Technol.* 99, 6809–6816.
- Kambo, H.S., A. Dutta, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 45 (2015) 359.
- Kastner, J.R., Miller, J., Das, K.C. *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1420.
- Kastner, J.R., Miller, J., Kolar, P., Das, K.C. *Chemosphere* 75 (2009) 739.
- Kayhanian, M., 1999. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. *Environ. Technol.* 20, 355–365.
- Khan, A., De Jong, W., Jansens, P., Spliethoff, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. *Fuel Process Technol* 2009;90:21–50.
- Khan, S., Chao C., Waqas M., Arp H.P.H., Zhu Y.-G., Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L.) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 8624–8632.
- Khanal, S.K., Grewell, D., Sung, S., van Leeuwen, H.J. Ultrasound applications in wastewater sludge pre-treatment: a review. *Crit Rev Env Sci Technol* 2007;37(4):277e313.

- Kim, J., Park, C., Kim T., Lee, M., Kim, S., Kim, S.W., Lee, J. Effects of Various Pretreatments for Enhanced Anaerobic Digestion with Waste Activated Sludge. *Jour. Bioscience and Bioeng.* Vol. 95 3(2003) 271-275.
- Kim J., Yu Y., Lee C. Thermo-alkaline pretreatment of waste activated sludge at low-temperatures: Effects on sludge disintegration, methane production, and methanogen community structure. *Bioresource Technology* 144 (2013) 194–201.
- Kim, D.J., Lee, J., 2012. Ultrasonic sludge disintegration for enhanced methane production in anaerobic digestion: effects of sludge hydrolysis efficiency and hydraulic retention time. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 35, 289–296.
- Kim, I.S., Kim, D.H., Hyun, S.H. Effect of particle size and sodium ion concentration on anaerobic thermophilic food waste digestion. *Water Sci Technol* 2000; 41: 67–73.
- Kim, J.H., Lee, D.Y., Bae, T.S., Lee, Y.S. *J. Ind. Eng. Chem.* 25 (2015) 192.
- Kim, S.D., Kilbane, J.J. and Cha, D.K. (1999). Prevention of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria: organic substrate addition to mine waste piles. *Env Eng Sci*, 16: 139-45.
- Kim, W.K., Shim, T.Y., Kim, Y.S., Hyun, S.H., Ryu, C., Park, Y.K., Jung, J. *Bioresour. Technol.* 138 (2013) 266.
- Klechikov, A.G., Mercier, G., Merino, P., Blanco, S., Merino, C., A.V. Talyzin, *Microporous Mesoporous Mater.* 210 (2015) 46.
- Ko, J.H., Kwak, Y.H., Yoo, K.S., Jeon, J.K., Park, S.H., Park, Y.K. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 13 (2011) 173.
- Ko, J.H., Park, R.S., Jeon, J.K., Kim, D.H., Jung, S.C., Kim, S.C., Park, Y.K. *J. Ind. Eng. Chem.* 32 (2015) 109.
- Konwar, L.J., J. Boro, D. Deka, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 29 (2014) 546.

- Koster, I. W., Rinzema A. and Lettinga G. (1986) Sulphide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels. *Water Res.* 20, 1561±1567.
- Koster, I.W., Cramer, A., 1987. Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids. *Appl. Environ. Microbiol.* 53 (2), 403–409.
- Krishnamurthy, G., Namitha, R., Agarwal, S. *Proc. Mater. Sci.* 5 (2014) 1056.
- Kroeker, E.J., Schulte, D.D., Sparling, A.B., Lapp, H.M., 1979. Anaerobic treatment process stability. *J. Water Pollut. Control Fed.* 51, 718– 727.
- Kruse A., *J. Supercrit. Fluids* 47 (2009) 391.
- Kugelman, I.J., Chin, K.K., 1971. Toxicity, synergism, and antagonism in anaerobic waste treatment processes. In: *Anaerobic Biological Treatment Processes*, American Chemical Society Advances in Chemistry Series 105, pp. 55–90.
- Kugelman, I.J., McCarty, P.L., 1964. Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. *J. Water Pollut. Control Fed.* 37, 97–116.
- Kumar, D., Murthy, G.S. Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy in cellulosic ethanol production. *Biotechnol Biofuels* 2011;4:27.
- Küçükgül, E.Y., 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik.
- Laird, D.A., Brown, R.C., Amonette, J.E., Lehmann, J. Review of the pyrolysis platform forco producing biooil and biochar. *Biofuels Bio prod Biorefining* 2009; 3: 547–62.
- Lee Y., Eum, P.R.B., Ryu, C., Park, Y.K., Jung, J., Hyun, S. *Bioresour. Technol.* 130 (2013) 345.
- Lee, J.Y., Park, S.H., Jeon, J.K., Yoo, K.S., Kim, S.S., Park Y.K. *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 1556.

- Lee, Y.W., Park, J.J., Ryu, C., Gang, K.S., Yang, W., Park, Y.K., Jung, J., Hyun, S.H. *Bioresour. Technol.* 148 (2013) 196.
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M., 2006. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems—a review. *Mitig. Adapt. Strateg. Global Change* 11, 403–427.
- Lehmann, J., Joseph, S. *Biochar for Environmental Management: An Introduction*, Biochar for Environmental Management Science and Technology, Earthscans, 2009 p. 1.
- Lens, P.N.L., Visser A., Jansen A., Hulshoff L.P., & Lettinga G. 1998. Biotechnological treatment of sulphate reach wastewaters. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 28, 41-88.
- Lettinga, G., Velsen, A.F.M., Hobma, S.W., 1980. Use of upflow sludge blanket (UASB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 22, 699-734.
- Lin, K.C., Yang, Z., 1991. Technical review on the UASB Process. *Intern. J. Environmental Studies.* 39, 203-222.
- Li YB. Urban sludge recycling use. *Development Guide to Building Materials* 2011, 9:55-6.
- Li, H., Chenchen, Li., Liu, W., Zou, S. Optimized alkaline pretreatment of sludge before anaerobic digestion. *Bioresour Technol* 2012;123:189–94.
- Li, H., Jin Y., Mahar R., Wang Z., Nie Y. Effects and model of alkaline waste activated sludge treatment. *Bioresource Technology* 99 (2008) 5140–5144.
- Li, H., Jin, Y., Nie, Y. Application of alkaline treatment for sludge decrement and humic acid recovery. *Bioresource Technology* 100 (2009) 6278–6283.
- Li, H., Li, C., Liu, W., Zou, S., 2012. Optimized alkaline pretreatment of sludge before anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 123, 189–194.
- Li, Y., Li, L., Shi, X., Wang, Z. Preparation and analysis of activated carbon from sewage sludge and corn stalk. *Advanced Powder Technology* 27 (2016) 684–691.

- Li, Y.Y., Noike, T. Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment. *Wat. Sci. Tech.* Vol 26. 3-4(1992) 857-866.
- Lin, J., Chang, C., Chang S. Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization. *Biosource Tech.* 62 (1997) 85-90.
- Lin, J.G., Chang, C.N., Chang, S.C., 1997. Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization. *Bioresour. Technol.* 62, 85–90.
- Lin, Y., Wang, D., Wu, S., Wang, C., 2009. Alkali pretreatment enhances biogas production in the anaerobic digestion of pulp and paper sludge. *J. Hazard. Mater.* 170, 366–373.
- Liu, N., A.B. Charrua, C.H. Weng, X. Yuan, F. Ding, *Bioresour. Technol.* 198 (2015) 55.
- Liu, P., Liu, W.J., Jiang, H., Chen, J.J., Li, W.W., Yu, H.Q. *Bioresour. Technol.* 121 (2012) 235.
- Liu, Z., Quek, A., Kent Hoekman, S., Balasubramanian, R. Production of solid biochar fuel from wastebiomass by hydrothermal carbonization. *Fuel* 2013;103:943–9.
- Liu, X., Wang, W., Gao, X., Zhou, Y., Shen, R. Effect of thermal pretreatment on the physical and chemical properties of municipal biomass waste. *Waste Manage* 2012;32:249–55.
- Lone, A.H., G.R. Najar, M.A. Ganie, J.A. Sofi, A.L.I. Tahir, *Pedosphere* 25 (2015) 639.
- Lopez Torres, M., del Espinosa Llorens Ma. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. *Waste Manage* 2008;28:2229–34.
- Lu, G.Q., Lau, D.D., 1996. Characterisation of sewage sludge derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: surface and pore structural evolution in chemical activation. *Gas Separation and Purification* 10 (2), 103–111.

- Lu, G.Q., Low, J.C.F., Liu, C.Y., Lua, A.C., 1995. Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. *Fuel* 74, 344–348.
- Lu, H., Zhang W., Wang S., Zhuang L., Yang Y., Qiu R., Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 102 (2013) 137–143.
- Mahmoud, M.E., Nabil, G.M., Mallah, N.M.E., Bassiouny, H.I., Kumar S., Fattah, T.M.A. *J. Ind. Eng. Chem.* 37 (2016) 156.
- Mahmoudi, K., Hosni, K., Hamdi, N., Srasra, E. *Korean J. Chem. Eng.* 32 (2015) 274.
- Marin, J., Kennedy, K.J., Eskicioglu, C. Effect of microwave irradiation on anaerobic degradability of model kitchen waste. *Waste Manage* 2010;30:1772–9.
- Martins, M., Pereira, A.C. Sulfate-reducing bacteria as new microorganisms for biological hydrogen production. *international journal of hydrogen energy* 38(2013) 12294-12301.
- Mata-Alvarez, J., Mace, S., Llabres, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresour Technol* 2000; 74: 3–16.
- Mc Dougall, G.J., 1991. The physical nature and manufacture of activated carbon, *Journal of South African Institute Mining and Metallurgy.*, 91-4, 109–120.
- McCarty, P.L., McKinney, R., 1961. Salt toxicity in anaerobic digestion. *J. Water Pollut. Control Fed.* 33, 399–415.
- Mendez, R., Lema, J.M., Soto, M., 1995. Treatment of seafood-processing wastewaters in mesophilic and thermophilic anaerobic filters. *Water Environ. Res.* 67 (1), 33–45.
- Mendez A., Terradillos M., Gasco G., Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different-temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 102 (2013) 124–130.

- Méndez, A., Gascó, G., 2005. Optimization of water desalination using carbon-based adsorbents. *Desalination* 183, 249–255.
- Modenbach, A.A., Nokes, S.E. The use of high-solids loading in biomass pretreatment – a review. *Biotechnol Bioeng* 2012;109:1430–42.
- Mohammad, A.I., Abdulrasoul, A.E., Ahmed, H., Mahmoud, N., Adel, U.R.A., *Bioresour. Technol.* 131 (2013) 374.
- Mohan, D., A. Sarswat, Y.S. Ok, C.U. P. Jr., *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 191.
- Mohan, D., Singh, K.P., 2002. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Wat. Res.* 36, 2304–2318.
- Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Caturla, F., Selles, M.J., 1995. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon* 33 (8), 1105–1113.
- Moon, H.S., Kim, I.S., Kang, S.J., Ryu, S.K. *Carbon Lett.* 15 (2014) 203.
- Mottet, A., Steyera, J.P., Délérise, S., Vedrenne, F., Chauzy, J., Carrère, H. Kinetics of thermophilic batch anaerobic digestion of thermal hydrolysed waste activated sludge. *Biochem Eng J* 2009;46:169–75.
- Mubarik, S., Saeed, A., Athar, M.M., Iqbal, M. *J. Ind. Eng. Chem.* 33 (2016) 115.
- Mussoline, W., Esposito, G., Giordano, A., Lens, P. Anaerobic digestion of rice straw: a review. *Critical Rev Environ Sci Technol* 2012. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2011.627018>.
- Nabais, J.M.V., Nunes P., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L.R., Garcia, A.M., Diez, M.A.D. *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 262.
- Nah, I.W., Kang, Y.W., Hwang, K.Y., Song, W.K., 2000. Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Res.* 34, 2362– 2368.

- Nair, S.A., Pemen, A.J.M., Yan, K., Gompel, F.M.V., Leuken, H.E.M.V., Heesch, E.J.M.V., Ptasiński, K.J., Drinkenburg, A.A.H. *Fuel Process. Technol.* 84 (2003) 161.
- Nasr, F.A., H.I. Abdel-Shafy, *Environ. Manage. Health* 3 (4) (1992) 18–25.
- Navia, R., Soto, M., Vidal, G., Bornhardt, C., Diez, M.C., 2002. Alkaline pretreatment of kraft mill sludge to improve its anaerobic digestion. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 69, 869–876.
- Neis, U., Nickel, K., Tiehm, A., 2000. Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration. *Water Sci. Technol.* 42, 73–80.
- Neyens, E., Baeyens J. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *Journal of Hazardous Materials B98* (2003) 51–67.
- Neyens, E., Baeyens, J., Creemers, C., 2003. Alkaline thermal sludge hydrolysis. *J. Hazard. Mater.* 97, 295–314.
- Neyens, E., Baeyens, J., Dewil, R., et al., 2004. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. *J. Hazard. Mater.* 106, 83–92.
- Nielsen, H.B., Thygesen, A., Thomsen, A.B., Schmidt, J.E., 2011. Anaerobic digestion of waste activated sludge—comparison of thermal pretreatments with thermal inter-stage treatments. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86, 238–245.
- Nunes, C.A., Guerreiro, M.A. Estimation Of Surface Area And Pore Volume Of Activated Carbons By Methylene Blue And Iodine Numbers. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 3, 472-476, 2011.
- O’Flaherty, V., Mahony, T., O’Kennedy, R., Colleran, E., 1998a. Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria. *Process Biochem.* 33 (5), 555–569.

- Olivares-Marin, M., Fernandez-Gonzalez, C., Macias-Garcia, A., Gomez-Serrano, V., 2006. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with $ZnCl_2$. *Appl. Surf. Sci.* 252, 5967–5971.
- Onay, O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Process Technol* 2007; 88: 523–31.
- Onay, O., Kockar, O.M. Slow, fast and flash pyrolysis of rape seed. *Renew Energy* 2003; 28: 2417–2133.
- Oude Elferink, S.J. Visser, W.H., Hulshoff Pol, Stams L.W., 1994. Sulphate reduction in methanogenic bioreactors. *FEMS Microbiol. Rev.* 15, 119–136.
- Öztürk, İ., 1999. Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları. Su Vakfı Yayınları. İstanbul. 320.
- Özyüğüran, A., Yaman, S: Prediction of calorific value of biomass from proximate analysis. *Energy Procedia* 107(2017)130-136.
- Paethanom, A., Nakahara, S., Kobayashi, M., Prawisudha, P., Yoshikawa, K. *Fuel Process. Technol.* 104 (2012) 144.
- Park, J.Y., Hung, I., Gan Z.H., Rojas O.J., Lim K.H., Park S.K. *Bioresour. Technol.* 149 (2013) 383.
- Park, M.S., Cho, S.H., Jeong, E.G., Lee, Y.S. *J. Ind. Eng. Chem.* 23 (2015) 27.
- Park, M.S., Lee, S.E., Kim, M.I., Lee, Y.S. *Carbon Lett.* 16 (2015) 45.
- Park, N.D., Helle S.S., Ronald W. Thring. Combined alkaline and ultrasound pre-treatment of thickened pulp mill waste activated sludge for improved anaerobic digestion. *biomass and bioenergy* 46 (2 0 1 2) 7 5 0 e7 5 6.
- Park, S.H., Cho, H.J., Ryu, C., Park, Y.K. *J. Ind. Eng. Chem.* 36 (2016) 314.
- Patel, G.B., Roth, L.A., 1977. Effect of sodium chloride on growth and methane production of methanogens. *Can. J. Microbiol.* 23, 893–897.

- Patrick, J.W., 1995. Porosity in Carbons, Edward Arnold(ed), Halsted Pres, London. (Edinildiği Kaynak: 98)
- Penaud, V., Delgenes, J.P., Moletta, R. Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass: influence of sodium hydroxide addition on solubilization-and anaerobic biodegradability. *Enzyme Microbial Technol* 1999;25:258–63.
- Perez-Elvira, S.I., Nieto Diez, P., Fdz-Polanco, F. Sludge minimization technologies. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* 2006; 5:375–98. phosphoric acid activation. *Carbon* 30 (7), 1089–1096.
- Phuphuakrat, T., Namioka, T., Yoshikawa, K. *Appl. Energy* 87 (2010) 2203.
- Phuphuakrat, T., Namioka, T., Yoshikawa, K. *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 543.
- Pimchuai, A., Dutta, A., Basu, P. Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties. *Energy Fuels* 2010; 24: 4638–45.
- Pinnekamp, J. Effects of thermal pretreatment of sewage sludge on anaerobic digestion. *Water Sci Technol* 1989;21:97–108.
- Postgate, J.R. *The Sulphate-Reducing Bacteria*. Cambridge, Cambridge University Press, 1984.
- Protot, A., Julien, L., Christophe, D., Partick, L. Sludge disintegration during heat treatment at low temperature: a better understanding of involved mechanisms with a multi-parametric approach. *Biochem Eng J* 2011;54:178–84.
- Qi G. Potential Risks and Suggestrions of Land Application of Sewage Sludge. *Green Science and Technology* 2012, 2: 112-114.
- Qian, K., Kumar, A. *Fuel* 162 (2015) 47.
- Rafique, R., Poulse, T.G., Nizami, A., Asam, Z.Z., Murphy, J.D., Kiely, G. Effect of thermal, chemical and thermo-chemical pretreatments to enhance methane production. *Energy* 2010;35:4556–61.
- Reinoso, F.R., Sabio, M.M., Gonzalez, M.T., *Carbon* 33 (1995) 15.

- Rittman, B., McCarty, P.L., 2001. Environmental Biotechnology; Principles and Applications. Int. Edt. Chp. 13, Anaerobic treatment by methanogenesis, pp 569-629. McGraw Hill, New York, USA.
- Rinzema, A. and Lettinga G. (1988) The effect of sulphide on the anaerobic degradation of propionate. Environ. Technol. Lett. 9, 83±88.
- Rinzema, A., van Lier, J., Lettinga, G., 1988. Sodium inhibition of acetoclastic methanogens in granular sludge from a UASB reactor. Enzyme Microbiol. Technol. 10, 24–32.
- Rio, S., Faur-Brasquet C., Coq, L., Courcoux P., Le Cloirec, P. Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation—application to air and water treatments. Chemosphere 58 (2005) 423–437.
- Rodriguez-Reinoso, F., in: F. Schuth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Porous Solids, first ed., vol. 3, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002, Chapter 4.
- Roh, H., Yu, M.R., Yakkala, K., Koduru, J.R., Yang, J.K., Chang, Y.Y. J. Ind. Eng. Chem. 26 (2015) 226.
- Roman, S., Nabais, J.M.V., Laginhas, C., Ledesma, B., González J.F. Fuel Process. Technol. 103 (2012) 78.
- Ros, A., Rodenas, M.A.L., Fuente, E., Moran, M.A.M., Martín, M.J., Solano, A.L. Chemosphere 65 (2006) 132.
- Rouquerol J., P. Llewellyn, F. Rouquerol, Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier (2007) 49-56.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin G., Sing, K.S.W. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, second ed., Academic Press, 2014.

- Rozada, F., Otero, M., Moran, A., Garcia, A.I., 2005a. Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: production and optimization. *Journal of Hazardous Materials* 124 (1–3), 181–191.
- Ruthiraan, M., Mubarak, N.M., Thines, R.K., Abdullah, E.C., Sahu, J.N., Jayakumar, N.S., Ganesan, P. *Korean J. Chem. Eng.* 32 (2015) 446.
- Sabio, E., Alvarez-Murillo, A., Roman, S., Ledesma, B., *Waste Manage.* 47 (2016) 122.
- Saha, M., Eskicioglu, C., Marin, J., 2011. Microwave, ultrasonic and chemomechanical pretreatments for enhancing methane potential of pulp mill wastewater treatment sludge. *Bioresour. Technol.* 102, 7815–7826.
- Saka, C. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated-carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 95 (2012) 21–24.
- Samsuri, A.W., Zadeh, F.S., Bardan, B.J.S. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11 (2014) 967.
- San Miguel, G., Fowler, G.D., Sollars, C.J., 2003. A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. *Carbon* 41, 1009–1016.
- Sánchez, M.E., Menéndez, J.A., Domínguez, A., Pis, J.J., Martínez, O., Calvo, L.F., Bernad, P.L., 2009. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass Bioenergy* 33, 933–940.
- Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Parkin, G.F. 2003. *Chemistry for Environmental Engineering and Science*. McGraw-Hill.
- Saxena, R., Adhikari, D., Goyal, H. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: a review. *RenewSustain Energy Rev* 2009; 13: 167–78.
- Seçkin, G., Yılmaz, T., Güven, A., Yüceer, A., Başbüyük, M., Ersü, Ç.B. Modeling the performance of upflow anaerobic filters treating paper-mill

- wastewater using gene-expression programming. *Ecological Engineering*. Volume 37, Issue 3, March 2011, Pages 523-528
- Shamsuddin M.S., Yusoff, N.R.N., Sulaiman, M.A.. Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H₃PO₄ activation. *Procedia Chemistry* 19 (2016) 558 – 565.
- Shehu, M.S., Abdul Manan, Z., Wan Alwi, S.R., 2012. Optimization of thermo-alkaline disintegration of sewage sludge for enhanced biogas yield. *Bioresour. Technol.* 114, 69–74.
- Shen B., Chen, J., Li, S.Y.G., *Fuel* 156 (2015) 47.
- Shen, J., Lianjun Wang. Acidification of waste activated sludge during thermophilic anaerobic digestion. *Procedia Environmental Sciences* 16 (2012) 391 – 400.
- Shen, Y., Chen, M., Sun, T., Jia, J. *Fuel* 159 (2015) 570.
- Shen, Y., *Renew. Sust. Energ. Rev.* 43 (2015) 281.
- Shim, T.Y., Yoo, J.S., Ryu, C., Park, Y.K. J. Jung, *Bioresour. Technol.* 197 (2015) 85.
- Skiadas, I.V., Gavala HN., Lu, J., Ahring, B.K. Thermal pre-treatment of primary and secondary sludge at 70°C prior to anaerobic digestion. *Water Sci Technol* 2005; 52: 161–166.
- Smisek, M. and Cerny, S., 1970. *Active Carbon Manufacture, Properties and Application*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York.
- Soto, M., Mende'z, R., Lema, J.M., 1993a. Methanogenic and nonmethanogenic activity tests: theoretical basis and experimental setup. *Water Res.* 27, 1361–1376. McCarty, P.L., 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals III. In: *Public Works* 95. p. 91.
- Speece, R. E., 1996. *Anaerobic biotechnology for industrial waswater*. Archea Press, Tennessee, USA.

- Sprott, G.D., Patel, G.B., 1986. Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria. *System. Appl. Microbiol.* 7, 358–363.
- Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D., 2001. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. *Carbon* 39, 1103–1116.
- Sun L., D. Chen, S. Wan, Z. Yu, *Bioresour. Technol.* 198 (2015) 300.
- Sun, X., Wei Wang, Can chen, Changyin Luo, Jiansheng Li,
- Sung, S., Liu, T., 2003. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere* 53, 43–52.
- Swanwick, J.D., Shurben, D.G., Jackson, S., 1969. A survey of the performance of sewage sludge digesters in Great Britain. *J. Water Pollut. Control Fed.* 68, 639–653.
- Şensöz, S., Angin, D., Yorgun, S. Influence of particle size on the pyrolysis of rape seed (*BrassicanapusL.*): fuel properties of bio-oil. *Biomass Bioenergy* 2000; 19: 271–279.
- Taherzadeh, M.J., Karimi, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *Int J Mole Sci* 2008;9:1621–51.
- Takashima, M., Tanaka, Y., 2010. Application of acidic thermal treatment for one and two-stage anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Sci. Technol.* 62, 2647–2654.
- Tan, C., Zeyu, Z., Rong, H., Ruihong, M., Hongtao, W., Wenjing, L. *Chemosphere* 134 (2015) 286.
- Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama K., Lolita N., Bildan S. Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Wat. Sci. Tech.* Vol 35. 8(1997)209-215.
- Tay, J.H., Chen, X.G., Jeyaseelan, S., Graham, N., 2001. A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons. *Chemosphere* 44, 53–57.

- Tay, J.H., Chen, X.G., Jeyaseelan, S., Graham, N., 2001b. Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosphere* 44 (1), 45–51.
- Tay, T., Ucar, S., Karagoz, S. J. *Hazard. Mater.* 165 (2009) 481.
- Tchobanoglous, G. and Burton, F.L. 1991. *Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse*.
- Metcalf & Eddy Inc., p.1334, Third edition, McGraw-Hill.
- Thommes M., K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, Rouquerol J., K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069.
- Tiehm A., Nickel, K. Zeuhorn M., Neis V., Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization, *Water Res.* 35 (2001) 2003–2009.
- Toles, C.A., Marshall, W.E., Wartelle, L.H., McAloon, A. *Bioresour. Technol.* 75 (2000) 197.
- Toles, C.A., Marshall, W.E., Wartelle, L.H., McAloon, A., 2000. Steam or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Biores. Technol.* 75, 197– 203.
- Toreci, I., Kennedy, K.J., Droste, R.L. Evaluation of continuous mesophilic anaerobic sludge digestion after high temperature microwave pretreatment. *Water Res* 2009; 43: 1273–84.
- Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lee, S.L., 1998. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation, *Bioresource Tecnology*, 64, 211–217.
- Tseng, R.-L., Wu, F.-C., Juang, R.-S., 2003. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon* 41, 487–495.

- Ucar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagoz, S., 2009. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. *Appl. Surf. Sci.* 255, 8890–8896.
- Uma Rani R., Kaliappan S., Adish Kumar S., Banu J.. Combined treatment of alkaline and disperser for improving solubilization and anaerobic biodegradability of dairy waste activated sludge. *Bioresource Technology* 126 (2012) 107–116.
- Uma Rani, R., Adish Kumar, S., Kaliappan, S., Kaliappan, S., Yeom, I.-T., Rajesh Banu, J., 2012. Low temperature thermo-chemical pretreatment of dairy waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Bioresour. Technol.* 103, 415–424.
- Val del Rio, A., Morales, N., Isanta, E., Mosquera-Corra, I. A., Campos, J.L., Steyer, J.P., et al. Thermal pretreatment of aerobic granular sludge: impact on anaerobic biodegradability. *Water Res* 2011;45:6011–20.
- Vallee, B.L., Ulner, D.D., 1972. Biochemical effects of mercury, cadmium, and lead. *Annu. Rev. Biochem.* 41, 91–128.
- Valo, A., Carrere, H., Delgenes, J.P., 2004. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 1197–1203.
- Vamvuka, D. Biooil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes—an overview. *Int J Energy Res* 2011; 35: 835–62.
- Van Haandel, A.C., Lettinga, G., 1994. *Anaerobic Sewage Treatment: A Practical Guide for Regions with a hot climate*. John Wiley & Sons Publishers, England. Pp 1-32.
- Vigueras-Carmona, S.E., Ramírez, F., Noyola, A., Monroy, O., 2011. Effect of thermal alkaline pretreatment on the anaerobic digestion of wasted activated sludge. *Water Sci. Technol.* 64, 953–959.

- Vlyssides A G, Karlis P K, 2004. Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 91(2): 201– 206.
- Wallace, R., Seredych M., Zhang P., Bandosz T.J., Municipal waste conversion to hydrogen sulfide adsorbents: investigation of the synergistic effects of sewage sludge/fish waste mixture, *Chem. Eng. J.* 237 (2014) 88–94.
- Wang, X.J., Xu, X.M., Liang, X., Wang, Y., Liu, M., Wang, X., Xia, S.Q., Zhao, J.F., Yin, D.Q., Zhang, Y.L., 2011. Adsorption of copper (II) onto sewage sludge-derived materials via microwave irradiation. *J. Hazard. Mater.* 192, 1226–1233.
- Waqas, M., Khan, S., Qing, H., Reid, B.J., Chao, C., The effects of sewage sludge and sewage sludge biochar on PAHs and potentially toxic element bioaccumulation in *Cucumis sativa* L, *Chemosphere* 105 (2014) 53–61.
- Weemaes, M.P.J., Verstraete W., Evaluation of current wet sludge disintegration techniques, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73 (1998) 83–92.
- Werther J, Ogada T. Sewage sludge combustion. *Prog Energ Combust* 1999; 25:55–116.
- Whittmann, C., Zeng, A.P., Deckwer, W.D., 1995. Growth inhibition by ammonia and use of pH-controlled feeding strategy for the effective cultivation of *Mycobacterium chlorophenolicum*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 44, 519–525.
- Widdel, F. (1988) Microbiology and ecology of sulphate- and sulfur-reducing bacteria. In *Biology of anaerobic microorganisms* (Edited by Zehnder A. J. B.), pp. 469± 586. Wiley, New York.
- Wilson, C.A., Novak, J.T., 2009. Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment. *Water Res.* 43, 4489–4498.

- Wonglertarak W., Wichitsathian W. Alkaline Pretreatment of Waste Activated Sludge in Anaerobic Digestion. *Journal of Clean Energy Technologies*, Vol. 2, No. 2, April 2014.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. *Sep. Purif. Technol.* 47 (2005) 10.
- Wu, L., Zhang, X., Liu, D., Peng, H., Long, T. Activated Carbons Derived from Livestock Sewage Sludge and Their Absorption Ability for the Livestock Sewage. *IERI Procedia* 9 (2014) 33 – 42.
- Xia, D., Tan, F., Zhang, C., Jiang, X., Chen, Z., Li, H., Zheng, Y., Li, Q., Wang, Y. ZnCl₂-activated biochar from biogas residue facilitates aqueous As(III) removal. *Applied Surface Science* 377 (2016) 361–369.
- Xiao, L.P., Shi, Z.J., Xu F., Sun R.C., *Bioresour. Technol.* 118 (2012) 619.
- Xiao, X., Tian, F., Yan, Y., Wu, Z., Cravotto, G. *Korean J. Chem. Eng.* 32 (2015) 1129.
- Xu, R.K., Xiao, S.C., Yuan, J.H., Zhao, A.Z. *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 10293.
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L. *Chemosphere* 92 (2013) 955.
- Yang G., Zhang G., Wang H., Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China, *Water Res.* 78 (2015) 60–73.
- Yang X Y, Wang X, Wang L, 2010. Transferring of components and energy output in industrial sewage sludge disposal by thermal pretreatment and two-phase anaerobic process. *Bioresource Technology*, 101(8): 2580–2584.
- Yerkes, D.W., Boonyakitombut, S., Speece, R.E., 1997. Antagonism of sodium toxicity by the compatible solute betaine in anaerobic methanogenic systems. *Water Sci. Technol.* 37 (6–7), 15–24.
- Yılmaz, T., Yüceer, A., Başbüyük, M. A comparison of the performance of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating papermill wastewater. *Bioresource Technology*. Volume 99, Issue 1, January 2008, Pages 156-163

- Yip, K., Tian, F., Hayashi, J., ,Wu, H. Effect of alkali and alkaline earth metallic species on biochar reactivity and syngas compositions during steam gasification. *Energy Fuels* 2009;24:173–81.
- Yiying, J., Huan, L. Combined alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion. *J Environ Sci* 2009;21(3):279e84.
- Yorgun, S., Vural, N., Demiral, H., 2009. Preparation of high-surface area activated carbon from Paulownia by ZnCl₂ activation. *Micropor. Mesopor. Mater.* 122, 189–194.
- Yu, J., Y. Zhao, Y. Li, J. *Power Sources* 270 (2014) 312.
- Yuan, H., Lu, T., Wan, Y., Chen, Y., Lei, T. Sewage sludge biochar: Nutrient composition and its effect on the leaching of soil nutrients. *Geoderma* 267 (2016) 17–23.
- Yuan, J.H., Xu, R.K. *Soil Use Manage.* 27 (2011) 110.
- Yuan, J.H., Xu, R.K., Wang, N. Li, J.Y. *Pedosphere* 21 (2011) 302.
- Yue, Z., Mangun, C.L., Economy, J., 2002. Preparation of fibrous porous materials by chemical activation: 1. ZnCl₂ activation of polymer-coated fibers. *Carbon* 40, 1181– 1191.
- Yunqin, L., Wu, W.D., Shaoquan, Wang Chunmin. Alkali pretreatment enhances biogas production in the anaerobic digestion of pulp and paper sludge. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 366–373.
- Zandvoort, M.H., E.D. van Hullebusch, F.G. Fermoso, P.N.L. Lens, Eng. *Life Sci.* 6 (3) (2006) 293–303.
- Zhang ZQ, Li XR, Zhang JY. Excess sludge recycling use. *Environmental Sanitary Engineering* 2011, 5:36-7.
- Zhang, H., 2002. *Biochemistry Tutorial*, third ed. Sichuan University Publishing Company, Chengdu, China, pp. 22–23, 33–34, 103 and 124.
- Zhang, L., Xu, C., Champagne, P. Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. *Energy Convers Manag* 2010; 51: 969–982.

- Zhang, T.Y., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M.H., Dagaardb, D., Brown, R.C. Chem. Eng. J. 105 (2004) 53.
- Zhang, X., Zhang, S.H., Yang, H.P., Feng, Y., Chen, Y.Q., Wang X.H., Chen, H.P. Chem. Eng. J. 257 (2014) 20.
- Zhang, Z., Feng, X., Yue, X.X., An, F.Q., Zhou, W.X., Gao, J.F., Hu, T.P., Wei, C.C. Korean J. Chem. Eng. 32 (2015) 1564.
- Zhen, G., Lu X., Yu-You Li, Youcai Zhao . Combined electrical-alkali pretreatment to increase the anaerobic hydrolysis rate of waste activated sludge during anaerobic digestion. Applied Energy 128 (2014) 93–102.
- Zheng, B.Y., Qing, Y.H., Zhi-Liang, W., Bioresour. Technol. 98 (4) (2007) 781–786.
- Zhou, Z., Shi, D., Qiu, Y., Sheng, G.D. Environ. Pollut. 158 (2010) 201.
- Zhu, X., Liu, Y., Zhou, C., Luo, G., Zhang, S. J. Chen, Carbon 77 (2014) 627.



ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Lefkoşa’da doğdu. İlk ve orta öğrenimi Lefkoşa’da tamamladı. 2004 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2008 yılında mezun oldu. 2008 yılında Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı ve 2012 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Doktora eğitimine başladı. 1 Haziran 2016 tarihinde evlendi ve Ağustos ayında bir kız çocuğu olacak.