



**ATIK AKTİF ÇAMURUN PERSÜLFAT OKSİDASYONU
İLE KİMYASAL DEZENTEGRASYONU**

Anıl ELELE



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK AKTİF ÇAMURUN PERSÜLFAT OKSİDASYONU İLE KİMYASAL
DEZENTEGRASYONU**

Anıl ELELE
0000-0002-8075-6531

Prof. Dr. Fatma Olcay TOPAÇ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2021
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans

ATIK AKTİF ÇAMURUN PERSÜLFAT OKSİDASYONU İLE KİMYASAL DEZENTEGRASYONU

Anıl ELELE

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatma Olcay TOPAÇ

Bu tez çalışmasında konserve-gıda üretimi yapılan fabrikanın atıksu arıtma tesisinden örneklenen atık aktif çamur, aktivasyon olmadan ve 3 farklı aktivasyon yöntemiyle aktive olan peroksimonosülfat (PMS) kimyasalı ile dezentegre edilmiştir. Aktif çamurun dezentegrasyonu için optimum koşulların belirlenmesi amacıyla, PMS+ısıl yöntem (45, 60 ve 75°C), PMS+alkali yöntem (pH 9, 10 ve 11), PMS+ultrasonik banyo yöntemi (15, 30 ve 60 dk) ve aktivasyon olmayan PMS farklı dozlarda kullanılmıştır.

Çamurun dezentegre edilmesi sonucunda; ÇKOİ (çözünebilir KOİ), protein ve karbonhidrat konsantrasyonları artış göstermiştir. Aktivasyon olmayan PMS yöntemi için %0,750 PMS dozu, PMS+ısıl yöntem için %0,250 PMS dozu ve 75°C sıcaklık değeri, PMS+alkali yöntem için %0,250 PMS dozu ve pH 11 değeri, PMS+ultrasonik yöntem için %0,125 PMS dozu ve 60 dk ultrasonik banyo süresi optimum çalışma koşulları olarak belirlenmiştir. Bu yöntemler arasında en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan yöntemler; PMS+ultrasonik yöntem, PMS+alkali yöntem, PMS+ısıl yöntem ve aktivasyon olmayan PMS yöntemi olarak sıralanmıştır. Çamur optimum koşullar altında tekrar dezentegre edilmiş ve BMP (biyokimyasal metan potansiyeli) testleri ile biyogaz oluşturma potansiyelleri karşılaştırılmıştır. BMP testi sonuçlarına göre PMS+ultrasonik yöntem, PMS+ısıl yöntem, PMS+alkali yöntem ve aktivasyon olmayan PMS yönteminde metan üretimi sırasıyla 131, 119, 113 ve 73 ml olarak belirlenmiştir. Toplam enerji sarfıyatı açısından PMS+ultrasonik yöntem>aktivasyon olmayan PMS yöntemi>PMS+ısıl yöntem>PMS+alkali yöntem olarak sıralanmıştır. En yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna ve en yüksek metan gazı üretimine sebep olan PMS+ultrasonik yöntem, en yüksek enerji tüketimine sebep olmuştur. Bu yöntem yerine, yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan “PMS+alkali yöntem (pH 11+%0,250 PMS)” yüksek oranda metan ürettiği ve en düşük enerji tüketimine sebep olduğu için önerilebilir.

Anahtar Kelimeler: Aktif Çamur, Çamur Dezentegrasyonu, Peroksimonosülfat, Isıl Aktivasyon, Alkali Aktivasyon, Ultrasonik Aktivasyon

2021, vii + 104 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

CHEMICAL DISINTEGRATION OF WASTE ACTIVATED SLUDGE BY PERSULFATE OXIDATION

Anıl ELELE

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Fatma Olcay TOPAÇ

In this thesis, the waste-activated sludge sampled from the wastewater treatment plant of a canned food factory was disintegrated with non-activation PMS chemical and with PMS chemical activated with 3 different activation methods. To determine the optimum conditions for the disintegration of the waste activated sludge, PMS + thermal method (45, 60, and 75°C), PMS + alkaline method (pH 9, 10, and 11), PMS + ultrasonic bath method (15, 30, and 60 min) and non-activation PMS was used at different doses.

As a result of the disintegration of the sludge; The SCOD, protein, and carbohydrate concentrations increased. 0.750% PMS dose for non-activation PMS method, 0.250% PMS dose and 75°C temperature value for PMS+thermal method, 0.250% PMS dose and pH 11 value for PMS+alkaline method, 0.125% PMS dose and 60 min ultrasonic bath time for PMS+ultrasonic method were determined as optimum working conditions. Among these disintegration methods, the methods that cause the highest SCOD concentration; are listed as PMS+ultrasonic method, PMS+alkaline method, PMS+thermal method, and non-activation PMS method. The sludge was disintegrated under optimum conditions and biogas generation potentials were compared with BMP tests. According to the BMP test results methane production; in PMS+ultrasonic method, PMS+thermal method, PMS+alkaline method, and non-activation PMS method was determined as 131, 119, 113, and 73 ml, respectively. In terms of total energy consumption are listed as PMS+ultrasonic method > PMS method without activation > PMS+thermal method > PMS+alkaline method. The PMS+ultrasonic method, which caused the highest SCOD concentration and the highest methane production, resulted in the highest energy consumption. Instead of this method, the “PMS+alkaline method (pH 11+0.250% PMS)”, which causes high SCOD concentration, can be recommended as it produces high methane and causes the lowest energy consumption.

Key words: Activated Sludge, Sludge Disintegration, Peroxymonosulfate, Thermal Activation, Alkaline Activation, Ultrasonic Activation

2021, ix + 104 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans hayatım boyunca ve tez çalışmam sırasında bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, her zaman destek olan ve her konuda anlayışla yaklaşan danışman hocam Prof. Dr. Fatma Olcay TOPAÇ'a,

Bilime katkıda bulunmama yardımcı olan ve bugüne kadar yetişmemde emeği geçen tüm hocalarıma,

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan sevgili aileme,

Tez çalışmam sırasında bana yardımcı olan arkadaşlarım Fethi Deniz ATAM'a ve Murat KASAPLAR'a,

Tüm hayatım süresince yanımda olan, olmasa da yanımda olduğunu hissettiren tüm arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Anıl ELELE
.../.../.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Atık Aktif Çamur	4
2.1.1. Aktif çamur prosesi ve çamur üretimi.....	4
2.1.2. Atık aktif çamur özellikleri	5
2.2. Atık Aktif Çamurun Anaerobik Arıtımı.....	7
2.2.1. Genel bilgiler.....	7
2.2.2. Anaerobik arıtımın avantajları ve dezavantajları	7
2.2.3. Anaerobik arıtım aşamaları	8
2.2.4. Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP)	10
2.3. Atık Aktif Çamur Dezentegrasyon Yöntemleri	11
2.3.1. Mekanik yöntemler	11
2.3.2. Fiziksel yöntemler.....	14
2.3.3. Biyolojik yöntemler	17
2.3.4. Kimyasal yöntemler	19
2.4. Persülfat Oksidasyonu ile Atık Aktif Çamurun Dezentegrasyonu	24
2.4.1. Persülfatların genel özellikleri ve kullanım alanları	24
2.4.2. PMS ve PDS'nin aktivasyon yöntemleri	25
2.4.3. Atık aktif çamurun PMS ve PDS ile dezentegre edilmesi ve yapılan çalışmalar üzerinden karşılaştırılması	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	34
3.1. Atık Aktif Çamur Örneği	34
3.2. Atık Aktif Çamurun PMS Kimyasalı ile Dezentegre Edilmesi	35
3.2.1. Atık aktif çamurun aktivasyon yöntemi olmadan PMS ile dezentegre edilmesi ..	36
3.2.2. Atık aktif çamurun ısı ile aktive edilen PMS ile dezentegre edilmesi	37
3.2.3. Atık aktif çamurun alkali işlemle aktive edilen PMS ile dezentegre edilmesi	37
3.2.4. Atık aktif çamurun ultrasonik işlemle aktive edilen PMS ile dezentegre edilmesi	37
3.3. Analitik Yöntemler.....	38
3.3.1. pH ve EC analizleri	38
3.3.2. TKM, UKM, AKM ve UAKM analizleri	38
3.3.3. Karbonhidrat analizi.....	39
3.3.4. Protein analizi.....	39
3.3.5. KOİ analizi	40
3.4. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Testleri	40
3.4.1. Makro besin çözeltisi	41
3.4.2. Mikro besin çözeltisi	42
3.4.3. NaHCO ₃ tampon çözeltisi	43
3.4.4. Aşı çamuru	44
3.4.5. Substrat çamuru.....	45

3.4.6. Şahit ve kontrol örnekleri.....	45
3.4.7. Biyogazın ölçülmesi.....	46
3.4.8. Üretilen metan gazının ölçülmesi.....	47
3.5. Dezentegrasyon Yöntemleri Enerji Sarfiyatlarının Hesaplanması	48
3.6. İstatistiksel Analizler.....	49
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	50
4.1. PMS Oksidasyonunun ÇKOİ Konsantrasyonu Üzerine Etkisi	50
4.2. PMS Oksidasyonunun Protein Konsantrasyonu Üzerine Etkisi	60
4.3. PMS Oksidasyonunun Karbonhidrat Konsantrasyonu Üzerine Etkisi.....	71
4.4. Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Aktive Edilen PMS ile Optimum Şartlarda Dezentegre Edilen Çamurların Biyogaz Oluşum Potansiyellerinin Değerlendirilmesi..	82
4.5. Dezentegrasyon Yöntemlerinin Laboratuvar Ölçeğinde Enerji Tüketimi Açısından Karşılaştırılması	86
4.5.1. Sadece PMS'nin kullanıldığı dezentegrasyon çalışması.....	86
4.5.2. PMS'nin ısı aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışması.....	87
4.5.3. PMS'nin alkali aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışması.....	88
4.5.4. PMS'nin ultrasonik aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışması...	90
4.6. Optimum Şartlarda Gerçekleştirilen Dezentegrasyon Yöntemlerinin Enerji Üretimi Üzerinden Karşılaştırılması.....	91
5. SONUÇ	94
KAYNAKLAR	96
ÖZGEÇMİŞ	104

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
)))	Ultrasonik Dalga
A ₁	Örneğe Ait Metan Gazının Pik Alanı
A ₂	%99,5 Ait Metan Gazının Pik Alanı
B	Substrat-Aşı Oranı
C _x	Aşı Çamuru UKM Konsantrasyonu
C _{xe}	BMP Şişelerinde Sağlanması Gereken Aşı Çamuru Konsantrasyonu
D	BMP Şişesinin; Şişe, Örnek, Aşı ve Çözeltiler ile Birlikte Son Ağırlığı
D ₀	BMP Şişesinin Su ile Dolu İken Ağırlığı
dk	Dakika
e ⁻	Elektron
hν	Ultraviyole Işığı
kHz	Kilo Hertz
KJ	Kilo Joule
KW	Kilo Watt
l	Litre
mg	Miligram
N _{KOİ}	Substrat Olarak Kullanılan Glukoz Çözeltilisinin KOİ Konsantrasyonu
nm	Nanometre
N _{UKM}	Substrat Çamuru UKM Konsantrasyonu
°C	Santigrat Olarak Sıcaklık Derecesi
P ₁ ve P ₂	Ölçüm Günlerinde Ardı Ardına Ölçülen Metan Gazının % Değerlerini
T ₁	İnkübasyon Sıcaklığı
T ₂	Normal Koşullar Altındaki Sıcaklık Değeri
V	Çalışma Hacmi
V _b	İlave Edilmesi Gereken Aşı Çamuru Miktarını
V _g	Ölçülen Biyogaz Hacmi
V _H	BMP Şişelerinde Bulunan Boşluk Hacmi

Kısaltmalar	Açıklama
AKM	Askıda Katı Madde (mg/l)
BMP	Biyokimyasal Metan Potansiyeli
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BSA	Bovine Serum Albumin
Ca(OH) ₂	Kalsiyum Hidroksit
CaO	Kalsiyum Oksit
CH ₃ COOH	Asetik Asit
CH ₄	Metan
CHC	Kalsiyum Hipoklorit
ÇKOİ	Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/l)
CO ₂	Karbon Dioksit
CST	Kılcal Emme Süresi

ÇTKN	Çözünmüş Toplam Kjeldahl Azotu
ÇTP	Çözünmüş Toplam Fosfor
CWR	Santrifüjlenmiş Ağırlık Azaltma
DAS	Demir Amonyum Sülfat
DD	Dezenteğrasyon Derecesi
EC	Elektriksel İletkenlik ($\mu\text{s}/\text{cm}$)
EPS	Hücre Dışı Polimerik Madde
Fe	Demir
GC	Gaz Kromatografisi
H ₂	Hidrojen Gazı
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ S	Hidrojen Sülfür
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
H ₃ PO ₄	Fosforik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HNO ₃	Nitrik Asit
HO ₂ ⁻	Hidroperoksit
HP	Hidrojen Peroksit
HSO ₅ ⁻	Peroksimonosülfat
K ₂ FeO ₄	Potasyum Ferrat
KMnO ₄	Potasyum Permanganat
KOH	Potasyum Hidroksit
Mg(OH) ₂	Magnezyum Hidroksit
MnO ₂	Manganez Dioksit
N ₂	Azot Gazı
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
NaOH	Sodyum Hidroksit
NH ₃	Amonyak
O ₂ ^{-•}	Süperoksit Radikali
O ₃	Ozon
OH [•]	Hidroksil Radikali
PDS	Peroksidisülfat
PMS	Peroksimonosülfat
S ₂ O ₈ ⁻²	Peroksidisülfat
SO ₃	Kükürt Trioksit
SO ₄ [•]	Sülfat Radikali
SVI	Çamur Hacim İndeksi
TKM	Toplam Katı Madde (g/l)
TKOİ	Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/l)
UAKM	Uçucu Askıda Katı Madde (mg/l)
UKM	Uçucu Katı Madde (g/l)
UV	Ultraviyole
Zn	Çinko

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Anaerobik arıtım aşamaları (Angenent ve ark. 2004).....	9
Şekil 3.1. Çalışma kapsamında uygulanan iş akım planı	36
Şekil 3.2. Biyogaz ölçüm düzeneği.....	46
Şekil 3.3. Çalışma kapsamında kullanılan Wattmetre cihazı	48
Şekil 4.1. Aktivasyon olmayan, sadece PMS ile dezentegre edilen çamurlarda ÇKOİ konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri	50
Şekil 4.2. Isıl işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda ÇKOİ konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri	51
Şekil 4.3. Alkali işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda ÇKOİ konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri	53
Şekil 4.4. Ultrasonik işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda ÇKOİ konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri	55
Şekil 4.5. Aktivasyon olmayan, sadece PMS ile dezentegre edilen çamurlarda protein konsantrasyonlarının PMS dozuna bağlı değişimleri.....	61
Şekil 4.6. Isıl işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda protein konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri	62
Şekil 4.7. Alkali işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda protein konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri.....	64
Şekil 4.8. Ultrasonik işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda protein konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri.....	66
Şekil 4.9. Aktivasyon olmayan PMS ile dezentegre edilen çamurlarda karbonhidrat konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri	72
Şekil 4.10. Isıl işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda karbonhidrat konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri.....	73
Şekil 4.11. Alkali işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda karbonhidrat konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri.....	75
Şekil 4.12. Ultrasonik işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda karbonhidrat konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri.....	77
Şekil 4.13. Reaktörler içerisinde oluşan biyogaz içindeki metan yüzdeleri	83
Şekil 4.14. Reaktörler içerisinde oluşan günlük toplam metan miktarları	85
Şekil 4.15. Dezentegrasyon yöntemleri sonucunda oluşan çamurların ham çamura göre metan oluşumunu arttırma yüzdesi	85
Şekil 4.16. Dezentegrasyon yöntemleri sonucunda oluşan çamurların laboratuvar ölçeğinde sağladığı enerji miktarı	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Dezentegrasyon çalışmasında kullanılan atık aktif çamura ait bazı özellikler	34
Çizelge 3.2. BMP çalışmasında kullanılan atık aktif çamura ait bazı özellikler	35
Çizelge 3.3. Stok makro element çözeltilisine ilave edilen elementler ve konsantrasyonları	42
Çizelge 3.4. BMP şişelerinde bulunması gereken makro elementler ve konsantrasyonları	42
Çizelge 3.5. Stok mikro element çözeltilisine ilave edilen elementler ve konsantrasyonları	43
Çizelge 3.6. BMP şişelerinde bulunması gereken mikro elementler ve konsantrasyonları	43
Çizelge 3.7. Tampon çözeltilisine ilave edilen elementler ve konsantrasyonları	44
Çizelge 3.8. BMP şişelerinde bulunması gereken NaHCO_3 konsantrasyonu	44
Çizelge 4.1. Çalışma kapsamında uygulanan çalışma şartları ve dozların atık aktif çamur ÇKOİ konsantrasyonu üzerindeki etkilerine ilişkin varyans analizi	57
Çizelge 4.2. Çalışma kapsamında uygulanan çalışma şartları ve dozların atık aktif çamur protein konsantrasyonu üzerindeki etkilerine ilişkin varyans analizi	68
Çizelge 4.3. Çalışma kapsamında uygulanan çalışma şartları ve dozların atık aktif çamur karbonhidrat konsantrasyonu üzerindeki etkilerine ilişkin varyans analizi	79
Çizelge 4.4. 60 günlük süreç sonucunda oluşan biyogaz ve metan miktarları	83
Çizelge 4.4. Sadece PMS'nin kullanıldığı dezentegrasyon çalışmasında laboratuvar ölçeğinde harcanan toplam enerji	86
Çizelge 4.5. PMS'nin ısı aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışmasında laboratuvar ölçeğinde harcanan toplam enerji	88
Çizelge 4.6. PMS'nin alkali aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışmasında laboratuvar ölçeğinde harcanan toplam enerji	89
Çizelge 4.7. PMS'nin ultrasonik aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışmasında laboratuvar ölçeğinde harcanan toplam enerji	91

1. GİRİŞ

Son yıllarda hızlı nüfus artışına bağlı olarak kentleşme ve sanayileşmenin gelişmesi sonucu oluşan yoğun kirlilik ve aşırı tüketim, doğal su kaynakları üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Özellikle nüfus artışı ve sanayileşmeye bağlı olarak artan miktarlarda oluşan atıksular, sınırlı olan su kaynakları için bir tehdit oluşturmaktadır. Su kaynaklarının yanı sıra insan ve çevre sağlığının korunması amacıyla, bu atıksuların uygun yöntemlerle arıtılarak bertaraf edilmesi şüphesiz öncelikli çevresel konulardan biri olarak kabul edilmektedir.

Atıksu arıtımı için uygun maliyetli olmasıyla ön plana çıkan aktif çamur prosesi yaygın olarak kullanılan bir atıksu arıtım yöntemidir (Lee ve ark. 2016). Aktif çamur prosesi, atıksu içerisinde ki çözünmüş organik kirleticilerin biyokütle, karbondioksit ve suya dönüştürülmesini sağlamaktadır (Prorot ve ark. 2011). Oluşan mikrobiyal biyokütle bir araya gelerek atık aktif çamur olarak ifade edilen bir yan ürün oluşturmaktadır (Low ve Chase 1999). Atık aktif çamur, çeşitli organik ve inorganik maddeleri içeren mikroorganizmalardan oluşmaktadır ve %90'dan daha yüksek oranlarda su içermektedir (Lee ve ark. 2016). Yüksek su içeriğine bağlı olarak büyük hacim kaplaması, kokuşmaya yatkın olması, hastalık yapıcı mikroorganizmalar içermesi ve zamanla miktarının artması sebebiyle, atıksu arıtma tesislerinde oluşan atık aktif çamurun, uygun yöntem ve yaklaşımlarla yönetilmesi gerekmektedir. Atık aktif çamur yönetimi, atıksu arıtma tesislerindeki en büyük ve maliyetli sorunlardan biri olarak kabul edilmektedir ve işletme maliyetlerinin yaklaşık olarak %60'ını oluşturmaktadır (Kim ve ark. 2016). Dolayısıyla, atıksuların arıtılması neticesinde açığa çıkan atık aktif çamurunun doğru şekilde yönetilmesini sağlamak ve maliyetleri en aza indirmek için etkili çamur arıtma yöntemlerinin geliştirilmesi veya mevcut yöntemlerde modifikasyonların yapılması büyük önem arz etmektedir. (Ruiz-Hernando ve ark. 2013).

Atık aktif çamur; anaerobik ve aerobik çürütme, kurutma, yakma, depolama, araziye uygulama, inşaat malzemesi olarak geri dönüştürme gibi farklı yöntem ve yaklaşımların uygulanmasıyla bertaraf edilebilmektedir (Skórkowski ve ark. 2018). Ancak genel olarak atık aktif çamur arıtımı için küçük ölçekli tesislerde aerobik çürütme yöntemi, büyük ölçekli tesislerde ise anaerobik çamur çürütme yöntemi tercih edilmektedir (Sahinkaya 2018). Anaerobik çamur çürütme; oksijensiz bir ortamda organik ve

inorganik maddelerin parçalanması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Anaerobik çamur çürütme; düşük maliyetli olması, düşük enerji ihtiyacı göstermesi ve iyi bir stabilizasyon sağlaması gibi sebeplerden ötürü, atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamurun stabilizasyonu için öncelikli olarak tercih edilmektedir (Carrère ve ark. 2010). Anaerobik çamur çürütme yöntemi ile atık çamur stabilize edilmekte, hacmi azaltılmakta, çamur içeriğindeki suyun alınabilme özellikleri iyileştirilmekte ve biyogaz üretimi sonucunda atıksu arıtma tesislerinin işletme maliyetleri azaltılmaktadır (Skórkowski ve ark. 2018).

Anaerobik çürütme; hidroliz, asidojenez, asetojenez ve metanojenez olmak üzere dört aşamada gerçekleşmektedir (Bougrier ve ark. 2006). Atık aktif çamurun anaerobik çürütülmesinde hidroliz aşamasının yavaş gerçekleşmesi ve hız sınırlayıcı aşama olması bir dezavantaj yaratmaktadır (Bougrier ve ark. 2006). Bu sebepten dolayı, anaerobik çürütme işleminde, hidroliz aşamasını hızlandırmak ve buna bağlı olarak anaerobik çürütme performansını iyileştirmek için atık aktif çamura dezentegrasyon yöntemleri denilen bazı ön işlemler uygulanmaktadır (Bougrier ve ark. 2006). Uygulanan dezentegrasyon yöntemlerinin amacı; hidrolizi hızlandırmak, arıtılan çamurun susuzlaştırılmasını kolaylaştırmak, biyogaz üretimini arttırmak ve etkin stabilizasyon sağlamaktır (Skórkowski ve ark. 2018). Atık aktif çamur dezentegrasyonu için mekanik yöntemler (ultrasonik işlem, homojenleştirici karıştırıcılar ile mekanik parçalama, çarpışma plakası, bilyalı öğütücüler), fiziksel yöntemler (ısıl işlem, donma ve çözünme, mikrodalga ışınlama, elektrokinetik parçalama), kimyasal yöntemler (alkali ön işlem, asitli ön işlem, oksidasyon işlemleri) ve biyolojik yöntemler (enzim ve mikroorganizma ilaveli biyolojik hidroliz, mezofilik, termofilik veya hiper-termofilik koşullarda anaerobik veya aerobik olarak daha yüksek sıcaklıkta aşamalı anaerobik arıtım) kullanılmaktadır (Skórkowski ve ark. 2018). Bu yöntemler içerisinde yer alan kimyasal dezentegrasyon işleminin, atık aktif çamurun flok yapısı ve mikroorganizma bozulmasında, hücre duvarları ve hücre dışı polimerik maddelerin (EPS) tahrip edilmesinde oldukça etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir (Lee ve ark. 2016).

Çeşitli oksidasyon maddelerinin ilavesiyle gerçekleştirilen kimyasal dezentegrasyonda; çamur floklarının imhası ve mikrobiyal hücrelerin bozulması, çamur bileşenlerinin ve çözünür maddelerin sıvı faza salınması, salınan maddelerin oksidasyonu ve kısmen

mineralizasyonu gerçekleştirilmektedir (Liu ve ark. 2018). Atık aktif çamurun kimyasal dezentegrasyonu için ozon, hidrojen peroksit ve fenton reaktifi gibi yaygın kullanılan oksidanların atık aktif çamur özellikleri, anaerobik çürütme performansı ve biyogaz eldesi üzerindeki etkilerini detaylı olarak irdeleyen çok sayıda araştırma yapılmıştır (Anipsitakis ve Dionysiou 2003, Neyens ve Baeyens 2003a, Bougrier ve ark. 2006, Şahinkaya ve Sevimli 2013, Şahinkaya ve ark. 2015, Heng ve ark. 2018). Diğer taraftan, persülfatlar atıksu arıtımı, toprak ve yeraltı suyu ıslahı gibi çevresel uygulamalarda kullanılan yeni kimyasal oksidanlar olarak dikkati çekmektedir (Lee ve ark. 2016). Sülfat bazlı oksidasyon hidroksil bazlı oksidasyona göre daha yüksek redoks potansiyeline sahip olup, daha geniş bir pH aralığında güçlü parçalama yeteneği göstermektedir ve kullanım ömrü daha uzundur (Ren ve ark. 2015). Atık çamurun kimyasal dezentegrasyonunda oksitleyici madde olarak persülfatların (peroksidisülfat ve peroksimonosülfat) kullanılmasına yönelik az sayıda çalışmanın bulunduğu dikkati çekmektedir (Zhen ve ark. 2012a, Zhen ve ark. 2012b, Ren ve ark. 2015, Kim ve ark. 2016, Lee ve ark. 2016, Waławek ve ark. 2016a, Waławekve ark. 2016b, Erkan 2019). Bu çalışmalarda çamur dezentegrasyonu amacıyla kullanılan persülfatların farklı yöntemlerle aktive edilerek kullanıldığı ve çamur dezentegrasyon verimliliğinin çeşitli parametrelerle izlenerek değerlendirildiği görülmektedir. Ancak farklı persülfat aktivasyon yöntemlerinin çamur dezentegrasyon etkinliği ve biyogaz oluşturma potansiyeli açısından kıyaslandığı bir çalışmanın olmadığı dikkati çekmektedir.

Bu çalışmada konserve gıda üretimi yapılan bir fabrikanın atıksu arıtma tesisinden temin edilen atık aktif çamur peroksimonosülfat (PMS) kullanılmak suretiyle dezentegre edilmiştir. Çalışma kapsamında PMS aktivasyonu için ısıtma işlemi, NaOH (sodyum hidroksit) ilavesi ve ultrasonik yöntem uygulanmış ve bu yöntemlerin çamur dezentegrasyon verimliliği ve biyogaz oluşturma potansiyeli üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Atık aktif çamurun dezentegrasyon verimliliği; ÇKOİ (çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı), çözünmüş protein, çözünmüş karbonhidrat ile değerlendirilmiştir. Her bir aktivasyon yöntemi için optimum şartlar belirlenmiş ve bu şartlarda gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemlerinin, biyogaz üretme potansiyelleri BMP (biyokimyasal metan potansiyeli) testi uygulanarak kıyaslanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Atık Aktif Çamur

2.1.1. Aktif çamur prosesi ve çamur üretimi

Arıtma tesislerinde insan ve çevre sağlığının korunması amacıyla atıksu içeriğindeki kirliliklerin giderilerek sınır değerlerin sağlanması gerekmektedir. Kirliliği giderebilmek için atıksu arıtma tesislerinde farklı arıtım aşamaları kullanılmaktadır. Fiziksel kirliliklerin giderildiği ızgara, kum tutucu, ön çöktürme ve benzeri yapılar fiziksel arıtım aşamaları, biyolojik kirliliğin giderildiği havalandırma havuzu, damlatmalı filtre, biyodisk, lagün, stabilizasyon havuzu ve benzeri yapılar biyolojik arıtım aşamaları, kimyasal kirliliğin giderildiği nötralizasyon tankı, koagülasyon-flokülasyon tankı ve benzeri yapılar kimyasal arıtım aşamaları olarak adlandırılmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde kullanılan bu farklı arıtım aşamaları sonucunda, arıtma çamuru olarak adlandırılan bir yan ürün oluşmaktadır. Arıtma çamurları, üretim süreçlerine göre üç farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Fiziksel arıtım süreçleri sonucunda oluşan çamurlar ön arıtım çamurları, kimyasal arıtım süreçleri sonucunda oluşan çamurlar kimyasal çamurlar ve biyolojik arıtım süreçleri sonucunda oluşan çamurlar ise biyolojik çamurlar olarak nitelendirilmektedir (Yesil 2011).

Biyolojik arıtım süreci olan aktif çamur prosesi, atıksu arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif çamur prosesi ile mikroorganizmalar, çözünmüş ve askıda katı maddeleri tüketerek karbon dioksit (CO₂) ve diğer ürünleri oluşturmaktadır. Atıksu içeriğinde çözünmüş veya askıda katı madde halinde bulunan organik maddeler, mikroorganizmaların yaşamlarını sürdürebilmeleri için gerekli olan besinleri sağlamak ve mikroorganizmalar beslendikçe yoğunlukları artmaktadır (Sengun 2007). Atık aktif çamur içerisinde bulunan mikroorganizmaların yoğunluklarının artması sebebiyle, çamur son çökeltme tanklarında yer çekimi etkisi altında tabanlara çökelmektedir. Arıtma tesislerinde yüksek miktarda üretilen atık aktif çamurun bir kısmı geri besleme için kullanılırken, geriye kalan fazlalık çamur ise anaerobik ya da aerobik olarak çürütülmektedir.

2.1.2. Atık aktif çamur özellikleri

Atık aktif çamurun yüksek su içeriği sebebiyle büyük hacim kaplaması, çamur arıtma işleminde başlıca problemlerden biridir. Çamurun arıtma işleminden önce yüksek su içeriği azaltılarak, katı madde oranının artırılması istenmektedir. Çamurun katı madde konsantrasyonu, mg/l veya katı madde yüzdesi olarak ifade edilmektedir ve atık çamur genellikle %0,4-1,5 oranında katı madde konsantrasyonuna sahiptir (Ozkok 2014). Atık aktif çamur içerisindeki toplam katı madde miktarı, askıdaki katı maddelerin ve çözünmüş katı maddelerin toplamına eşittir (Sengun 2007). Ayrıca çamurda bulunan katı maddeler yapılarına göre; inorganik (sabit katı maddeler) ve organik (uçucu katı maddeler) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Atık aktif çamurun uçucu katı madde içeriği, olası koku problemlerinden dolayı önem kazanmaktadır. Uçucu katı madde içeriğinin giderimi için; anaerobik arıtım, aerobik arıtım, stabilizasyon ve kompostlaştırma gibi bir dizi arıtma işlemi uygulanmaktadır (Evanylo 1999). Bu sayede oluşabilecek koku problemlerinin önüne geçilmektedir.

Atıksu arıtma tesislerinde çamurun çökelebilmek özelliği (katı maddelerin ayrılma işlemi) tesislerin işletimi için önemli bir konudur (Isci 2006). Tesislerde çamurların çökelebilmek özelliklerini kontrol altında tutabilmek için her gün çökeltme deneyi yapılmaktadır. Atık aktif çamur içerisinde hücre dışı polimerik maddelerin varlığı, düşük çökelmeye sebep olmaktadır (Chen ve ark. 2001, Jin ve ark. 2004). Hücre dışı polimerik maddeler; mikroorganizmaların gömülü olduğu ve hareketsiz hale getirildiği üç boyutlu, jel benzeri, yüksek oranda hidratlı bir biyofilm matrisi oluşturur (Wingender ve ark. 1999). Bu biyofilm matrisinin ana bileşenleri protein, karbonhidrat ve hümkik maddelerdir. Lipitler, nükleik asitler ve inorganik bileşikler bu yapı içerisinde daha az miktarlarda bulunmaktadır (Sheng ve ark. 2010). Bu yapı genellikle çift katmanlı bir yapı olarak kabul edilmektedir. İç katman sıkıca bağlı hücre dışı polimerik maddelerden, dış katman ise gevşek bağlı hücre dışı polimerik maddelerden oluşmaktadır. (Li ve Yang 2007). Hücre dışı polimerik maddeler, atık aktif çamur topaklarında su ve mikroorganizmadan sonra en büyük bileşendir (Elisabeth Neyens ve ark. 2004). Hücre dışı polimerik maddelerin yüksek oranda hidratlı olması ve çok miktarda su içerebilmesi, çamurun susuzlaştırılmasına karşı önemli bir rol oynamaktadır (Flemming ve Wingender 2001). Hücre dışı polimerik maddelerin parçalanması ile atık

aktif çamurun susuzlaştırma veriminin artırılabilceğı sonucuna varılmaktadır (Elisabeth Neyens ve ark. 2004). Hücre dışı polimerik maddelerin parçalanması; protein, karbonhidrat ve hümik madde konsantrasyonları ile takip edilmektedir (Ruiz-Hernando ve ark. 2015).

Atık aktif çamur içerisinde; azot, fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum gibi organik maddelerin bulunması, besin değeri taşıdıkları sebebiyle sakıncalı görülmemektedir. Atık çamurun önemli oranda azot ve fosfor içermesi sebebiyle tarımsal alanlarda gübre olarak değerlendirilebilir ve kimyasal gübreye olan ihtiyacı azaltabilir. Ancak ağır metaller, organik kimyasallar ve patojenik organizmalar; çevre ve insan sağlığını tehdit ettiğı için çamur içeriğinde bulunmamalı, özellikle gübre olarak değerlendirilecek ise farklı arıtım yöntemleri ile bu maddeler azaltılmalıdır.

Atık aktif çamur içeriğine bağı olarak organik kimyasalların genellikle düşük seviyelerde bulunmasına rağmen, tehlike arz ettiğı bilinmektedir. Bu sebeple, atık çamurun organik kimyasal içeriğinin, bertaraf esnasında göz ardı edilmeyerek dikkatli bir şekilde kontrolü sağlanmalıdır.

Eser elementler; doğal sistemlerde az miktarda bulunan, aşırı miktarlarda bulunduklarında toksik etkiler yaratan elementler olarak tanımlanmıştır (Kirkham 1977). Flor, mobilden, kadmiyum, civa, kurşun, silisyum ve benzeri ağır metaller, eser elementler olarak nitelendirilmektedir. Eser elementler, atıksu içeriğine ve arıtma işlemine bağı olarak atık aktif çamur içerisinde bulunabilmektedir. Atık çamurun ağır metal içeriğı, anaerobik arıtım üzerinde toksik etkiye sebep olduğı için önemlidir.

Atık çamurun içerdiği patojen sayısı ve çeşitleri, çamurun ihtiva ettiğı organik ve inorganik maddelere göre değışiklik göstermektedir. Kötü şartlar sebebiyle her zaman düşük seviyelerde de olsa patojenler, atık aktif çamurda bulunmaktadır. Atık aktif çamur ve benzeri atıklar içindeki patojenlerin çoğı tehlikelilik kategorisinde yer almaktadır (Commission 2000). Atık çamur arıtma yöntemleri ile bu tür organizmalardan kaynaklanan sorunların oluşma ihtimali azaltılmaktadır ve tehlikelilik durumları daha az olan bir atık çamur oluşturulmaktadır.

2.2. Atık Aktif Çamurun Anaerobik Arıtımı

2.2.1. Genel bilgiler

Anaerobik arıtma günümüzde arıtma çamurları, belediye atıksuları, evsel atıksular ve endüstriyel atıksular için kullanılabilmektedir. Geçmişte anaerobik arıtma sadece çamurların arıtımı için kullanılmış, sonrasında atıksular için aerobik arıtmaya göre avantajlarının görülmesiyle, bu alanda da kullanılmaya başlanmıştır (Koyuncu ve ark. 2013). Genellikle orta ve büyük kapasiteli atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamuru stabilize etmek için tercih edilmektedir. Bu tesislerde oluşan ham (birincil) ve biyolojik fazla çamur, anaerobik arıtma sistemleri ile çürütülmektedir (Koyuncu ve ark. 2013).

Anaerobik arıtma, organik ve inorganik maddelerin oksijensiz bir ortamda mikroorganizmaların yardımıyla parçalanarak CO₂ (karbondioksit), CH₄ (metan), H₂S (hidrojen sülfür) ve NH₃ (amonyak) gibi nihai ürünlere dönüşmesi olarak açıklanmaktadır (Öztürk 1999). Kısaca, atık çamur havasız bir ortamda çürütme işlemi ile anaerobik bakteriler tarafından dönüşüme uğramaktadır. Anaerobik arıtmanın temel amacı, organik maddelerin parçalanması ve tahrip edilmesi ile kötü kokuları ve patojenleri uzaklaştırmaktır (Tomei ve ark. 2008). Anaerobik arıtma sürecinin verimi genel olarak pH değeri, sıcaklık değeri ve atık bileşimi gibi faktörlere bağlı olmaktadır (Tomei ve ark. 2008).

2.2.2. Anaerobik arıtımın avantajları ve dezavantajları

Anaerobik arıtım ile atık çamurun sadece küçük bir kısmı yeni hücrelere dönüşürken, geriye kalan büyük kısmı ise metan gazına dönüştürülmektedir. Metan gazı farklı bir tankta toplanarak, enerji üretimi amacıyla kullanılabilmektedir. Isı enerjisi elde edebilmek amacıyla metan gazı yakılarak, karbondioksit ve suya dönüştürülmekte ve böylece atık çamur daha stabil hale getirilmiş olmaktadır. Anaerobik arıtma, ısı ve elektrik üretiminde kazanç sağlaması sebebiyle atıksu arıtma tesislerinde tercih edilmektedir.

Atığın küçük bir kısmının yeni hücrelere dönüşmesi sebebiyle atılması gereken çamur kütlesi minimuma indirilmektedir. Ayrıca anaerobik olarak arıtılan ve kütlesi minimuma indirilen bu atık çamurun gübre olarak kullanım olanağı bulunmaktadır

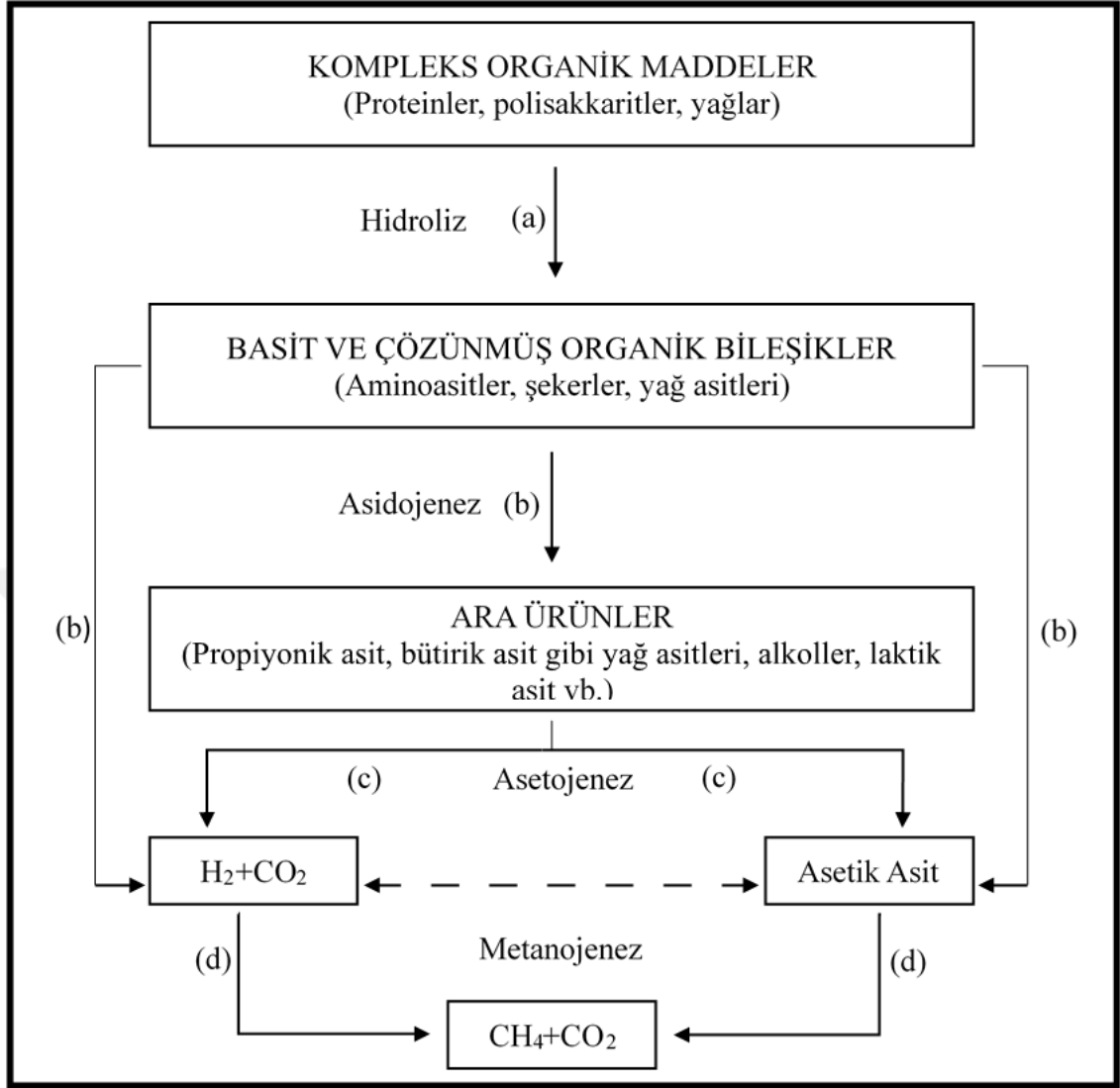
(Öztürk 1999). Bu sebeple, tarımsal alanlarda kimyasal gübreye olan ihtiyacı ciddi anlamda azaltmaktadır.

Aerobik çürütmede, oksijen kullanarak parçalama işlemi gerçekleştirilmektedir ve havalandırma işlemi sırasında oksijenin sağlanabilmesi için yüksek enerji ihtiyacı gerekmektedir (Koyuncu ve ark. 2013). Anaerobik arıtmada ise oksijen ihtiyacı olmaması sebebiyle düşük enerji ihtiyacı gerektirmesi, aerobik arıtmaya göre avantajlı olmaktadır. Ayrıca anaerobik arıtmada ısıtma için gereken enerjinin bir kısmının, metan gazı üretimi ile karşılanması elektrik masrafını azaltmaktadır. Anaerobik arıtma prosesinin daha küçük bir alana inşa edilebilmesi, alanı kısıtlı arıtma tesislerinde tercih edilebilmesine sebep olmaktadır.

Anaerobik arıtma işlemi sırasında optimum arıtım için daha yüksek sıcaklıklar gerektirmesi, koku ve bazı korozyif gazların üretimi ve reaktör içinde karbondioksit ve asit üretiminden kaynaklanan asiditeyi tamponlamak için yapılan harcamalar sistemin dezavantajlarındandır. Ayrıca anaerobik arıtmada, katı substrastlar (atık aktif çamur) ve yüksek konsantrasyonda askıda katı madde içeren atıksuların arıtılması sırasında, hidroliz aşamasının yavaş gerçekleşmesi ve hız sınırlayıcı aşama olması bir dezavantaj yaratmaktadır (Bougrier ve ark. 2006).

2.2.3. Anaerobik arıtım aşamaları

Şekil 2.1’de gösterildiği üzere çamurların anaerobik çürütme süreci dört aşamada gerçekleştirilmektedir. Bu dört aşama; hidroliz, asidojeniz, asetojeniz ve metanojeniz aşamalarıdır.



Şekil 2.1. Anaerobik arıtım aşamaları (Angenent ve ark. 2004)

Hidroliz aşaması (a) ile kompleks organik maddeler, basit ve çözünmüş organik bileşiklere dönüştürülmektedir (Angenent ve ark. 2004). Böylece protein, polisakkarit ya da yağlar gibi organik maddeler; aminoasitler, basit şekerler ya da yağ asitleri gibi daha basit maddelere dönüştürülmektedir. Asidojenez aşaması (b) ile çözünmüş organik bileşikler (aminoasitler, basit şekerler, yağ asitleri vb. maddeler); propiyonik, bütirik ve asetik asit gibi uçucu yağ asitleri, alkoller, laktik asit, karbondioksit, hidrojen gazı, amonyak ve hidrojen sülfür gibi bileşiklere dönüştürülmektedir. Asetojenez aşamasında (c), metan üretiminde görev alan bakteriler tarafından metabolize edilebilen asetik asit ile hidrojen gazı ve karbon dioksit üretimi gerçekleştirilmektedir (Angenent ve ark. 2004). Doğal olarak asidojenez aşamasının ürünleri, asetojenez aşamasında asetik asit,

hidrojen gazı ve karbon dioksit üretmek için ham madde olarak kullanılmaktadır. Metanojenez aşamasında ise (d), asetik asit ile hidrojen gazı ve karbondioksit; metan gazı, karbondioksit ve yeni hücrelere dönüştürülmektedir. Böylece atık aktif çamur nihai olarak giderilmiş olmaktadır (Angenent ve ark. 2004).

2.2.4. Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP)

Aerobik arıtmada parçalanabilen organik madde miktarını belirlemek için BOİ (biyokimyasal oksijen ihtiyacı) parametresi kullanılırken, anaerobik arıtmada BMP parametresi kullanılmaktadır. BMP testleri, bir substratın metan potansiyelini belirlemek için kullanılmaktadır. Bu testlerde, substrat ile bir aşı karıştırılarak, birkaç gün boyunca metan üretimi ölçülmektedir (Koch ve ark. 2020). Maksimum ve hızlı bozulmayı sağlayarak, kısa sürede sonuç alabilmek amacıyla test koşullarının optimum olması amaçlanmıştır (Koch ve ark. 2020). Bu sebeple, uygun bir aşı-substrat oranının seçilmesi gerekmektedir. Aşı genellikle çok çeşitli bir mikrobiyal topluluk sağlayan, aktif ve stabil bir çürütücüden alınmaktadır.

Aşı maddesinin sağladığı metan üretimini belirlemek amacıyla sadece aşı maddesinin bulunduğu şişelerdeki boşluklar ölçülmektedir. Substratın sağladığı metan üretimini belirlemek amacıyla; aşı ve substratın eklendiği şişelerdeki boşluklar ölçülmekte ve bu ölçülen değerden, sadece aşılama maddesinin bulunduğu şişedeki boşluk çıkarılmaktadır.

BMP, potansiyel olarak metana dönüştürülecek organik madde miktarının tahmini için bir ön değerlendirme olarak kullanılmaktadır. BMP testinde potansiyel metan verimi değerlendirmesinin; testte kullanılan substrat boyutuna, konsantrasyonuna, mikroorganizmaların tipi ve miktarına bağlı olarak değişebileceği bildirilmektedir (Yoon ve ark. 2018). Ancak organik atıklardan metan verimini ölçmek, teste tabi tutulan farklı örnekler arasındaki potansiyel metan verimini kısa bir sürede, güvenilir bir şekilde karşılaştırmak amacıyla başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Yoon ve ark. 2018).

2.3. Atık Aktif Çamur Dezentegrasyon Yöntemleri

Yüksek miktarda askıda katı madde içeren atıksuların veya katı substratların (atık aktif çamur) anaerobik arıtılması sırasında, hidroliz adımının yavaş gerçekleştiği ve hız sınırlayıcı aşama olduğu bilinmektedir (Bougrier ve ark. 2006). Hidroliz adımının yavaş gerçekleşmesi; büyük reaktör hacmi ve uzun bekleme süresi gerektirmektedir (Çırakoğlu ve ark. 2017). Bu sebeple, hidroliz aşamasını hızlandırmak ve buna bağlı olarak anaerobik arıtma performansını iyileştirmek için atık aktif çamura dezentegrasyon yöntemleri uygulanmaktadır (Bougrier ve ark. 2006).

Atık aktif çamura dezentegrasyon yöntemlerinin uygulanması ile ilk olarak flok yapısı ve hücre duvarları tahrip edilmektedir. Ardından atık çamur içerisinde tutulan su ve organik bileşikler sıvı faza serbest bırakılmaktadır. Böylece atık aktif çamur kısmen parçalanmış olmaktadır. Dezentegrasyon işleminin sonucunda çamurun bileşimi değişmekte, suyu tutan ve yüksek viskoziteye sebep olan hücre dışı polimerik maddelerin bozulması sağlanmaktadır (Pham ve ark. 2010). Atık aktif çamur dezentegrasyon yöntemleri; mekanik yöntemler (ultrasonik işlem, homojenleştirici karıştırıcılar, çarpışma plakası, bilyalı öğütücüler), fiziksel yöntemler (ısıl işlem, donma çözünme, mikrodalga ısınlama, elektrokinetik parçalama), kimyasal yöntemler (alkali ve asitli ön işlem, oksidasyon işlemleri) ve biyolojik yöntemler (enzim ve mikroorganizma ilaveli biyolojik hidroliz, sıcaklık aşamalı anaerobik arıtım) olarak sınıflandırılmaktadır.

2.3.1. Mekanik yöntemler

Mekanik dezentegrasyon yöntemleri; kavitasyonla beraber kesme kuvvetleri ile basınç değişiklikleri gibi kuvvetlere dayanan bir süreçtir (Skórkowski ve ark. 2018). Atık aktif çamurun mekanik dezentegrasyon yöntemleri ile etkili bir şekilde dezentegre edilmesi, mekanik işlemin tipine ve kullanılan cihazın ölçeğine bağlıdır. Ultrasonik işlem, homojenleştirici karıştırıcı, çarpışma plakası ve bilyalı öğütücü mekanik dezentegrasyon yöntemleri olarak kullanılmaktadır.

Ultrasonik işlem ve mikrobiyal hücrelerin etkileşimi, ilk olarak 1960'lı yıllarda araştırma konusu olmuştur (Hughes ve Nyborg 1962). Mikrobiyal hücrenin ultrasonik işleme kısa süreli maruz kalmasının ardından, hücre duvarının incelendiği ve

sitoplazmanın serbest hale geçtiği gözlemlenmiştir (Hughes ve Nyborg 1962). Ultrasonik işlem, frekansı 20 kHz'den (kilo hertz) daha yüksek olan döngüsel ses basıncıdır (Pilli ve ark. 2011). 20 kHz ile 100 kHz arasındaki ultrasonik işlem, hücrede kimyasal ve fiziksel değişikliklere sebep olmaktadır (Pilli ve ark. 2011). Atık aktif çamuru dezentegre etmek için ultrasonik işlem kullanılmasının temel amacı; bakteriyel hücre duvarlarını parçalamak, hücre içi maddelerin kullanılmasını kolaylaştırmak ve anaerobik arıtmada CH_4 ve CO_2 miktarını arttırmaktır. Anaerobik arıtmadan önce atık aktif çamurun ultrasonik işlem ile dezentegre edilmesiyle, ultrasonik dalgaların sebep olduğu mikro kabarcıklar (kavitasyon kabarcıkları) oluşmaktadır (Na ve ark. 2007). Mikro kabarcıklar birbirini izleyen döngülerde büyümekte, yüksek basınç ve sıcaklık oluştuğunda şiddetli bir patlama ile ardından çöküşe sebep olmaktadır (Pilli ve ark. 2011). Kabarcıkların oluştuğu, büyüdüğü ve şiddetli çöküşe uğradığı bu sürece kavitasyon denir (Pilli ve ark. 2011). Ultrasonik işlemde, frekans yoğunluğunun artması ve işlem süresinin uzaması, daha güçlü kavitasyon kuvvetleri yaratmaktadır (Şahinkaya ve Sevimli 2013). Dolayısıyla çamur topakları ve hücre duvarları parçalanır, çözünebilir organik madde konsantrasyonu artar ve parçacık boyutunda azalma meydana gelir (Şahinkaya ve Sevimli 2013). Çözünebilir organik madde konsantrasyonunun artması ile anaerobik arıtım işleminde çamur hidroliz oranı, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve metan üretim verimi artmaktadır (Şahinkaya ve Sevimli 2013). Ayrıca ultrasonik işlem, çamur dezentegrasyon verimini arttırmak için diğer ön arıtım yöntemleri ile birlikte kullanılabilir.

Mekanik dezentegrasyon yöntemi olarak kullanılan karıştırıcılarda, atık çamuru dezentegre etmek amacıyla tasarlanmış dönen bir kesme aleti kullanılmaktadır (Skórkowski ve ark. 2018). Çamur topaklarının parçalanması ve hücre zarlarının imhası için gerekli olan basınç, çevirme veya rotasyon enerjisi şeklinde sağlanmaktadır (Barjenbruch ve Kopplow 2003). Dezentegrasyon işlemi amacıyla kullanılan karıştırıcılarda önce çamur topaklarının oluşması sağlanır ve daha sonra kesici aletlerin dönüşü sırasında ortaya çıkan kesme kuvvetleri hücre parçalanmasına sebep olur (Barjenbruch ve Kopplow 2003). Böylece hücreler parçalanırken içerdiği maddeler herhangi bir kimyasal değişiklik olmadan serbest bırakılmaktadır. Bu işlemin sonucunda, atık aktif çamur içeriği sulu faz içerisinde serbest hale geçmektedir.

Karıştırıcıların kullanıldığı dezentegrasyon yönteminde daha yüksek verim elde etmek amacıyla, genellikle yüksek basınçlı homojenleştirici karıştırıcılar kullanılmaktadır (Barjenbruch ve Kopplow 2003). Ayrıca, dezentegrasyon işleminin verimliliği büyük ölçüde karıştırıcının ölçeğine bağlıdır ve enerji tüketimi göz önünde bulundurularak tercih edilmelidir (Skórkowski ve ark. 2018).

Hücre duvarını parçalayarak, atık aktif çamuru çözündürmek ve kullanılabilir substrat mevcudiyetini arttırmak için mekanik dezentegrasyon yöntemi olan çarpışma plakası kullanılabilmektedir (Nah ve ark. 2000). Bu yöntemde, çamur ilk olarak yüksek basınçlı bir pompa ile 30-50 bar'a kadar basınçlandırılmaktadır ve daha sonra çarpışma plakasına püskürtülmektedir (Carrère ve ark. 2010). Dolayısıyla çamur, hızlı bastırma işlemine maruz kalır ve plaka üzerine 30-100 m/s hızında püskürtülür (Carrère ve ark. 2010). Atık aktif çamurun çarpışma plakası ile mekanik ön işlemi yalnızca laboratuvar ortamında uygulanmıştır (Carrère ve ark. 2010). Yapılan bu çalışma sonucunda anaerobik arıtım performansının iyileştiği ve hidrolik bekleme süresinin azaldığı bildirilmiştir (Carrère ve ark. 2010).

Bilyalı öğütme işlemi, küçük çaplı bilyalar kullanılarak hücreler arası maddeleri serbest bırakmak ve mikrobiyal hücreleri parçalamak için etkili bir dezentegrasyon yöntemi olarak tanımlanmaktadır (Elliott ve Mahmood 2007). Öğütücünün kendi ekseninde etrafında dönme hareketi ile birlikte öğütücüye aktarılan çamur, bilyaların arasındaki boşlukları doldurarak çamur ile bir yatak meydana getirmektedir. İşlem sırasında çarpma ve aşınma kuvvetleri sayesinde öğütme işlemi gerçekleşmektedir. Öğütücü içerisinde kullanılan bilyalar genellikle dökme demir veya dökme çelikten üretilmektedir ve bilyalar tamamen hareketli ve birbirinden bağımsız şekildedir. Atık aktif çamurun bilyalı ıslak öğütme ile dezentegrasyonu umut verici bir seçenek olarak görülmektedir ve bu işlemin yüksek hızlı kesme işlemine göre daha iyi dezentegrasyon sonuçları gösterdiği bildirilmiştir (Wett ve ark. 2010). Bilyalı öğütme işlemi ile dezentegre edilen atık çamurun, uçucu katı madde miktarının yüksek oranda indirgenmesine rağmen biyogaz üretiminde daha az oranda bir artış sağladığı bildirilmiştir (Wett ve ark. 2010). Wett ve arkadaşları (2010), bilyalı öğütme işleminin spesifik parçalama mekanizmalarının daha yakından incelenmesi gerektiğini söylemişlerdir.

2.3.2. Fiziksel yöntemler

Atık aktif çamurun dezentegre edilmesinde kullanılan fiziksel dezentegrasyon yöntemleri, çamur sistemlerine basınç veya enerji verilerek katı maddelerin deforme olmasını ve hücre duvarının parçalanmasını sağlayan yöntemleri kapsamaktadır. Düşük veya yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi, mikrodalga ısıtma, elektrokinetik parçalanma, donma ve çözünme ile gerçekleştirilen parçalanma fiziksel dezentegrasyon yöntemleri olarak kabul edilmektedir (Skórkowski ve ark. 2018).

Isıtma işlemi, verimli bir hidrolize yol açarak çamurun dezentegre edilmesinde yüksek sıcaklık ve basıncın kullanıldığı dezentegrasyon yöntemidir (Phothilangka ve ark. 2008). Isıtma işlemi, atık aktif çamurun dezentegre edilmesi amacıyla 40 ila 180°C sıcaklık aralığında kullanılmaktadır (Neyens ve Baeyens 2003b). Ayrıca çamurun içeriğindeki karbonhidratlar ve yağlar daha kolay parçalanabilirken, proteinler hücre duvarı tarafından korunmakta ve daha zor parçalanmaktadır (Neyens ve Baeyens 2003b). 60 ila 180°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıtma işlemi, hücre duvarlarını tahrip etmekte ve proteinleri biyolojik bozunma için erişilebilir hale getirmektedir (Neyens ve Baeyens 2003b). Atık aktif çamurun 30 ila 60 dakika işlem süresinde 160-180°C sıcaklık değerlerinde ısıtma işlemi ile dezentegre edilmesinin optimum verim sağladığı bildirilmiştir (Bougrier ve ark. 2008). Isıtma işlemi, çamurun katı fraksiyonlarını çözmekte, parçalamakta ve patojenlerin yok edilmesine önemli ölçüde katkı sağlamaktadır (Phothilangka ve ark. 2008). Ayrıca çamur susuzlaştırma işleminde gözle görülür şekilde bir artış gerçekleşmektedir (Phothilangka ve ark. 2008). Dolayısıyla ısıtma işleminden sonra geriye kalan çamur miktarı belirgin bir şekilde azalmaktadır (Eskicioglu ve ark. 2006). Isıtma enerjisi genellikle ısı eşanjörleri ve buhar uygulamaları ile çamura aktarılmaktadır (Neyens ve Baeyens 2003b). Atık aktif çamurun anaerobik arıtımından önce uygulanan ısıtma işleminin, arıtma sürecini teşvik ettiği bildirilmiştir (Phothilangka ve ark. 2008). ÇKOİ konsantrasyonu sıcaklık ile beraber yükselme eğilimindedir ve biyogaz üretiminde ki artış hücrenin tamamen bozulmasıyla açıklanmıştır (Phothilangka ve ark. 2008). Atık aktif çamurun düşük sıcaklıklarda dezentegre edilmesini araştıran başka bir çalışmada, en yüksek sıcaklık olarak seçilen 95°C’de, KOİ ve protein çözünme derecesini arttırmıştır (Prorot ve ark. 2011). Bu durum, çamur floklarında bulunan organik maddelerin çözülebilir faza aktarıldığını açıkça göstermektedir. Beş

farklı atık aktif çamur üzerinde ısıtma işlem etkinliğinin araştırıldığı çalışmada, 200°C'den düşük sıcaklıklar için KOİ çözülmesinin doğrusal olarak arttığı ve tüm çamur örneklerinde aynı şekilde davrandığı bulunmuştur (Bougrier ve ark. 2008). 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklar için, çözünme sonuçlarının daha dağınık olduğu görülmüştür (Bougrier ve ark. 2008).

Mikroalg ışınlanması; kirlenmiş toprak ıslahı, atık işleme, aktif karbon rejenerasyonu gibi çevre mühendisliği alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Jones ve ark. 2002). Özellikle çok çeşitli atıkların arıtılmasında birçok potansiyel avantaja sahiptir (Jones ve ark. 2002). Mikroalg ışınlamanın; atık hacmi azaltma, hızlı ısıtma, yüksek sıcaklık, atıkları yerinde arıtma, sistem kontrolünün kolaylığı, enerji tasarrufu gibi birçok avantajı bulunmaktadır (Jones ve ark. 2002). Mikroalg ışınlanması sırasında, uygulanan maddenin içeriğindeki su, protein ve lipid gibi polar maddelerin varlığı önemlidir (Pino-Jelcic ve ark. 2006). Mikroalg elektrik alanı boyunca polar maddeler dönmeye başlamakta ve bu moleküler hareket bir sürtünme kuvveti yaratmaktadır (Jones ve ark. 2002). Bu nedenle enerji, sistemde ısı olarak yayılmaktadır (Jones ve ark. 2002). Mikroalg ışınlanması iyonların hızlanmasına, moleküllerle çarpışmasına neden olmakta ve bu durum sonucunda mikroorganizma yapısında değişikliğe yol açmaktadır (Banik ve ark. 2003). Bu nedenle, mikroalg ışınlamanın çamur partiküllerini parçalamak için etkili bir yöntem olabileceği söylenmiştir (Park ve ark. 2004). Anaerobik arıtım verimini arttırmak için dezentegrasyon yöntemi olarak mikroalg ışınlamanın kullanımı yeni bir teknolojidir. Mikroalg ışınlamanın, geleneksel ısıtmaya göre istenilen sıcaklığa daha çabuk ulaşması ve işlemin daha az enerji tüketmesi, geleneksel ısıtma yerine tercih edilebilmesine sebep olmaktadır (Park ve ark. 2004, Pino-Jelcic ve ark. 2006, Eskicioglu ve ark. 2007a). Yapılan bir çalışmaya göre aynı sıcaklıklarda mikroalg ışınlamanın geleneksel ısıtmaya kıyasla daha fazla KOİ çözünürlüğüne ve biyogaz üretimine yol açtığı bulunmuştur (Pino-Jelcic ve ark. 2006). Ayrıca mikroalg ışınlama ile dezentegre edilmiş atık çamur, geleneksel ısıtma uygulanmış çamura kıyasla susuzlaştırma veriminde artışa sebep olmuştur (Pino-Jelcic ve ark. 2006). Atık aktif çamur susuzlaştırma verimini arttırmak için mikroalg ve geleneksel ısıtma sisteminin kullanıldığı bir başka çalışmada, 50-96°C aralığındaki ön işlemin benzer çözünmelere sebep olduğu belirtilmiştir (Eskicioglu ve ark. 2007b).

Dolayısıyla mikrodalga ısıtma kullanan sistemin, geleneksel sisteme göre herhangi bir etkisinin olmadığı söylenmiştir (Eskicioglu ve ark. 2007b). Ancak BMP testleri ile mikrodalga ısıtma sisteminin anaerobik biyobozunurluk üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Eskicioglu ve ark. 2007b). Literatürde mevcut bulunan bir başka çalışmada, hem mikrodalga ısıtma hem de geleneksel ısıtmanın aktif çamur flok yapısını bozduğu ve hücre içi polimerik maddeleri çamur floklarından sıvı faza bıraktığı vurgulanmıştır (Eskicioglu ve ark. 2006). Çalışmada ÇKOİ'nin toplam KOİ'ye oranı; kontrol için 0.06, mikrodalga ısıtma için 0.15 ve geleneksel ısıtma için 0.27 olarak hesaplanmıştır (Eskicioglu ve ark. 2006). Dolayısıyla geleneksel ısıtma ile ÇKOİ'nin daha yüksek seviyelere ulaşması, daha iyi bir bozunma sağladığı göstermektedir. Görüldüğü üzere geleneksel ısıtma ve mikrodalga ısıtma yoluyla ısıtma yöntemlerinin karşılaştırılması yapılmış, ancak yapılan bu çalışmalar farklı sonuçlar ortaya koymuştur.

Çamur susuzlaştırma özelliklerini önemli ölçüde arttıran donma-çözünme işlemi, çamur stabilizasyonu için kullanılabilir. Susuzlaştırma işlemi sonucunda; çamuru arıtma işlemleri kolaylaşır, arıtma maliyetleri azalır ve daha düşük bir çamur hacmi oluşur. Çamur tipine bağlı olarak toplam katı konsantrasyonu %1 ila 5 arasında değişmektedir (Metcalf ve Eddy 2003). Çamur içeriğinde ki toplam suyun %70-75'ini serbest su oluşturmaktadır (Diak 2015). Serbest su; bağlanmaz, emilmez, çamur topaklarını çevreler ve parçacıklar arasındaki kuvvetlerden etkilenmeden serbestçe hareket eder (Diak 2015). Geçiş suyu ise çamur floku içinde hapsolmakta veya çamur partiküllerine tutunmaktadır (Diak 2015). İnterstisyel su olarak adlandırılan geçiş suyu, çamur floku parçalandığında giderilebilmektedir (Yin ve ark. 2004). Donma-çözünme işlemi flok yapısını kompakt bir forma dönüştürmekte ve çamur topağına bağlı su içeriğini azaltmaktadır (Erden ve Filibeli 2018). Bu işlem, buz kristallerinin sadece su moleküllerini içererek büyümesi prensibi üzerine çalışmaktadır (Örmeci ve Aarne Vesilind 2001). Serbest suyun tamamı donduğunda, geçiş suyu difüzyon yoluyla çamur floklarından çekilmekte ve buz kristaline dahil olmaktadır (Vesilind ve Martel 1990). Geçiş suyunun çıkarılması, yüksek oranda hidratlanmış çamur flokları içeren biyolojik çamurların susuzlaştırılması üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Erdincler ve Vesilind 2003). Çözünme sırasında eriyen su serbestçe süzülmemekte ve geriye suyu alınmış bir çamur keki bırakmaktadır (Diak 2015). Aynı zamanda donma işlemi sırasında oluşan

keskin buz kristalleri, hücre zarına zarar vermekte veya hücre zarlarını parçalamaktadır (Diak 2015). Bu durum hücre içi maddelerin serbest kalmasına ve anaerobik arıtım veriminin artmasına sebep olmaktadır.

Elektrokinetik dezentegrasyon esas olarak atık çamurun arıtılmasında kullanılmaktadır. Bu fiziksel dezentegrasyon yöntemi, biyolojik çamur ile hücre dışı polimerik maddeleri, dahili elektrotlar tarafından üretilen güçlü bir elektrik alanına maruz bırakmaktadır (Ondrey 2010). Elektriksel bir alanın uygulanmasıyla hücre dışı polimerik maddeler üzerinde negatif yüklü moleküller tarafından oluşturulan floklar ve agregalar parçalanmaktadır (Harris ve McCabe 2015). Hücre zarının yükü değiştirilerek, hücrelerin yapısı bozulmaktadır (Harris ve McCabe 2015). Elektrokinetik dezentegrasyon, hücre dışı polimerik maddeleri parçalayan ve çamuru stabilize eden bir ön işlem olarak tercih edilmektedir. Elektrokinetik dezentegrasyon teknolojisinin ilk uygulaması, 2009 yılı içerisinde Almanya'da bir atıksu arıtma tesisinde gerçekleştirilmiştir (Ondrey 2010). Yapılan bu uygulama sonucunda metan gazı üretimi %20 artmış ve çamur miktarı %10 oranında bir azalma göstermiştir (Ondrey 2010). Çalışma sonucunda atık aktif çamurun elektrokinetik yöntem ile dezentegre edilmesi, arıtma tesisi işletme ve bertaraf maliyetlerini önemli ölçüde azaltmıştır.

2.3.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik dezentegrasyon yöntemleri, enzim ve mikroorganizma aktivitesine dayanan bir parçalama tekniğidir. Bu dezentegrasyon yöntemi kapsamında, enzimler ve mikroorganizmalar reaktör içerisinde kendiliğinden üretilbilir veya reaktöre dışarıdan ilave edilerek atık aktif çamurun dezentegre edilmesi sağlanabilir. Ayrıca enzimler ve mikroorganizmalar için optimum koşullar oluşturularak daha iyi bir dezentegrasyon verimi sağlanabilmektedir. Enzim ve mikroorganizma ilaveli biyolojik hidroliz, sıcaklık aşamalı anaerobik arıtım biyolojik parçalama yöntemleri olarak kullanılmaktadır.

Çamur içerisinde bulunan makro moleküllerin hidroliz oranını arttırmak ve böylece anaerobik arıtım sürecini iyileştirmek için enzimlerin kullanılması uzun yıllardır araştırılmaktadır. Piyasada bulunan Trizyme; içerisinde selülaz, α -amilaz ve proteaz enzimlerinin yer aldığı bir karışımdır ve çamur hidroliz oranını arttırmaktadır. Bu enzim karışımının kullanıldığı bir çalışmada, H_2 üretimi azalmış ve metan üretimi artmıştır

(Sonakya ve ark. 2001). Bir diğerk çalışmada atık çamur, proteinaz ve lizozim enzimleri ile ön işleme tabi tutulmuştur (Nagle ve ark. 1992). Atık çamura proteinaz enzimi ile ön işlem uygulanmasının, ÇKOİ salınımını önemli derecede arttırdığı bulunmuştur (Nagle ve ark. 1992). Bu çalışmada, enzim ilavesinin yüksek veya düşük seviyelerde kullanımı arasında önemli bir fark görülmemiştir (Nagle ve ark. 1992). Anaerobik reaktör içerisine lipaz ve selülaaz enzimlerinin doğrudan eklenmesi ile gerçekteştirilen ön işlem çalışmasında, lipaz ve selülaaz enzimlerinin biyogaz üretimini arttırdığı belirtilmiştir (Higgins ve Swartzbaugh 1986).

Anaerobik arıtım sürecininin iyileştirilmesi amacıyla farklı mikroorganizmalar kullanılarak H₂ ve metan üretimi arttırılabilir. Bir çalışmada *Bacillus subtilis*, *B. licheniformis* ve *Aspergillus niger* gibi hidrojen üretici bakteriler kullanıldığında, H₂ üretiminin arttığı ve sisteme metanojenlerin ilave edilmesiyle metan üretiminde bir artış gerçekteştiğı saptanmıştır (Sonakya ve ark. 2001). Metan üretimi için sığır gübresinin 37-40°C sıcaklık değerleri arasında 16 ila 20 gün inkübe edilip sisteme ilave edilmesiyle, reaktör içerisinde metanojen bakterilerin artışı gerçekteştirilmiştir (Sonakya ve ark. 2001).

Anaerobik arıtma reaktöründen önce, farklı bir sıcaklıktaki ön işlem ünitesinin kullanılmasıyla oluşturulan sıcaklık aşamalı anaerobik arıtım, etkili bir dezentegrasyon yöntemi olarak tercih edilmektedir (Zhen ve ark. 2017). Örneğin; mezofilik anaerobik arıtımından önce sisteme termofilik bir ön işlem ünitesi ilave edildiğinde, sıcaklık aşamalı anaerobik arıtım sistemi oluşturulmaktadır. Bu iki aşamalı anaerobik arıtımda, ön işlem olarak tercih edilen termofilik çürütücü, yüksek sıcaklık değerlerinde çamurun hidroliz oranını arttırır ve asidojenenez aşamasını hızlandırır (Zhen ve ark. 2017). Sonraki mezofilik çürütücüde ise metan üretimini gerçekteştiren mikroorganizmalar için daha uygun çevresel şartlar sağlanmakta ve sistemin kontrolü kolaylaşmaktadır (Zhen ve ark. 2017). Böylece çamur hidroliz oranı artarken, daha yüksek metan üretimi gerçekteşmektedir (Zhen ve ark. 2017). Bu sebeple tek aşamalı anaerobik arıtıma göre iki aşamalı anaerobik arıtım avantaj sağlamaktadır. İki aşamalı anaerobik arıtımın avantajları;

- Reaktörler içerisinde asidojenik ve metanojenik bakterilerin uygun yoğunluklarda bulunması sağlanmaktadır. Ayrıca iki farklı bakteri grubunun besin gereksinimleri, fizyolojisi, pH ve büyümesi için optimal çalışma koşulları uygulanarak, asitleşme ve metanojenez oranlarının en üst düzeye çıkarılması sağlanmaktadır (Demirel ve Yenigün 2002).
- Asidojenez ve metanojenez aşamalarının fiziksel olarak ayrılması ile daha iyi bir proses kontrolü sağlanmakta ve böylece anaerobik arıtım sisteminin stabilitesi artmaktadır (Demirel ve Yenigün 2002).
- İki aşamalı sistemin yükleme şokundan sonra ilk performansına geri dönmesi için gereken sürenin, tek fazlı sistemler için gereken sürenin sadece yarısı olduğu belirlenmiştir (Cohen ve ark. 1982). Ayrıca metanojenez reaktörünün olası aşırı yüklenmesi erken tespit edilebilir ve mevcut metanojenik aktivitenin optimum şekilde çalıştırılması için ilk reaktörde asitleştirilmiş atıkların arıtımı yapılabilir.
- İlk reaktör bir tampon sistemi olarak işlev görmekte ve metanojenler için sabit bir substrat sağlamaktadır. Metanojenik bakterilere tehlikeli veya toksik (örneğin oksijen, sülfat, formaldehit) olan bileşiklerin ortadan kaldırılmasına yardımcı olabilmektedir. (Lettinga ve ark. 1983).
- İki aşamalı sistemin, daha yüksek bir metan içeriğine sahip biyogaz üretimine ve daha yüksek bir kalori değerine yol açtığı bilinmektedir.

2.3.4. Kimyasal yöntemler

Son yıllarda atık aktif çamuru dezentegre etmek amacıyla kimyasal maddelerin ilave edildiği çalışmalar hızla artmıştır. Çamurun kimyasal yöntemler ile dezentegrasyon işlemi için asit, alkali ya da farklı oksidanlar kullanılmaktadır. Ozon kimyasalı, fenton reaktifi, hidrojen peroksit ve potasyum permanganat üzerinde sıklıkla çalışılan oksidanlar olarak dikkat çekmektedir. Yaygın kullanılan bu oksidanların; atık aktif çamur özellikleri, anaerobik arıtma performansı ve biyogaz eldesi üzerinde ki etkilerini detaylı olarak irdeleyen çok sayıda araştırma yapılmıştır (Anipsitakis ve Dionysiou 2003, Neyens ve Baeyens 2003a, Bougrier ve ark. 2006, Şahinkaya ve Sevimli 2013, Şahinkaya ve ark. 2015, Heng ve ark. 2018).

Persülfat kimyasalı ise atıksu arıtımı, toprak ve yeraltı suyu ıslahı gibi çevresel uygulamalarda kullanılan yeni kimyasal oksidanlar olarak literatüre dahil olmuştur (Lee ve ark. 2016). Dezentegrasyon yönteminde oksitleyici madde olarak persülfatların (peroksidisülfat ve peroksimonosülfat) kullanılmasına yönelik az sayıda çalışmanın bulunduğu dikkati çekmektedir (Zhen ve ark. 2012a, Zhen ve ark. 2012b, Ren ve ark. 2015, Kim ve ark. 2016, Lee ve ark. 2016, Waclawek ve ark. 2016a, Waclawekve ark. 2016b, Erkan 2019).

a) Asidik veya alkali ilavesiyle gerçekleştirilen ön işlem

Anaerobik arıtım işleminden önce çamura asit veya alkali ilave edilerek, arıtım veriminin iyileştirilmesi yaygın şekilde araştırılmıştır. Asidik veya alkali ön işlem, birçok avantajı ile birlikte çamurun çözünürlüğünü kolaylaştırdığı için tercih edilebilmektedir. Asit veya alkali kimyasalların basit bir şekilde sisteme dahil edilmesi, kullanım kolaylığı, düşük maliyetli olması ve metan verimini artırması gibi avantajları bulunmaktadır (Zhen ve ark. 2017).

Asidik ön işlemi için hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H₂SO₄), fosforik asit (H₃PO₄), nitrik asit (HNO₃) ve asetik asit (CH₃COOH) en çok tercih edilen kimyasallardır (Zhen ve ark. 2017). Alkali ön işlemi için sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂), magnezyum hidroksit (Mg(OH)₂), kalsiyum oksit (CaO) ve amonyak (NH₃) gibi farklı kimyasallar, çözelti halinde sisteme dahil edilebilmektedir. Yapılan araştırmalarda alkali hidroliz yöntemlerinin, asidik hidroliz yöntemlerine göre daha etkili sonuçlar ortaya koyduğu tespit edilmiştir (Çırakoğlu ve ark. 2017). Asit ya da alkali ilavesi, yüksek sıcaklık gerekliliğini ortadan kaldırır, ortam veya orta sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir (Zhen ve ark. 2017).

Asit ile yapılan ön işlemlerde sülfürik asit yaygın olarak araştırılan bir kimyasaldır (Tulun 2018). Asidik ön işlem sırasında reaktör içerisinde düşük pH değerlerinin oluşması, yüksek toksisite ve korozyona sebep olmaktadır (Zhen ve ark. 2017). Dolayısıyla, reaktör inşasında özel malzemelerin (özel metalik olmayan malzeme veya alaşımlar) kullanımı gerekmektedir (Tulun 2018, Zhen ve ark. 2017). Ayrıca maliyet sebebiyle, arıtım işleminden sonra asidin geri kazanımı sağlanmalıdır (Tulun 2018).

Alkali ön işlemleri, çamurun çözünmesi amacıyla kullanılan en etkili yöntemlerden biri olarak tercih edilmektedir (Tulun 2018). Alkali ilavesi ile gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında sodyum hidroksit kullanımı, organik madde hidrolizi ve anaerobik arıtım sürecini iyileştirmesi açısından en etkili yöntem olarak kabul edilmektedir (Guangyin ve Youcai 2017). Alkali ön işlemleri, kolay uygulanabilir olması ve düşük maliyet ile yüksek verim sağlayabilmesi sebebiyle arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Pang ve ark. 2008).

b) Ozon oksidasyonu

Ozon kimyasalı, güçlü oksidatif özellikleri sebebiyle su ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır (Bougrier ve ark. 2006). Ayrıca bu kimyasal, çamur arıtımı için yaygın olarak incelenmiş ve çamurun kısmen çözünmesini sağladığı için atıksu arıtma tesislerinde tercih edilen kimyasallardan biri olmuştur. Ozon kimyasalının dozu arttıkça, çamurun çözünme verimi de artmaktadır (Carrère ve ark. 2010). Çok yüksek dozlarda kullanıldığında, çözünmüş bileşenlerin oksidasyonuna sebep olmaktadır (Carrère ve ark. 2010). Bu sebeple, anaerobik arıtım verimini arttırmak için literatürde çeşitli çalışmalar yapılmış ve optimum ozon dozları; 0,1 g O₃/g KOİ (Weemaes ve ark. 2000), 0,2 g O₃ / g TSS (Yeom ve ark. 2002), 0,15 g O₃ / g TS (Bougrier ve ark. 2007) olarak belirtilmiştir.

Atık aktif çamurun ozon kimyasalı ile dezentegre edilmesi, çamurun çözünürlüğünü arttırırken, çamurun çökebilirlik ve viskozite özelliklerini de değiştirmektedir (Bougrier ve ark. 2006). Aynı zamanda, dezentegre edilmeyen çamura göre daha yüksek biyogaz veriminin elde edilmesini sağlamaktadır (Bougrier ve ark. 2006). Ancak, ozon kimyasalının üretildiği yerde kısa süre içinde kullanılması gerekmektedir (Sahinkaya 2018). Ayrıca, ozon üretim jeneratörünün ilk yatırım maliyetinin yüksek olması, kalifiye eleman gereksinimi, üretiminin elektrik sarfiyatına bağlı olması ve işletme maliyetini arttırması kullanımını kısıtlamaktadır (Sahinkaya 2018).

c) Hidrojen peroksit oksidasyonu

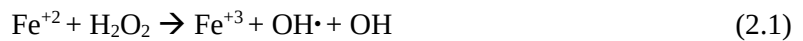
Hidrojen peroksit (H₂O₂) güçlü bir oksidan maddedir ve çeşitli organik ve inorganik kirlenmelerin arıtımında kullanımı yaygın olarak araştırılmıştır (Neyens ve Baeyens 2003b). Yüksek oksidasyon potansiyeli sebebiyle atık aktif çamurun parçalanmasında

sık kullanılan oksidanlardan biridir (Erkan 2019). Hidrojen peroksit tek başına kullanıldığında bazı kirletici maddelerin yüksek konsantrasyonları için etkili olmamaktadır (Neyens ve Baeyens 2003b). Özellikle klorlu aromatik bileşiklerin ve siyanür gibi inorganik bileşiklerin yüksek konsantrasyonları için etkili değildir (Neyens ve Baeyens 2003b).

Hidrojen peroksit, geçiş metali tuzları (örneğin demir tuzları), ozon veya ultraviyole (UV) ışığı ile aktive edilebilmektedir (Neyens ve Baeyens 2003b). Hidrojen peroksidin aktive edilmesi ile hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$) üretilmektedir (Erkan 2019). Hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$), atık aktif çamur floklarının ve mikroorganizmaların parçalanmasına, hücre zarlarının tahrip edilmesine yol açmaktadır (Erkan 2019). Hidrojen peroksit ile oksidasyon işlemi sırasında, hücre dışı polimerik maddeler ve bazı inatçı organik bileşikler; çözünmüş organiklere, karbondioksit ve suya dönüştürülmektedir (Erkan 2019). Böylece atık aktif çamur parçalanırken, içerdiği su oranı azaltılmaktadır (Erkan 2019).

d) Fenton oksidasyonu

Hidrojen peroksit kimyasalının, demir (II) tuzları ile aktivasyonunu kullanan oksidasyon işlemleri fenton reaksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Bu oksidasyon işlemi sırasında tehlikeli kirleticiler başarılı bir şekilde tahrip edilmektedir (Neyens ve Baeyens 2003b). Fenton reaksiyonu; oksidan ayrışmasına ve kirleticileri tahrip eden yüksek oranda reaktif hidroksil radikallerinin ($\text{OH}\cdot$) oluşmasına neden olmaktadır (Neyens ve ark. 2004). Denklem 2.1'de hidrojen peroksit kimyasalı ile demir (II) tuzlarından hidroksil radikali oluşturma reaksiyonu gösterilmiştir.



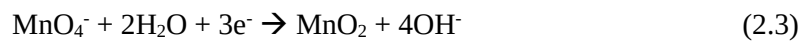
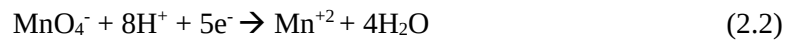
Fenton oksidasyonu; atık aktif çamurun susuzlaştırılabilirliğini ve çökebilirliğini iyileştirmekte, anaerobik arıtım için biyoyararlanımı arttırmakta ve çamurdaki refakter kimyasalları ve patojenleri ortadan kaldırmaktadır (Kim ve ark. 2016). Fenton ve fenton benzeri işlemler, farklı atık aktif çamurların susuzlaştırılması için sıkça kullanılmaktadır (Zhen 2012a). Fenton oksidasyonu, sadece hidrojen peroksit kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyon işlemine göre atık aktif çamurun dezentegrasyon verimini arttırmaktadır. Ancak fenton uygulaması; H_2O_2 instabilitesi, yüksek asidik ortam

gerektirmesi (pH 2-4), demir (II) ve hidrojen peroksit gibi iki farklı kimyasal madde ile reaksiyon işleminin gerçekleştirilmesi, dezentegrasyon işleminden sonra pH değerinin tekrar nötral seviyelere ayarlanması gerekmektedir (Liu ve ark. 2018, Sahinkaya 2018). Fenton oksidasyonunun aşamalı olarak gerçekleştirilmesi sebebiyle, birkaç farklı bölmeden oluşan reaktöre ihtiyaç duyulmaktadır (Sahinkaya 2018). Ayrıca, işlemin gerektirdiği kimyasalların depolanması için depolama tankları bulunmalı ve bu yöntem kalifiye eleman gerektirmektedir (Sahinkaya 2018). Bu dezavantajların bulunması, fenton oksidasyonunun kullanımını kısıtlamaktadır (Liu ve ark. 2018, Sahinkaya 2018).

e) Potasyum permanganat oksidasyonu

Potasyum permanganat (KMnO₄) kimyasalı güçlü oksitleyiciler arasındadır ve su dezenfeksiyonu, toksik madde oksidasyonu, alg büyümesini engelleme ve atık aktif çamurun dezentegre edilmesi için kullanılabilir (Wu ve ark. 2014). Ayrıca laboratuvarlarda ve endüstride gerçekleştirilen birçok kimyasal reaksiyonda oksitleyici ajan olarak kullanılmaktadır (Demir 2016). Çamurun dezentegre edilmesinde potasyum permanganatın kullanılması; güvenli, toksik olmayan ve uygun şekilde ilave edildiğinde ozonlama ve klorlama işlemlerine göre daha fazla avantaj sağlamaktadır (Demir 2016). Ayrıca potasyum permanganat geniş bir pH değeri aralığında kullanılabilir (Zhang ve ark. 2018).

Aşağıda ki Denklem 2.2 asidik pH ve Denklem 2.3 alkali pH değerlerinde gerçekleşen potasyum permanganat reaksiyonlarını göstermektedir (Zhang ve ark. 2018).



Son yıllarda potasyum permanganat oksidasyonu ile atık aktif çamurun dezentegre edilmesi yaygın bir araştırma konusu haline gelmiştir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, potasyum permanganatın atık aktif çamur içerisinde ki hücre dışı polimerik maddeleri oksitlediği, çamurun arıtma verimini iyileştirdiği ve dezentegrasyon verimini arttırdığı bildirilmiştir (Gürtekin ve Şekerdağ 2010, Wu ve ark. 2014, Demir 2016, Sahinkaya 2018, Zhang ve ark. 2018). Çamur partikül boyutunda küçük bir azalma sağlarken, çamur miktarında önemli derecede düşüş gözlemlenmiştir (Gürtekin ve Şekerdağ 2010, Wu ve ark. 2014, Sahinkaya 2018).

f) Persülfat oksidasyonu

Sülfat radikallerinin kaynağı olarak bilinen persülfatlar, atık aktif çamurun dezentegre edilmesi amacıyla kullanılabilir. Persülfat oksidasyonu ile atık aktif çamurun dezentegre edilmesinde, ilk olarak çamur flokları parçalanmakta ve mikrobiyal hücreler bozulmaktadır (Liu ve ark. 2018). Daha sonra, hücre içi ve hücre dışı bileşiklerin floklardan çamurun sıvı fazına salınması gerçekleşmektedir (Wacławek ve ark. 2016). Son olarak, çamurun sıvı fazına geçen maddelerin mineralizasyonu ve oksidasyonu sağlanmaktadır (Liu ve ark. 2018). Dolayısıyla çamurun sıvı fazında, ÇKOİ ve protein konsantrasyonu artmaktadır (Wacławek ve ark. 2016b). Bu iki parametrenin dışında, karbonhidrat konsantrasyonu çamurun dezentegrasyon verimi için yaygın olarak kullanılan parametrelerden biridir (Niu ve ark. 2016, Liu ve ark. 2018). Ayrıca dezentegrasyon verimi; bulanıklık parametresi, çözünmüş toplam kjeldahl azotu (ÇTKN), çözünmüş toplam fosfor (ÇTP) analizleri ile değerlendirilebilmektedir. Bu çalışmada, farklı aktivasyon yöntemleri kullanılarak PMS oksidasyonu ile atık aktif çamur dezentegre edilmiştir. Dezentegrasyon verimi; ÇKOİ, protein ve karbonhidrat konsantrasyonları üzerinden değerlendirilmiştir. Başlık 2.4. içerisinde çalışma kapsamında kullanılan yöntemle ilişkin çalışmalar daha detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

2.4. Persülfat Oksidasyonu ile Atık Aktif Çamurun Dezentegrasyonu

2.4.1. Persülfatların genel özellikleri ve kullanım alanları

Persülfatlar, güçlü oksitleyici özelliklere sahip inorganik katı maddelerdir. En yaygın persülfat bileşikler amonyum persülfat, potasyum persülfat ve sodyum persülfattır. Sodyum persülfat; amonyum persülfat ve potasyum persülfata göre daha yaygın kullanılmaktadır. Bu persülfat bileşikler, 100°C veya daha yüksek bir sıcaklığa ısıtıldığında erimeden önce ayrışmaktadır (Siegrist ve ark. 2011). Persülfatlar; oda sıcaklığında, nötr pH değerlerinde ve sulu çözelti içerisinde oldukça kararlı bir yapıdadır. Persülfat iyonu yavaş yavaş hidrolize olurken, azalan pH değerleri ile reaksiyon hızı artmaktadır (Siegrist ve ark. 2011).

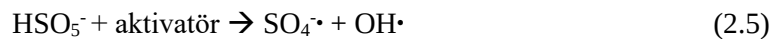
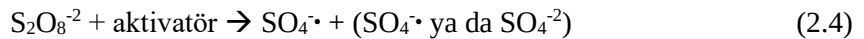
Persülfatlar, birçok farklı endüstride tercih edilmektedir. Sülfat radikali ($SO_4\cdot$) oluşumu, persülfatların birçok endüstride kullanılmasına izin vermektedir (Wacławek ve ark. 2016b). Özellikle üretilen persülfatın yaklaşık %60'ı polimerizasyon reaksiyonlarında

başlatıcı olarak kullanılmaktadır (Reisner 2016). Otomobil ve kamyon lastikleri için sentetik kauçuk üretiminde, boyalarda, kaplama gibi alanlarda, baskılı devre kartı üretiminde, kozmetik ve ilaç endüstrisi gibi çok farklı alanlarda persülfat kimyasalı kullanılmaktadır.

Son zamanlarda persülfatlar; atıksu arıtımı, toprak ve yeraltı sularının iyileştirilmesi, çamur dezentegrasyonu gibi çevresel uygulamalarda kullanılan yeni kimyasal oksidanlar olarak dikkat çekmektedir (Lee ve ark. 2016). PMS ve PDS zor parçalanmış organik kirleticilerin ayrıştırılması için kullanılan sülfat radikali ($SO_4^\bullet$) oluşumuna sebep olmaktadır (Rastogi ve ark. 2009). PMS ve PDS güçlü oksitleyicilerdir, ancak çoğu kirletici ile doğrudan reaksiyonları yavaş gerçekleşmektedir (Rastogi ve ark. 2009). PMS ve PDS aktif hale getirildikten sonra yüksek oranda reaktif olan sülfat radikalinin ($SO_4^\bullet$), hidroksil radikale (1,8-2,7 V) kıyasla daha yüksek oksidasyon potansiyeline (2,5-3,1 V) sahip olduğu bilinmektedir (Rastogi ve ark. 2009, Erkan 2019). PMS ve PDS, hidrojen peroksit göre daha uzun ömürlü ve daha güçlü dezentegrasyona sebep olduğu için tercih edilebilmektedir (Erkan 2019). Ayrıca, daha geniş bir pH aralığında uygulanabilir olması, hidroksil radikale göre avantaj sağlamaktadır (Rastogi ve ark. 2009).

2.4.2. PMS ve PDS'nin aktivasyon yöntemleri

Persülfat kimyasallarının, çoğu kirletici ile doğrudan reaksiyonları yavaş gerçekleşmektedir (Rastogi ve ark. 2009). Bu persülfat kimyasalı, $SO_4^\bullet$ oluşturmak için aktif hale getirilmekte ve reaksiyon hızı artmaktadır. Persülfatlar; ultraviyole (UV) ışığı, geçiş metalleri, ısı yöntemi, alkali ilavesi ve ultrasonik yöntem ile aktif hale getirilebilmektedir (Wacławek ve ark. 2016a). Aşağıdaki denklemlerde genel anlamıyla peroksidisülfat ($S_2O_8^{2-}$) ve peroksimonosülfattan (HSO_5^-) sülfat radikali oluşum reaksiyonları gösterilmektedir (Wacławek ve ark. 2016a).



a) UV ışığı ile aktivasyon yöntemi

Persülfatlar, sülfat radikalini oluşturmak için UV ışığı ile aktive edilebilmektedir. Persülfatların, UV ışığı ile sülfat radikali oluşturma denklemleri aşağıda gösterilmiştir (Matzek ve Carter 2016, Rodríguez-Chueca ve ark. 2017).

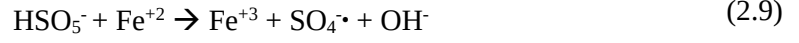


UV ışığı ile persülfatın aktive edilmesi işlemi, ısı ile aktive edilen persülfat işlemine benzer şekilde gerçekleşmektedir. Bu aktivasyon yönteminin asidik, bazik veya nötr koşullarda verimi kanıtlanmıştır (Matzek ve Carter 2016). Persülfatın, UV ışığı ile aktive edilmesi işleminde dalga boyu önemli bir rol oynamaktadır. Bu aktivasyon yönteminde 254 nm dalga boyu yaygın olarak kullanılmaktadır, çünkü 254 nm dalga boyu diğer dalga boylarına kıyasla reaksiyon süresinin azalmasına sebep olmaktadır (Matzek ve Carter 2016). Persülfatın 254 nm dalga boyundaki UV ışığı altında adikal kuantum verimi, hidrojen peroksit göre daha yüksek bulunmuştur (Chen ve ark. 2019). Bu anlamda UV ışığı ile aktif hale getirilen persülfat, hidroksil bazlı oksidasyon işlemlerine göre daha fazla dikkat çekmektedir. Ancak UV ışığının kullanıldığı ön işlemde en önemli sorunlardan biri, UV lambası elektrik enerji maliyetinin yüksek seviyede olmasıdır (Çokay ve Şengül 2006).

b) Geçiş metalleri ile aktivasyon yöntemi

Geçiş metalleri kullanılarak aktif hale getirilen persülfat ile atık aktif çamurun dezentegre edilmesi, 2012 yılında araştırılmaya başlanmıştır (Zhen ve ark. 2019). Dolayısıyla yeni bir çalışma alanı olarak kabul edilirken, genellikle fenton oksidasyonuna benzer bir şekilde Fe (II) geçiş metali aktivasyonu üzerinde çalışmalar mevcuttur. Fe(II); yüksek seviyede etkinleştirme verimliliği, nispeten diğer geçiş metallerine kıyasla toksik olmama, ucuz ve çevre dostu olması gibi özellikleri sebebiyle en yaygın kullanılan geçiş metali olarak kabul edilmekte ve kullanılmaktadır (Liu ve ark. 2018). Persülfatların geçiş metali ile aktive edilerek serbest radikal üretimi, aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir (Zhen ve Lu ve Zhao ve ark. 2012).

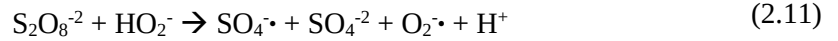
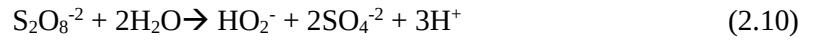




c) Alkali ilavesi ile aktivasyon yöntemi

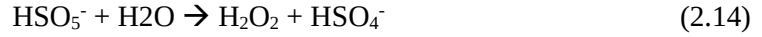
Alkali ilavesi ile aktive edilen persülfat, en yaygın araştırılan dezentegrasyon yöntemlerinden biridir. pH değerini yükseltmek için genellikle sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH) ilave edilmektedir (Matzek ve Carter 2016, Liu ve ark. 2018).

PDS kimyasalı, ilk önce alkali ile hidrolize edilmekte ve hidroperoksit (HO_2^-) ara maddesi üretilmektedir (Liu ve ark. 2018). Daha sonra hidroperoksit ara maddesi, PDS ile reaksiyona girerek sülfat ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) ve süperoksit radikali ($\text{O}_2^{\cdot-}$) oluşturmaktadır (Liu ve ark. 2018). Ayrıca alkali koşullar altında, pH değeri 12’de baskın oksidan olan hidroksil radikali ($\text{OH}^{\cdot}$) üretildiği bilinmektedir (Qi ve ark. 2016, Liu ve ark. 2018). Hidroksil radikalleri; pH 12 değerinde baskın, organik bozunmaya neden olan reaktiflerdir (Matzek ve Carter 2016). Süperoksit radikali ise alkali ile aktive olan PDS’nin kapsamlı reaktivitesinde rol oynayabilir (Matzek ve Carter 2016). Aşağıdaki denklemlerde alkali ilavesi ile PDS’den serbest radikal oluşum reaksiyonları gösterilmektedir;



PDS ve PMS yapı olarak birbirine benzemektedir. H_2O_2 ’deki bir hidrojen atomu, HSO_5^- üretmek için SO_3 (kükürt trioksit) ile değiştirilir (Qi ve ark. 2016). H_2O_2 ’deki iki hidrojen atomu, $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ oluşturmak için SO_3 ile değiştirilmektedir (Qi ve ark. 2016). Qi ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada, Denklem 2.13, 2.14, 2.15, 2.16, 2.17, 2.18, 2.19, 2.20 ve 2.21’i kullanarak PMS’nin alkali aktivasyon mekanizmasını açıklamışlardır.

PMS’nin alkali ilavesi ile aktivasyon mekanizmasının ilk adımında, PMS’nin sülfat anyonuna ve hidrojen peroksit hidroliz olduğu varsayılmaktadır (Qi ve ark. 2016). Denklem 2.13, 2.14 ve 2.15’de hidroliz olma durumu gösterilmektedir (Qi ve ark. 2016).



Yapılan çalışmada, süperoksit anyon radikali tespit edilmiş ve PMS'nin alkali tarafından aktive edilmesi sırasında süperoksit anyon radikali üretildiği belirlenmiştir (Qi ve ark. 2016). Önerilen bu mekanizmada hidrojen peroksit tarafından üretilen hidroksil radikali, süperoksit anyon radikali oluşturmak için hidrojen peroksit ile reaksiyona girmektedir (Qi ve ark. 2016).



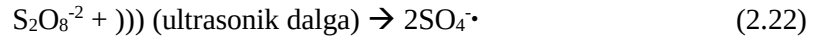
Ayrıca yapılan analizlerde alkali ile aktive edilen PMS sistemlerinde singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) türüne rastlanmıştır. Önerilen bu mekanizmada önceki aşamada oluşan hidroksil radikali ve süperoksit anyon radikali reaksiyona girerek singlet oksijen ve hidroksit iyonu üretebileceği belirtilmiştir (Qi ve ark. 2016). Ayrıca süperoksit anyon radikali, hidrojen peroksit ve singlet oksijen üretmek için kendisiyle reaksiyona girebileceği söylenmiştir. (Qi ve ark. 2016).



d) Ultrasonik işlem ile aktivasyon yöntemi

Son zamanlarda sülfat radikalleri oluşturmak için persülfat kullanan yenilikçi teknolojiler büyük önem kazanmış ve hidroksil radikallerinden daha verimli ve güçlü oksidan olduğu bulunmuştur. Persülfatlar çeşitli aktive yöntemleri ile daha yüksek oksidasyon potansiyeli oluşturmak için aktive edilmektedir. Ultrasonik işlem sırasında enerji girişinin yüksek olması ve bu enerjiye karşılık nispeten verimsiz olması, tek başına kullanıldığında ekonomik olmamaktadır (Hao ve ark. 2014). Son yıllarda

gelişmiş oksidasyon sistemleri ile birleştirilmiş ultrasonik yöntem büyük ilgi görmektedir. Ultrasonik yöntem aşağıdaki denklemde gösterilen reaksiyon ile sülfat radikali üretmek için persülfat kimyasalını aktive edebilmektedir (Hao ve ark. 2014, Zou ve ark. 2014). Aşağıdaki denklemlerde ultrasonik aktivasyon işlemi ile PDS ve PMS'den serbest radikal üretimi gösterilmiştir;



Ultrasonik yöntem, heterojen bir sistemde mekanik bir etkiye sebep olmakta ve hücre dışı polimerik maddeler gibi yapıları parçalayabilmektedir (Zou ve ark. 2014). Ayrıca oksidasyon sistemlerinde kapsamlı sonokimyasal kaviteasyon etkisi üretmektedir (Zou ve ark. 2014). Kaviteasyon kabarcıklarının oluşumu, büyümesi ve çökmesi sırasında, yüksek sıcaklık ve basınç gibi koşullar ortaya çıkarken, reaktif oksitleyici türlerin oluşumuna sebep olmaktadır (Zou ve ark. 2014). Ayrıca, ultrasonik yöntem persülfatın ayrışmasını indükleyebilir ve sülfat radikali üretebilir (Zou ve ark. 2014).

e) Isıl işlem ile aktivasyon yöntemi

Isıl yöntem kullanılarak aktive edilen persülfat kimyasalı ile atık aktif çamurun dezentegre edilmesi en çok araştırılan aktive yöntemlerinden biridir. PDS'nin ısı işlem ile aktivasyonunda Denklem 2.23, PMS'nin ısı işlem ile aktivasyonunda Denklem 2.24 reaksiyonları gerçekleşmektedir (Lee ve ark. 2016). Sülfat radikali oluşma reaksiyonları haricinde, sıcaklığın yükselmesi ile radikal olmayan reaksiyonlarda doğrudan hızlanmaktadır (Lee ve ark. 2016).



2.4.3. Atık aktif çamurun PMS ve PDS ile dezentegre edilmesi ve yapılan çalışmalar üzerinden karşılaştırılması

PMS ve PDS oksidasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon yönteminde, ilk olarak çamur flokları parçalanmakta ve mikrobiyal hücreler bozulmaktadır (Liu ve ark. 2018). Daha sonra hücre içi ve hücre dışı bileşiklerin floklardan, çamurun sıvı fazına salınması gerçekleşmektedir (Wacławek ve ark. 2016b). Son olarak, çamurun sıvı fazına geçen

maddelerin mineralizasyonu ve oksidasyonu sağlanmaktadır (Liu ve ark. 2018). Dolayısıyla çamurun sıvı fazında, ÇKOİ ve protein konsantrasyonu artmaktadır (Wacławek ve ark. 2016b). Bu iki parametrenin dışında, karbonhidrat konsantrasyonu çamurun dezentegrasyon verimi için yaygın olarak kullanılan parametrelerden biridir (Niu ve ark. 2016, Liu ve ark. 2018). Protein, karbonhidrat ve ÇKOİ konsantrasyonu yüksek olan atık aktif çamur, daha iyi bir dezentegrasyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca dezentegrasyon verimi; bulanıklık parametresi, çözünmüş toplam kjeldahl azotu, çözünmüş toplam fosfor parametreleri ile değerlendirilebilmektedir.

Atık aktif çamurun PMS ve PDS oksidasyonu ile dezentegrasyonu, bakteriyel hücrelerin ve hücre dışı polimerik maddelerin parçalanması sonucu çamurun susuzlaştırma verimini de etkilemektedir (Lee ve ark. 2016). Çünkü atık aktif çamur içerisindeki bakteriyel hücreler ve hücre dışı polimerik maddeler suyu tutmakta ve çamur susuzlaştırma işlemini engellemektedir (Lee ve ark. 2016). Bu oksidasyon işlemi ile atık aktif çamurun dezentegre edilmesi, çöktilebilirlik olarak ifade edilen çamurun susuzlaştırılmasına katkı sağlamaktadır (Wacławek ve ark. 2016a). Çamurun çöktilebilirliğini değerlendirmek için çamur hacim indeksi (SVI) kullanılan parametrelerden biridir. Ayrıca santrifüj çökebilirlik indeksi belirlenerek, atık aktif çamurun çökebilirliği bu parametre üzerinden de değerlendirilebilmektedir.

Atık aktif çamuru susuzlaştırmak amacıyla persülfat kullanımı, ilk olarak Zhen ve arkadaşları tarafından 2012 yılında gerçekleştirilmiştir (Zhen ve ark. 2012a, Zhen ve ark. 2019). 2012 yılında yapılan bu çalışma, persülfatın normal sıcaklık koşullarında, pH 3 ila 8,5 değerleri arasında bir geçiş metali iyonu ile aktif edilerek atık çamur üzerinde ki etkisini ortaya koymuştur (Zhen ve ark. 2019). Ayrıca atık aktif çamurun dezentegre edilmesi sırasında tüm demir iyonunun bir kerede ya da üç kerede ilave edilmesi arasında kayda değer bir fark gözlemlenmemiştir (Zhen ve ark. 2019).

Farklı geçiş metalleri kullanılarak aktive edilen PMS ve PDS'nin, atık aktif çamurun anaerobik arıtımı üzerindeki etkisi incelenmiştir (Luo ve ark. 2020). Bu çalışmada; MnO₂, Fe ve Zn metalleri kullanılarak PMS ve PDS'nin aktive olduğu ve üretilen

serbest radikallerin ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ ve $\text{OH}^{\cdot}$) atık aktif çamurun dezentegre edilmesini indüklediği gösterilmiştir (Luo ve ark. 2020).

Fe(II) ile aktif hale getirilmiş PDS kullanılarak 3 tam ölçekli atıksu arıtma tesisinden örneklenen atık çamurlar dezentegre edilmiş ve bu dezentegrasyon yönteminin verimliliği araştırılmıştır (Zhen ve ark. 2012). Fe(II) ile aktif edilmiş PDS ile çamurun susuzlaştırılabilirliği artırılmış, çamur floklarında hapsolmuş hücre dışı polimerik maddelerin bozulması ve mikrobiyal hücrelerin parçalanması sağlanmıştır (Zhen ve ark. 2012).

Persülfatın geleneksel ultrasonik bir banyo ile aktive edilerek sülfat radikali ürettiği bir çalışmada, toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan organik kirleticilerin oldukça azaldığı bildirilmektedir (Hao ve ark. 2014). Persülfat ve ultrasonik banyonun kullanıldığı başka bir dezentegrasyon çalışması ise kapsamlı araştırmalara rağmen literatürde bulunamamıştır. Ancak sondaj çamuru üzerinde, ultrasonik yöntem destekli Fe(II) ile aktif hale getirilmiş persülfat kullanılarak gerçekleştirilen susuzlaştırma çalışması mevcuttur (Liu ve ark. 2018). Bu çalışmada sülfat radikal oksidasyonu ile birleştirilen ultrasonik yöntemin, çamurun susuzlaştırılabilirliğini arttırdığı ve reaksiyon süresini azalttığı bildirilmiştir (Liu ve ark. 2018). Ayrıca bir başka çalışmada; çamuru arıtmak, maksimum flok azalması ve çözünürlük artışı sağlamak amacıyla düşük frekanslarda (28 kHz) ultrasonik banyo kullanılmıştır (Kim ve ark. 2019).

Oda ve 80°C sıcaklıklarda farklı persülfat dozları kullanılarak, atık aktif çamurun dezentegrasyonu incelenmiştir (Kim ve ark. 2016). Oda sıcaklığında gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışmalarında değerlendirilen parametreler, büyük değişikliklere uğramamış hatta sabit kalarak herhangi bir yarar sağlamamıştır (Kim ve ark. 2016). Ancak PMS ve PDS'nin 80°C'de aktif hale getirilmesi ile atık aktif çamurun dezentegre edilmesi, dezentegrasyon ve susuzlaştırma verimi arttırmıştır (Kim ve ark. 2016). Bu çalışmada, susuzlaştırma verimi için PDS, PMS'den daha etkili bulunmuş, ancak PMS çamur topraklarını daha ince kolloidal çamur parçacıklarına ayırmış ve reaksiyon ilerledikçe hücre dışı polimerik madde içeriği sıvı faza daha yüksek oranda geçmiştir (Kim ve ark. 2016). Sonuç olarak, atık aktif çamurun dezentegre edilmesinde PMS ve PDS'nin kullanılmasının yararlı olacağı belirtilmiştir (Kim ve ark. 2016).

Atık aktif çamur susuzlaştırma veriminin artırılması ve hücre dışı polimerik maddeler ile susuzlaştırma arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla PMS ve PDS kimyasalları ısıt ve alkali yöntem ile aktive edilmiştir (Lee ve ark. 2016). Oksitleyicileri ısıt yöntem ile aktif hale getirebilmek amacıyla 50 ve 80°C sıcaklık değerleri ve alkali yöntem ile aktif hale getirebilmek amacıyla NaOH ve KOH kimyasalları kullanılmıştır. Atık aktif çamuru dezentegre edebilmek için ısıt yöntemle aktif hale getirilmiş PMS ve PDS ile reaksiyon 1 saat süresinde tutulmuştur. Dezentegrasyon işleminin sonunda persülfat konsantrasyonları ölçülmüş ve PMS'nin PDS'den daha yüksek oranda ayrıştığı görülmüştür (Lee ve ark. 2016). Çalışmada susuzlaştırma verimi; santrifüjlenmiş ağırlık azaltma (CWR) ve standart kılcal emme süresi (CST) analizleri ile değerlendirilmiştir. Isıt olarak aktif hale getirilen persülfat sistemleri için PMS, PDS'den daha iyi santrifüjlenmiş ağırlık azaltma (CWR) değerleri göstermiştir (Lee ve ark. 2016). Standart kılcal emme süresi (CST) ile gösterilen susuzlaştırma verimi ise sadece 80°C'de aktif hale getirilen PDS ön işlemi ile artış göstermiştir (Lee ve ark. 2016). Diğer tüm işlem koşullarında, standart kılcal emme süresi (CST) değerleri daha düşük seviyelerde bulunmuştur (Lee ve ark. 2016).

Bir başka çalışmada atık aktif çamur dezentegrasyonu için ısıt yöntemle aktif hale getirilmiş PMS ve PDS kimyasalı kullanılmıştır (Wacławek ve ark. 2016a). Çalışma 30 dakika boyunca 60°C ve 90°C sıcaklıklarda PMS ve PDS'nin aktivasyonu ile gerçekleştirilmiştir (Wacławek ve ark. 2016a). Ön işlem ile organik maddeler çamur katı fazından, sıvı faza aktarılmıştır (Wacławek ve ark. 2016a). Bu çalışmada bulunan sonuçlar, PMS'nin PDS'ye kıyasla daha verimli olduğunu göstermiştir (Wacławek ve ark. 2016a).

Wacławek ve arkadaşları, PMS kullanılarak gerçekleştirilen ön işlemin PDS'ye göre daha verimli olduğunu saptadıktan sonra, PMS oksidasyonu ile ön işlemi daha detaylı bir şekilde araştırmışlardır (Wacławek ve ark. 2016b). Yapılan bu çalışmada, PMS kimyasalı 10 farklı dozda 50°C, 70°C ve 90°C'de ısıt işlem ile aktif hale getirilerek atık aktif çamurun dezentegrasyonu incelenmiştir (Wacławek ve ark. 2016b). Bu yöntemlerin uygulanması ÇKOİ değerinde ve protein konsantrasyonunda artışa neden olurken, çamur hacim indeksi (SVI) parametresi de olumlu yönde etkilenmiştir.

Bu sebeple, literatürde mevcut bulunan çalışmalarda görüldüğü üzere, atık aktif çamur dezentegrasyonunda PMS, PDS'ye göre daha verimli bulunmuştur. Ayrıca PMS kullanılarak yapılan ön işlemin ısı olarak aktive edilmesi detaylı bir şekilde incelenirken, diğer aktive yöntemleri detaylı olarak irdelenmemiştir. Bu çalışmanın amacı, farklı aktive yöntemleri ile PMS oksidasyonunun çamur dezentegrasyonu üzerinde ki etkilerini karşılaştırmak ve incelemektir. Çalışma kapsamında PMS aktivasyonu için ısı işlem, alkali ilavesi ve ultrasonik yöntem uygulanmış ve bu yöntemlerin çamur dezentegrasyon verimliliği ve biyogaz oluşturma potansiyeli üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Ayrıca literatürde ultrasonik banyo kullanılarak PMS'nin aktivasyonuna dair bir çalışma bulunmadığı için literatüre katkı sağlayacağı düşünülmüştür. Atık aktif çamurun dezentegrasyon verimliliği; ÇKOİ, protein ve karbonhidrat parametreleri ile değerlendirilmiştir. Her bir aktivasyon yöntemi için optimum şartlar belirlenmiş ve bu şartlarda gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemlerinin, biyogaz üretme potansiyelleri BMP testi uygulanarak kıyaslanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Atık Aktif Çamur Örneği

Çalışmada kullanılan atık aktif çamur, Türkiye'nin Bursa kentinde bulunan konserve gıda üretimi yapan bir fabrikanın atıksu arıtma tesisinden örneklenmiştir. Bu fabrikanın atıksu arıtma tesisinde, proses kaynaklı oluşan atıksular ve evsel nitelikli atıksular arıtılmaktadır. Arıtma tesisine gelen atıksu öncelikle fiziksel arıtım üniteleri olan kaba ızgara, mekanik ızgara ve kum tutucudan geçerek terfi havuzuna ulaşmaktadır. Ardından tambur elekten geçen atıksuyun pH değeri, nötralizasyon havuzunda asit veya alkali ilavesi ile ayarlanmaktadır. pH değeri istenilen seviyeye getirilen atıksu, ön temas havuzu ve daha sonra havalandırma havuzuna ulaşmaktadır. Örneklenmiş atık aktif çamur hemen laboratuvara getirilerek kullanımdan önce 4°C'de muhafaza edilmiştir. Dezentegrasyon çalışmasında kullanılan atık aktif çamur özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Dezentegrasyon çalışmasında kullanılan atık aktif çamura ait bazı özellikler

Parametre	Değer
PH	6,84
EC (µs/cm)	2640
Toplam Katı Madde (g/L)	9,53
Uçucu Katı Madde (g/L)	5,28
Askıda Katı Madde (mg/L)	6770
Uçucu Askıda Katı Madde (mg/L)	4100
Toplam KOİ (mg/L)	8064
Çözünebilir KOİ (mg/L)	374

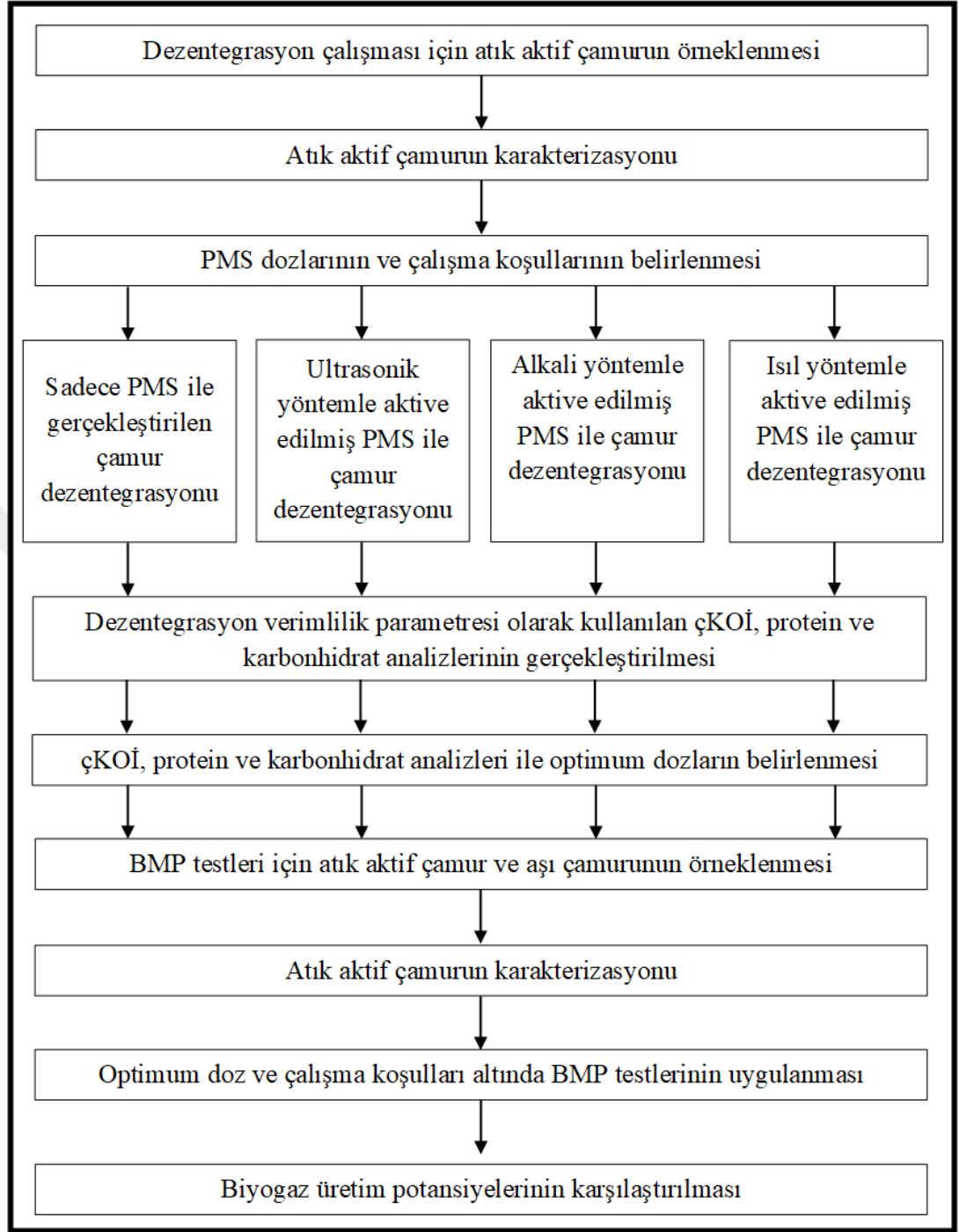
Atık aktif çamurun dezentegrasyon çalışması ile optimum dozlar ve koşulların belirlenmesinin ardından, bu koşullarda BMP testleri uygulamak amacıyla Bursa kentinde bulunan konserve gıda üretimi yapan fabrikanın atıksu arıtma tesisinden tekrar atık aktif çamur örneklenmiştir. Örneklenmiş atık aktif çamur hemen laboratuvara getirilerek kullanımdan önce 4°C'de muhafaza edilmiştir. BMP çalışmasında kullanılan atık aktif çamura ait özellikleri belirlemek amacıyla analizler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. BMP çalışmasında kullanılan atık aktif çamura ait bazı özellikler

Parametre	Değer
PH	7,50
EC ($\mu\text{s/cm}$)	1780
Toplam Katı Madde (g/L)	12,75
Uçucu Katı Madde (g/L)	9,16
Askıda Katı Madde (mg/L)	12060
Uçucu Askıda Katı Madde (mg/L)	7090
Toplam KOİ (mg/L)	9640
Çözünebilir KOİ (mg/L)	114

3.2. Atık Aktif Çamurun PMS Kimyasalı ile Dezentegre Edilmesi

Çalışma kapsamında, atık aktif çamuru dezentegre etmek amacıyla PMS kimyasalı kullanılmıştır. PMS; ısıtma yöntemi, alkali yöntem ve ultrasonik banyo yöntemi ile aktive hale getirilerek, atık aktif çamur dezentegrasyonu üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Ayrıca aktivasyon yöntemlerinin oluşturduğu farkı gözlemleyebilmek için sadece PMS kimyasalının kullanıldığı dezentegrasyon işlemi de gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, çalışma kapsamında 4 farklı yöntem kullanılarak PMS oksidasyonu ile atık aktif çamur dezentegre edilmiştir. Her bir aktivasyon yöntemi için optimum şartlar belirlendikten sonra, bu optimum şartlar altında gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemlerinin biyogaz üretme potansiyelleri BMP testleri kullanılarak kıyaslanmıştır. Çalışmada izlenen iş akım planı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir;



Şekil 3.1. Çalışma kapsamında uygulanan iş akım planı

3.2.1. Atık aktif çamurun aktivasyon yöntemi olmadan PMS ile dezintegre edilmesi

Aktivasyon işlemi olmadan, sadece PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezintegrasyon yöntemi için her biri 200 ml atık aktif çamur içeren 7 reaktör oluşturulmuştur. Reaktörlere; %0, %0,125, %0,25, %0,375, %0,50, %0,75 ve %1 (0, 131,25, 262,50,

393,75, 525,0, 787,50 ve 1050,0 mg/g toplam katı) dozlarında PMS kimyasalı ilave edilmiştir. Reaktörlerde homojenliği sağlayabilmek amacıyla reaktörler 30 dk işlem süresi boyunca karıştırılmıştır.

3.2.2. Atık aktif çamurun ısıl işlemle aktive edilen PMS ile dezentegre edilmesi

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen ısıl aktivasyon yöntemi için 45°C, 60°C ve 75°C sıcaklıklar kullanılmıştır. Isıl işlemle aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemi için her biri 200 ml atık aktif çamur içeren 6 reaktör oluşturulmuştur. PMS kimyasalı eklenmeden önce reaktörler yaklaşık 15 dakikalık bir süre içerisinde ilk sıcaklığa getirilmiştir. Ardından istenilen sıcaklığa ulaşan reaktörlere; %0, %0,125, %0,25, %0,375, %0,50 ve %0,75 (0, 131,25, 262,50, 393,75, 525,0 ve 787,50 mg/g toplam katı) dozlarında PMS kimyasalı ilave edilmiştir. Daha sonra 45°C, 60°C ve 75°C dezentegrasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve reaktörlerde homojenliği sağlayabilmek amacıyla reaktörler 30 dk işlem süresi boyunca karıştırılmıştır.

3.2.3. Atık aktif çamurun alkali işlemle aktive edilen PMS ile dezentegre edilmesi

Alkali işlemle aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemi için her biri 200 ml atık aktif çamur içeren 6 reaktör oluşturulmuştur. PMS, pH değerinin hızla düşmesine sebep olduğu için reaktörlere; %0, %0,125, %0,25, %0,375, %0,50 ve %0,75 (0, 131,25, 262,50, 393,75, 525,0 ve 787,50 mg/g toplam katı) dozlarında PMS kimyasalı ilave edilerek yaklaşık 3 dk boyunca karıştırılmıştır. Ardından 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak reaktör içerisindeki pH değeri 9, 10 ve 11 seviyelerine getirilmiştir. İstenilen pH değerlerine getirilen reaktörlerde dezentegrasyon işlemi hemen başlatılmış ve homojenliği sağlayabilmek amacıyla 30 dk işlem süresi boyunca karıştırılmıştır.

3.2.4. Atık aktif çamurun ultrasonik işlemle aktive edilen PMS ile dezentegre edilmesi

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen ultrasonik aktivasyon yöntemi için 15 dk, 30 dk ve 60 dk olmak üzere 3 farklı ultrasonik işlem süresi kullanılmıştır. Ultrasonik yöntemle aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemi için her biri 200 ml atık aktif çamur içeren 6 reaktör oluşturulmuştur. Reaktörlere; %0, %0,125,

%0,25, %0,375, %0,50 ve %0,75 (0, 131,25, 262,50, 393,75, 525,0 ve 787,50 mg/g toplam katı) dozlarında PMS kimyasalı ilave edilerek yaklaşık 3 dk boyunca karıştırılmıştır. Ardından reaktörler, 40 kHz Biobase marka ultrasonik banyo cihazına yerleştirilerek 15 dk, 30 dk ve 60 dk işleme tabii tutulmuştur.

3.3. Analitik Yöntemler

Atık aktif çamuru karakterize etmek amacıyla pH, elektriksel iletkenlik (EC), toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM), çözünmüş protein, çözünmüş karbonhidrat, toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (TKOİ) ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (ÇKOİ) analizleri gerçekleştirilmiştir. Atık aktif çamurun farklı aktivasyon yöntemleri kullanılarak PMS oksidasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon verimliliği; ÇKOİ, protein ve karbonhidrat parametreleri ile değerlendirilmiştir.

3.3.1. pH ve EC analizleri

Çözelti içerisindeki pH ve elektriksel iletkenlik değeri, Mettler Toledo marka pH ve iletkenlik ölçer cihaz ile ölçülmüştür. pH ve elektriksel iletkenlik (EC) değerlerinin belirlenmesi amacıyla pH metre probu atık aktif çamurun bulunduğu kap içerisine yerleştirilmiş ve iyice çalkalanmıştır. pH ve elektriksel iletkenlik değeri sabitlendiğinde sonuç kaydedilmiştir.

3.3.2. TKM, UKM, AKM ve UAKM analizleri

Atık aktif çamurun; TKM (toplam katı madde), UKM (uçucu katı madde), AKM (askıda katı madde) ve UAKM (uçucu askıda katı madde) içeriği analizleri Standart Metotlar'da belirtildiği üzere gerçekleştirilmiştir (APHA, AWWA, WEF 1998).

TKM analizi için kroze sabit tartıma getirilmiş ve belli hacimde atık aktif çamur ilave edilerek 103-105°C'de kurutma işlemi uygulanmıştır. Kurutma işleminin ardından atık aktif çamur bulunan kroze tekrar sabit tartıma getirilmiş ve oluşan ağırlık farkından TKM konsantrasyonu hesaplanmıştır. UKM konsantrasyonu, TKM analizi yapılan kroze içerisinde kalan maddelerin 550±50°C'de 15-20 dk yakılması sonucu oluşan ağırlık farkı ölçülerek hesaplanmıştır.

AKM analizi için, filtre kağıdı kurutularak sabit tartıma getirilmiş ve süzme düzeneğine yerleştirilmiştir. Süzme düzeneğinden hacmi belirli miktardaki çamur süzölmüş ve ardından filtre kağıdı etüve yerleştirmiştir. 103-105°C kurutma işleminin ardından, üzerinde örnek bulunan filtre kağıdı sabit tartıma getirilmiş ve oluşan ağırlık farkından AKM konsantrasyonu hesaplanmıştır. UAKM konsantrasyonu, AKM analizi yapılan filtre kağıdının 550±50°C'de 15-20 dk yakılması sonucu oluşan ağırlık farkı ölçölerek hesaplanmıştır.

3.3.3. Karbonhidrat analizi

Çamur örneğinde karbonhidrat konsantrasyonunu hızlı bir şekilde belirlemek için spektrofotometrik bir yöntem olan Dubois (fenol-sülfürik asit) yöntemi kullanılmıştır (Dubois ve ark. 1956). Çamur örneği oda sıcaklığında 10000 x g'de 10 dk boyunca santriföljenmiştir. Mavi bantlı filtre kullanılarak süzölen süpernatant çözeltisinden 1 ml deney tüpü içerisine alınmış ve içerisine fenol çözeltisi ile sülfürik asit ilave edilmiştir. Ardından deney tüpleri vortekslenerek karıştırılmış ve 15-20 dk süresince 25-30°C su banyosunda bekletilerek renk oluşumu gözlemlenmiştir. Oluşan rengin şiddeti karbonhidrat konsantrasyonu ile doğru orantılıdır ve ölçömler 490 nm'de spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Glukoz kullanılarak standart karbonhidrat çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak çamur örneklerinin karbonhidrat konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.3.4. Protein analizi

Çamur örneğinde protein konsantrasyonunu hızlı bir şekilde belirlemek için spektrofotometrik bir yöntem olan Lowry (folin-fenol) yöntemi kullanılmıştır (Lowry ve ark. 1951). Çamur örneği oda sıcaklığında 10000 x g'de 10 dk boyunca santriföljenmiştir. Mavi bantlı filtre kullanılarak süzölen süpernatant çözeltisinden 1 ml deney tüpü içerisine alınmış ve içerisinde bakır iyonu bulunan alkali çözelti ilave edilmiştir. Ardından folin-fenol kimyasalı eklenerek oda sıcaklığında 45 dk inkübasyona tabi tutulmuştur. İndirgenmiş bakır ve proteinlerin yan zincirinde yer alan aminoasitler, folin-fenol reaktifini indirgeyerek renk oluşumuna sebep olmaktadır. Oluşan rengin şiddeti protein konsantrasyonu ile doğru orantılıdır ve ölçömler 660 nm'de spektrofotometrik olarak yapılmıştır. BSA (bovine serum albümin) kullanılarak

standart protein çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak çamur örneğinin protein konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.3.5. KOİ analizi

Atık aktif çamur TKOİ (toplam kimyasal oksijen ihtiyacı) ve ÇKOİ (çözünebilir kimyasal oksijen ihtiyacı) analizleri Standart Metotlar'da belirtildiği üzere gerçekleştirilmiştir (APHA, AWWA, WEF 1998). TKOİ analizi için çamur örneğinin bulunduğu parçalama tüpü içerisine potasyum dikromat ve sülfürik asit reaktifi ilave edilmiştir. Parçalama tüpü 150°C sıcaklıkta 2 saat boyunca okside edilerek soğumaya bırakılmış ve ardından içerisine 1-2 damla ferroin indikatörü damlatılmıştır. Daha sonra demir (II) amonyum sülfat (DAS) çözeltisi kullanılarak titre edilmiş ve hesaplamalar yardımıyla TKOİ konsantrasyonu belirlenmiştir. ÇKOİ analizi için çamur örneği oda sıcaklığında 10000 x g'de 10 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Süpernatant mavi bantlı filtreden süzölmüş ve parçalama tüpü içerisine alınarak potasyum dikromat ve sülfürik asit reaktifi ilave edilmiştir. Parçalama tüpü 150°C sıcaklıkta 2 saat boyunca okside edilerek soğumaya bırakılmış ve ardından içerisine 1-2 damla ferroin indikatörü damlatılmıştır. Daha sonra demir (II) amonyum sülfat çözeltisi kullanılarak titre edilmiş ve hesaplamalar yardımıyla ÇKOİ konsantrasyonu belirlenmiştir.

3.4. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Testleri

Atık aktif çamurun, farklı aktivasyon yöntemleriyle aktif hale getirilmiş PMS oksidasyonu kullanılarak en yüksek parçalanmaya sebep olan koşulları belirlenmiştir. Bu koşullar altında en yüksek parçalanmaya sebep olan dezentegrasyon yöntemlerinin biyogaz üretim potansiyelleri karşılaştırılmıştır. PMS aktivasyon yöntemleri ile optimum koşullar altında gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemlerinin etkilerini belirlemek amacıyla BMP testi uygulanmıştır. Atık aktif çamurun anaerobik arıtımı mezofilik koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

BMP, potansiyel olarak metana dönüştürülecek organik madde miktarının tahmini için bir ön değerlendirme olarak kullanılmaktadır. BMP testinde potansiyel metan verimi değerlendirmesinin; testte kullanılan substrat boyutuna, konsantrasyonuna, mikroorganizmaların tipi ve miktarına bağlı olarak değişebileceği bildirilmektedir (Yoon ve ark. 2018). Ancak organik atıklardan metan verimini ölçmek, teste tabi tutulan

farklı örnekler arasındaki potansiyel metan verimini kısa bir sürede, güvenilir bir şekilde karşılaştırmak amacıyla başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Yoon ve ark. 2018).

BMP testleri Fransız Ulusal Tarımsal Araştırmalar Enstitüsü, Çevre Biyoteknolojisi Laboratuvarı (Institut National de la Recherche Agronomique, Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement INRA - LBE) tarafından önerilen standart yönteme göre yapılmıştır.

BMP testleri için 500 ml cam şişeler kullanılmış ve çalışma hacmi 300 ml olarak belirlenmiştir. Reaktörler hazırlandıktan sonra, 35°C'ye önceden ayarlanmış inkübatör içerisine yerleştirilmiştir. BMP testi süresince şişelerde tam karışım sağlamak amacıyla inkübatör içerisine yerleştirilen çalkalayıcı ile şişeler işlem süresi boyunca çalkalanmıştır. Uygulanan yöntemde aktif aşı çamur konsantrasyonu 3-5 g UKM/L, substrat-aşı oranı katı numuneler için 0,5 g UKM/g UKM ve sıvı numuneler için 0,5 g KOİ/g UKM olması gerektiği belirtilmiştir.

BMP şişelerinde aşı çamuru aktivitesinin devam edebilmesi için makro ve mikro besinler, pH değerinin tamponlanması için NaHCO_3 ilave edilmiştir. Anaerobik arıtım için toksik olan oksijenin giderimi için şişelerin ağızları kapatılmadan önce N_2 gazından geçirilmiştir. Ardından hazırlanan reaktörler 35°C'ye önceden ayarlanmış inkübatör içerisine yerleştirilmiştir.

3.4.1. Makro besin çözeltisi

BMP şişeleri içerisinde optimum çalışma koşullarını sağlayabilmek amacıyla makro element çözeltisi Çizelge 3.3'de verilen miktarlara göre hazırlanmış ve BMP şişelerine Çizelge 3.4'de verilen konsantrasyonlar sağlanacak şekilde hazırlanan stok çözeltiden ilave edilmiştir (Angelidaki ve Sanders 2004, Mottet ve ark. 2010, Unsar 2013, Etyam 2017).

Çizelge 3.3. Stok makro element çözeltisine ilave edilen elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (g/L)
NH ₄ Cl	26,6
KH ₂ PO ₄	10
MgCl ₂ .6H ₂ O	6
CaCl ₂ .2H ₂ O	3

Çizelge 3.4. BMP şişelerinde bulunması gereken makro elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (mg/L)
NH ₄ Cl	172
KH ₂ PO ₄	65
MgCl ₂ .6H ₂ O	39
CaCl ₂ .2H ₂ O	19

Yapılan hesaplamalar sonucu her bir BMP reaktörüne ilave edilmesi gereken makro element çözeltisi 1,95 ml olarak bulunmuştur.

3.4.2. Mikro besin çözeltisi

BMP şişelerinde içerisinde optimum çalışma koşullarını sağlayabilmek için mikro element çözeltisi Çizelge 3.5’de verilen miktarlara göre hazırlanmış ve BMP şişelerine Çizelge 3.6’da verilen konsantrasyonlar sağlanacak şekilde hazırlanan stok çözeltiden ilave edilmiştir (Angelidaki ve Sanders 2004, Mottet ve ark. 2010, Unsar 2013, Etyam 2017).

Çizelge 3.5. Stok mikro element çözeltisine ilave edilen elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (g/L)
FeCl ₂ .4H ₂ O	2
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,5
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,1
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,1
ZnCl ₂	0,05
H ₃ BO ₃	0,05
Na ₂ SeO ₃	0,05
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,04
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,01

Çizelge 3.6. BMP şişelerinde bulunması gereken mikro elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (g/L)
FeCl ₂ .4H ₂ O	20
CoCl ₂ .6H ₂ O	5
MnCl ₂ .4H ₂ O	1
NiCl ₂ .6H ₂ O	1
ZnCl ₂	0,5
H ₃ BO ₃	0,5
Na ₂ SeO ₃	0,5
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,4
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,1

Yapılan hesaplamalar sonucu her bir BMP reaktörüne ilave edilmesi gereken mikro element çözeltisi 3 ml olarak bulunmuştur.

3.4.3. NaHCO₃ tampon çözeltisi

Anaerobik arıtım sırasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu asidik bir ortam oluşmaktadır ve BMP şişeleri içerisinde pH değeri azalmaktadır. BMP şişeleri içerisinde pH azalmasını tamponlayabilmek ve optimum pH değerlerini sağlayabilmek için tampon NaHCO₃ stok çözeltisi hazırlanmıştır. BMP şişelerinde Çizelge 3.8’de

verilen konsantrasyon sağlanacak şekilde hazırlanan stok çözeltiden ilave edilmiştir (Angelidaki ve Sanders 2004, Mottet ve ark. 2010, Unsar 2013, Etyam 2017).

Çizelge 3.7. Tampon çözeltisine ilave edilen elementler ve konsantrasyonları

Kimyasal	Konsantrasyon (g/L)
NaHCO ₃	50

Çizelge 3.8. BMP şişelerinde bulunması gereken NaHCO₃ konsantrasyonu

Kimyasal	Konsantrasyon (g/L)
NaHCO ₃	2,6

Yapılan hesaplamalar sonucu her bir BMP reaktörüne ilave edilmesi gereken NaHCO₃ çözeltisi 15,6 ml olarak bulunmuştur.

3.4.4. Aşı çamuru

Uygulanan yöntemde BMP şişeleri içerisinde aktif aşı çamuru konsantrasyonu 3-5 g UKM/L olması gerektiği bildirilmiştir. Çalışma kapsamında aktif aşı çamur konsantrasyonu 3 g UKM/L olarak kullanılmıştır. BMP şişelerine ilave edilecek aşı çamuru miktarını belirlemek için aşı çamuruna TKM ve UKM analizleri yapılmıştır. Aşı çamuru UKM değerine göre BMP şişelerine eklenmesi gereken aşı çamuru miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$V_b = \frac{C_{xe} * V}{C_x} \quad (3.1)$$

Denklemden;

V_b: İlave edilmesi gereken aşı çamuru miktarını (L)

C_{xe}: BMP şişelerinde sağlanması gereken aşı çamuru konsantrasyonu (3 g UKM/L)

V: Çalışma hacmi (300 ml)

C_x: Aşı çamuru UKM konsantrasyonu (48,85 g UKM /L)

Aşı çamurunun UKM konsantrasyonu standart yöntemle göre 48,85 g UKM /L olarak belirlenmiştir. Yukarıdaki eşitlik ile BMP şişelerine eklenmesi gereken aşı çamuru miktarı 18,50 ml olarak hesaplanmıştır.

3.4.5. Substrat çamuru

Uygulanan yöntemde BMP şişeleri içerisinde substrat-aşı oranı katı numuneler için 0,5 g UKM/g UKM ve sıvı numuneler için 0,5 g KOİ/g UKM olması gerektiği belirtilmiştir. Çalışma kapsamında substrat-aşı oranı 0,5 g UKM/g UKM olarak kullanılmıştır. BMP şişelerine ilave edilecek substrat çamuru miktarını belirlemek için substrat çamuruna TKM ve UKM analizleri yapılmıştır. UKM değerine göre BMP şişelerine eklenmesi gereken substrat çamuru miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Numune\ miktarı\ (ml) = \frac{B * C_{xe} * V * 1000}{N_{UKM}} \quad (3.2)$$

Denklemden;

B: Substrat-aşı oranı (0,5 g KOİ/g UKM)

C_{xe}: BMP şişelerinde sağlanması gereken aşı çamuru konsantrasyonu (3 g UKM/L)

V: Çalışma hacmi (300 ml)

N_{UKM}: Substrat çamuru UKM konsantrasyonu (9,16 g UKM /L)

Substrat çamurunun UKM konsantrasyonu standart yöntemle göre 9,16 g UKM /L olarak belirlenmiştir. Yukarıdaki eşitlik ile BMP şişelerine eklenmesi gereken substrat çamuru miktarı 50 ml olarak hesaplanmıştır.

3.4.6. Şahit ve kontrol örnekleri

Substrat olmadan, sadece aşı çamurundan kaynaklanan metan üretiminin belirlenmesi amacıyla, sadece aşı çamurunun ilave edildiği reaktörler şahit olarak kullanılmıştır. Bu şişelere substrat ilave edilmeden, tampon çözelti, makro ve mikro besin çözeltileri ile aşı çamuru ilave edilerek saf su ile çalışma hacmine tamamlanmıştır.

Aşı çamurunun metan üretimi gerçekleştirebileceğini kontrol etmek amacıyla, aşı çamurunun bulunduğu BMP şişesine hazır besin maddesi olarak glukoz ilave edilmiştir. Bu kontrol reaktörü, aşı çamuru hazır besin maddesinden metan üretimi sağlar mı sorusunun cevabını belirlemek amacıyla hazırlanmıştır. Yönteme göre 5 g glukoz bir miktar suda çözülerek 1 litreye tamamlanmış ve 5 g/L stok çözeltisi hazırlanmıştır.

BMP şişelerine eklenmesi gereken glukoz miktarı KOİ konsantrasyonuna göre aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Numune\ miktarı\ (ml) = \frac{B * C_{xe} * V * 1000}{N_{KOİ}} \quad (3.3)$$

Denklemden;

B: Substrat-aşı oranı (0,5 g KOİ/g UKM)

C_{xe}: BMP şişelerinde sağlanması gereken aşı çamuru konsantrasyonu (3 g UKM/L)

V: Çalışma hacmi (300 ml)

N_{KOİ}: Substrat olarak kullanılan glukoz çözeltisinin KOİ konsantrasyonu (5,9 g KOİ/L)

Substrat olarak kullanılan glukoz çözeltisinin KOİ konsantrasyonu Kapalı Reflux yöntemine göre 5,9 g KOİ/L olarak belirlenmiştir. Yukarıdaki eşitlik kontrol şişelerine eklenmesi gereken glukoz çözeltisi miktarı 77 ml olarak hesaplanmıştır.

3.4.7. Biyogazın ölçülmesi

BMP reaktörlerinin kurulmasının ardından ilk başta her gün, daha sonra ölçüm aralıkları arttırılarak biyogaz ölçümleri yapılmıştır. Biyogaz ölçümleri için Şekil 3.2’de gösterilen ölçüm düzeneği kullanılarak hacimsel yer değiştirme yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Biyogaz ölçüm düzeneği

Erlen içerisinde bulunan Standart Metot 2710'ye göre hazırlanan yer değiştirme çözeltisi, CO₂'nin suda çözünmesini engelleyen asidik tuz çözeltisidir. Yer değiştirme çözeltisi; 20 g Na₂SO₄, 30 ml derişik H₂SO₄ ve 2 damla metil oranj saf suda çözülmüş ve 1 L'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. BMP reaktörlerinde oluşan biyogaz, şırınga iğnesiyle içerisinde yer değiştirme çözeltisi bulunan erlen içerisine aktarılmıştır. Aktarılan biyogaz erlenin boşluk kısmında basınç oluşturarak, üretilen biyogaz hacmi kadar çözeltiyi mezüre aktarmaktadır. Her ölçüm sonrasında biyogaz hacmi not edilmiştir.

3.4.8. Üretilen metan gazının ölçülmesi

BMP şişelerinde bulunan metan yüzdelerini belirlemek amacıyla şırınga yardımıyla 0,2 ml biyogaz numunesi alınmış ve metan yüzdeleri gaz kromatografi cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Her bir BMP şişesinde bulunan metan yüzdesini belirlemek için Agilent Technologies 7890A gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılmıştır.

Oluşturulan grafiklerde pik alanlarının hesaplanması yapılarak biyogaz içerisindeki metan yüzdesi belirlenmiştir. Metan gazının % oranının hesaplanması amacıyla Denklem 3.4 kullanılmıştır (Unsar 2013).

$$\text{Metan içeriği (\%)} = \frac{A_1 * (0,995)}{A_2} * 100 \quad (3.4)$$

A₁: Örneğe ait metan gazının pik alanını

A₂: %99,5 ait metan gazının pik alanını belirtmektedir.

BMP şişelerinde üretilen metan gazının hesaplanması için Denklem 3.5 kullanılmıştır (Unsar 2013).

$$ml \text{ CH}_4 = \left(\frac{Vh * (P2 - P1)}{100} * \frac{273,15}{T1 + 273,15} \right) + \left(\frac{Vg * (P2 + P1) * 0,5}{100} * \frac{273,15}{T1 + 273,15} \right) \quad (3.5)$$

Vh: BMP şişelerinde bulunan boşluk hacmini

P1 ve P2: Metan gazı ölçüm günlerinde ardı ardına ölçülen metan gazının % değerlerini

T1: İnkübasyon sıcaklığını (°C)

T2: Normal koşullar altındaki sıcaklık değerini (°C)

Vg: Ölçülen biyogaz hacmini belirtmektedir.

BMP şişelerinde bulunan boşluk haminin belirlenmesi için Denklem 3.6 kullanılmıştır (Unsar 2013).

$$V_h = D_0 - D \quad (3.6)$$

D_0 : BMP şişesinin su ile dolu iken ağırlığını

D : BMP şişesinin; şişe, örnek, aşı ve çözeltiler ile birlikte son ağırlığını belirtmektedir.

Aktivasyon olmayan, ısı aktivasyon yöntemi, alkali aktivasyon yöntemi ve ultrasonik aktivasyon yöntemi kullanılarak PMS oksidasyonu ile atık aktif çamur dezentegre edilmiş ve bu 4 farklı dezentegrasyon yöntemi için optimum şartlar belirlenmiştir. Optimum şartlar altında gerçekleştirilen aktivasyon yöntemlerinin kullanılması sonucu oluşan çamurlar ve ham çamur substrat olarak kullanılmış ve metan üretim verimleri BMP testleri ile belirlenmiştir.

3.5. Dezentegrasyon Yöntemleri Enerji Sarfiyatlarının Hesaplanması

Çalışmada kullanılan kimyasalların sarfiyatları, PMS ve NaOH birim fiyatları göz önünde bulundurularak kJ (kilo joule) cinsinden hesaplanmıştır. Dezentegrasyon yöntemlerinin uygulanması sırasında laboratuvar ortamında harcanan elektrik sarfiyatı, Wattmetre (Priz tipi 16A 3680W enerji sarfiyat ölçer) ile belirlenmiştir. Elektrik sarfiyatı Wattmetre ile kW (kilowatt) olarak ölçülmüş, ardından kJ birimine dönüştürülmüştür.



Şekil 3.3. Çalışma kapsamında kullanılan Wattmetre cihazı

3.6. İstatistiksel Analizler

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen istatistiksel hesaplamalarda Minitab 18 programı kullanılmıştır. Atık aktif çamurun PMS ile dezentegrasyon çalışmalarında, ısıl aktivasyon işlemi için sıcaklık değeri ve dozların, alkali aktivasyon işlemi için pH değeri ve dozların, ultrasonik aktivasyon yöntemi için ultrasonik süre ve dozların etkileri 2 yönlü ANOVA testleri ile belirlenmiştir. Aktivasyon olmayan, sadece PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yönteminde ise dozların etkileri Tek yönlü ANOVA testi kullanılarak belirlenmiştir.

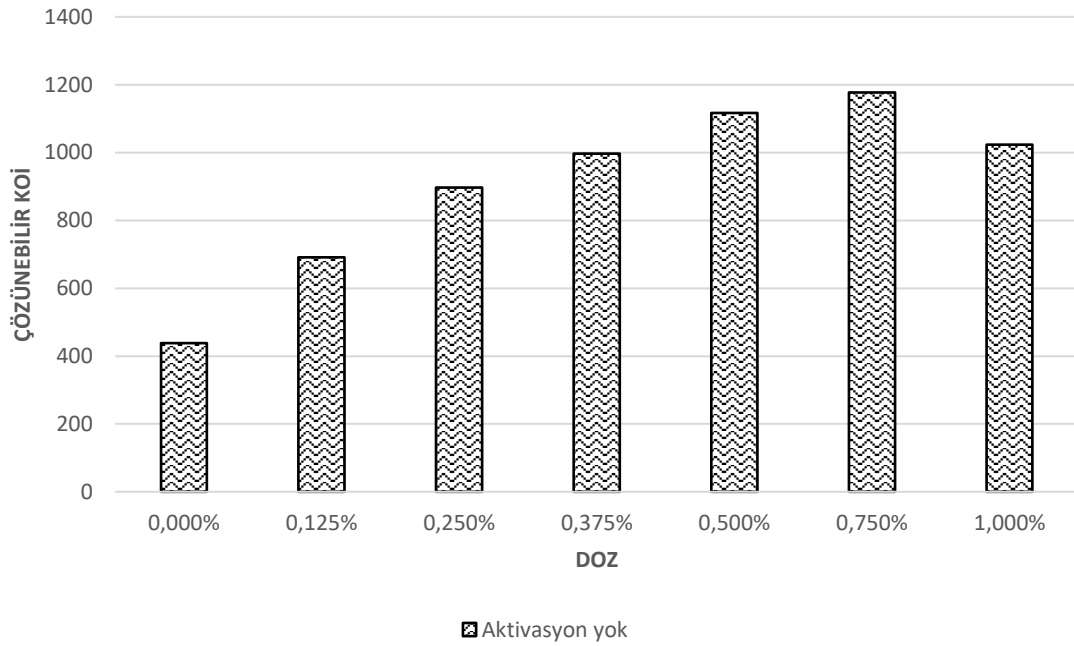


4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. PMS Oksidasyonunun ÇKOİ Konsantrasyonu Üzerine Etkisi

ÇKOİ konsantrasyonu, atık aktif çamurun dezentegrasyonunda verimliliği değerlendirmek amacıyla en yaygın kullanılan parametredir. Atık aktif çamura dezentegrasyon yöntemlerinin uygulanması ile flok yapısı ve hücre duvarları tahrip edilmektedir. Ardından atık çamur içerisinde tutulan su ve organik bileşikler sıvı faza serbest bırakılmaktadır. Böylece atık aktif çamurun sıvı fazında ÇKOİ konsantrasyonu artış göstermektedir.

Atık aktif çamura, aktivasyon yöntemi olmadan farklı dozlarda PMS kimyasalı uygulanmasıyla gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemine bağlı olarak ÇKOİ konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.1’de verilmiştir.

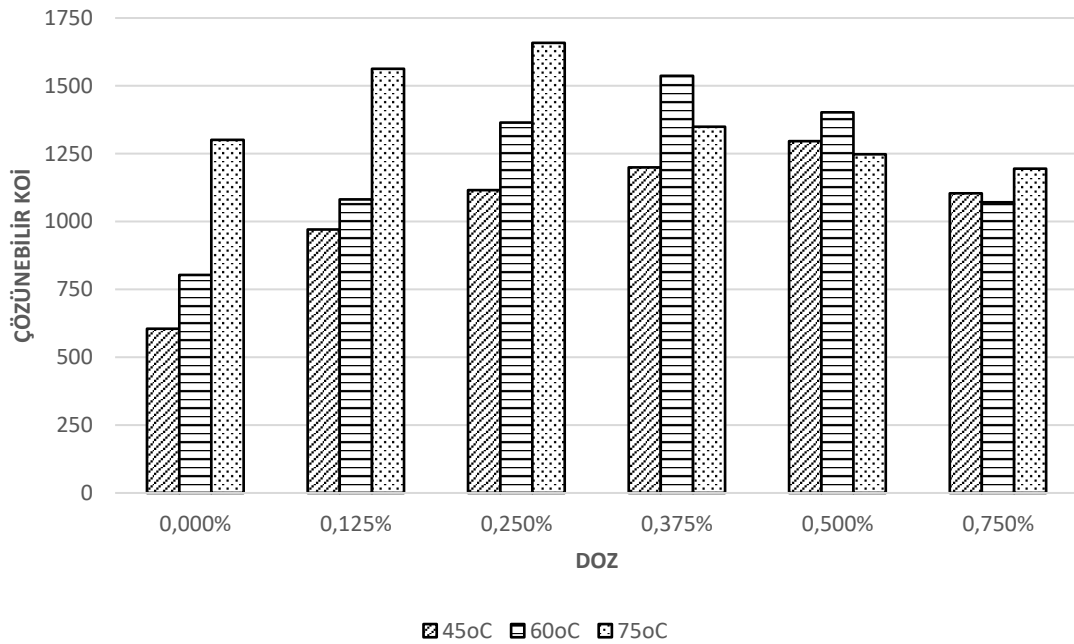


Şekil 4.1. Aktivasyon olmayan, sadece PMS ile dezentegre edilen çamurlarda ÇKOİ konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere, atık aktif çamurun aktivasyon yöntemi olmadan sadece PMS kimyasalı kullanılarak dezentegre edilmesi ile ÇKOİ konsantrasyonunun artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu dezentegrasyon yönteminde, PMS’nin %0,750 dozuna kadar ÇKOİ konsantrasyonunu arttırdığı görülmüştür. PMS’nin %0,750 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle ÇKOİ konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve

bu deneme için %0,750 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun ÇKOİ konsantrasyonu başlangıçta 374 mg/L olarak belirlenirken, aktivasyon olmayan %0,750 PMS dozunda ÇKOİ konsantrasyonu 1177 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,750 dozunda uygulanmasıyla ÇKOİ değerinin 3,15 kat artış gösterdiği bulunmuştur.

Isıl yöntemle aktive edilen PMS uygulamalarının atık aktif çamur dezentegrasyon işlemine bağlı olarak ÇKOİ konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Isıl işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda ÇKOİ konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

Şekil 4.2 incelendiğinde, çalışma kapsamında 45°C, 60°C ve 75°C sıcaklık değerlerinde PMS'nin aktive edilmesiyle gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemleri sonucunda ÇKOİ konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermiş ve atık aktif çamurun ısıl yöntemle aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi başarılı bir yöntem olarak değerlendirilmiştir.

Atık aktif çamurun 45°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,500 dozuna kadar ÇKOİ konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,500 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle ÇKOİ

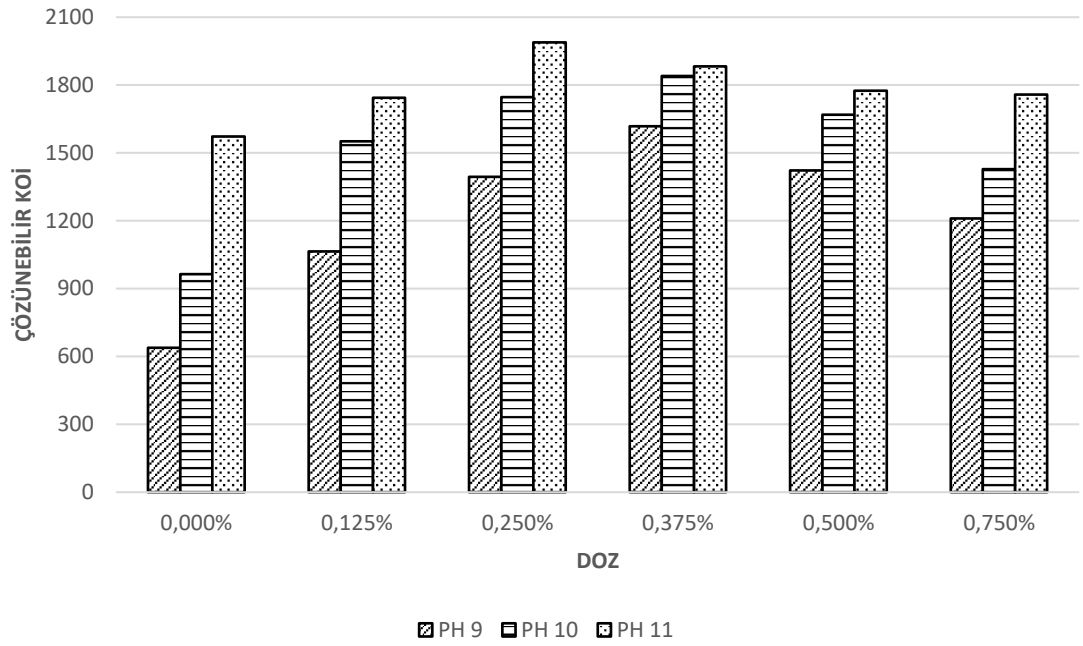
konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,500 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun ÇKOİ konsantrasyonu başlangıçta 374 mg/L olarak belirlenirken, 45°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilen %0,500 PMS dozunda ÇKOİ konsantrasyonu 1296 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,500 dozunda uygulanmasıyla ÇKOİ değeri 3,47 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun 60°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,375 dozuna kadar ÇKOİ konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,375 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle ÇKOİ konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,375 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun ÇKOİ konsantrasyonu başlangıçta 374 mg/L olarak belirlenirken, 60°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilen %0,375 PMS dozunda ÇKOİ konsantrasyonu 1537 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,375 dozunda uygulanmasıyla ÇKOİ değeri 4,11 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun 75°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,250 dozuna kadar ÇKOİ konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,250 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle ÇKOİ konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,250 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun ÇKOİ konsantrasyonu başlangıçta 374 mg/L olarak belirlenirken, 75°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilen %0,250 PMS dozunda ÇKOİ konsantrasyonu 1659 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,250 dozunda uygulanmasıyla ÇKOİ değeri 4,44 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 45°C, 60°C ve 75°C sıcaklık değerlerinde aktif hale getirilen PMS kullanılarak dezentegre edilmesiyle, her bir sıcaklık değeri için PMS dozunda farklı eşik değerler belirlenmiştir. Ancak ısıl yöntemle aktive edilen PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında 75°C sıcaklık değeri ve %0,250 PMS dozunun ÇKOİ konsantrasyonunda 4,44 kat artışa sebep olarak en yüksek değeri verdiği görülmüştür.

Alkali yöntemle aktive edilen PMS uygulamalarının atık aktif çamur dezentegrasyon işlemine bağlı olarak ÇKOİ konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Alkali işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda ÇKOİ konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

Şekil 4.3 incelendiğinde, çalışma kapsamında pH 9, pH 10 ve pH 11 değerlerinde PMS'nin aktive edilmesiyle gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemleri sonucunda ÇKOİ konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermiş ve atık aktif çamurun alkali yöntemle aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi başarılı bir yöntem olarak değerlendirilmiştir.

Atık aktif çamurun, pH 9 değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,375 dozuna kadar ÇKOİ konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,375 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle ÇKOİ konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,375 PMS dozunun eşik değer olduğu görülmüştür. Ham çamurun ÇKOİ konsantrasyonu başlangıçta 374 mg/L olarak belirlenirken, pH 9 değerinde aktif hale getirilen %0,375 PMS dozunda ÇKOİ konsantrasyonu 1618 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,375 dozunda uygulanmasıyla ÇKOİ değeri 4,33 kat artmıştır.

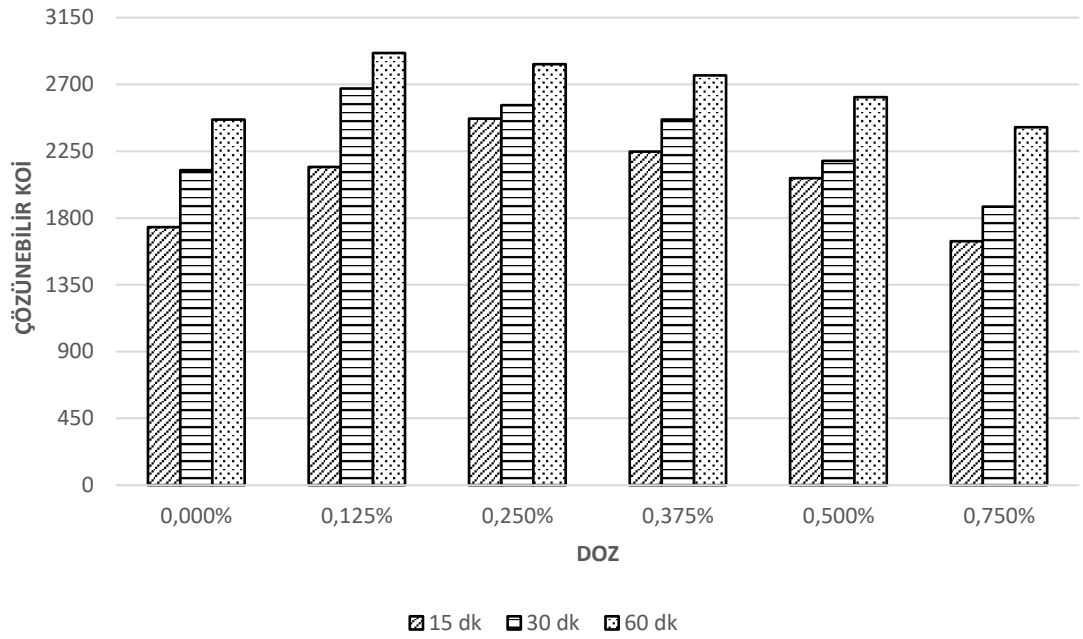
Atık aktif çamurun, pH 10 değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,375 dozuna kadar ÇKOİ konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,375 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle ÇKOİ konsantrasyonunda

azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,375 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun ÇKOİ konsantrasyonu başlangıçta 374 mg/L olarak belirlenirken, pH 10 değerinde aktif hale getirilen %0,375 PMS dozunda ÇKOİ konsantrasyonu 1840 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,375 dozunda uygulanmasıyla ÇKOİ değeri 4,92 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, pH 11 değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,250 dozuna kadar ÇKOİ konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,250 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle ÇKOİ konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,250 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun ÇKOİ konsantrasyonu başlangıçta 374 mg/L olarak belirlenirken, pH 11 değerinde aktif hale getirilen %0,250 PMS dozunda ÇKOİ konsantrasyonu 1989 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,250 dozunda uygulanmasıyla ÇKOİ değeri 5,32 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, pH 9, pH 10 ve pH 11 değerlerinde aktif hale getirilen PMS kullanılarak dezentegre edilmesiyle, her bir pH değeri için PMS dozunda farklı eşik değerler belirlenmiştir. Ancak alkali yöntemle aktive edilen PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında pH 11 değeri ve %0,250 PMS dozunun ÇKOİ konsantrasyonunda 5,32 kat artışa sebep olarak en yüksek değeri verdiği görülmüştür.

Ultrasonik yöntemle aktive edilen PMS uygulamalarının atık aktif çamur dezentegrasyon işlemine bağlı olarak ÇKOİ konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Ultrasonik işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda ÇKOİ konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

Şekil 4.4 incelendiğinde, çalışma kapsamında 15 dk, 30 dk ve 60 dk ultrasonik işlem sürelerinde PMS'nin aktive edilmesiyle gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemleri sonucunda ÇKOİ konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermiş ve atık aktif çamurun ultrasonik yöntemle aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi başarılı bir yöntem olarak değerlendirilmiştir.

Atık aktif çamurun, 15 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,250 dozuna kadar ÇKOİ konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,250 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle ÇKOİ konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,250 PMS dozunun eşik değer olduğu görülmüştür. Ham çamurun ÇKOİ konsantrasyonu başlangıçta 374 mg/L olarak belirlenirken, 15 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilen %0,250 PMS dozunda ÇKOİ konsantrasyonu 2469 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,250 dozunda uygulanmasıyla ÇKOİ değeri 6,60 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 30 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,125 dozuna kadar ÇKOİ

konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,125 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle ÇKOİ konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,125 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun ÇKOİ konsantrasyonu başlangıçta 374 mg/L olarak belirlenirken, 30 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilen %0,125 PMS dozunda ÇKOİ konsantrasyonu 2672 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,125 dozunda uygulanmasıyla ÇKOİ değeri 7,14 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 60 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,125 dozuna kadar ÇKOİ konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,125 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle ÇKOİ konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,125 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun ÇKOİ konsantrasyonu başlangıçta 374 mg/L olarak belirlenirken, 60 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilen %0,125 PMS dozunda ÇKOİ konsantrasyonu 2912 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,125 dozunda uygulanmasıyla ÇKOİ değeri 7,79 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 15 dk, 30 dk ve 60 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilen PMS kullanılarak dezentegre edilmesiyle, her bir ultrasonik banyo işlem süresi için PMS dozunda farklı eşik değerler belirlenmiştir. Ancak ultrasonik yöntemle aktive edilen PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında 60 dk ultrasonik banyo süresi ve %0,125 PMS dozunun ÇKOİ konsantrasyonunda 7,79 kat artışa sebep olarak en yüksek değeri verdiği görülmüştür.

Atık aktif çamurun farklı yöntemler ile aktif hale getirilen PMS kullanılarak dezentegre edilmesi çalışmalarında, ısı aktivasyon yöntemi için sıcaklık değeri ve dozların, alkali aktivasyon yöntemi için pH değeri ve dozların, ultrasonik aktivasyon yöntemi için ultrasonik süre ve dozların ÇKOİ konsantrasyonu üzerindeki etkileri 2 yönlü ANOVA testleri ile belirlenmiştir. Aktivasyon olmayan, sadece PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yönteminde ise dozların ÇKOİ konsantrasyonu üzerindeki etkileri Tek yönlü ANOVA testi kullanılarak belirlenmiştir. İstatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Çalışma kapsamında uygulanan çalışma şartları ve dozların atık aktif çamur ÇKOİ konsantrasyonu üzerindeki etkilerine ilişkin varyans analizi

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	SS	F _{istatistik}	P Değeri
<i>PMS'nin aktivasyon olmayan işlemi</i>				
Doz	6	1254563	332,65	0,000
Hata	14	8800		
<i>PMS'nin ısıtım işlemi ile aktivasyonu</i>				
Sıcaklık Değeri	2	1023450	183,59	0,000
Doz	5	1481735	106,32	0,000
Sıcaklık Değeri x Doz	10	1013450	36,54	0,000
Hata	36	100341		
<i>PMS'nin alkali işlemi ile aktivasyonu</i>				
pH Değeri	2	2828171	326,85	0,000
Doz	5	2989267	138,19	0,000
pH Değeri x Doz	10	558924	12,92	0,000
Hata	36	155753		
<i>PMS'nin ultrasonik işlemi ile aktivasyonu</i>				
Ultrasonik Süre	2	3425824	703,89	0,000
Doz	5	3109328	255,54	0,000
Ultrasonik Süre x Doz	10	332950	13,68	0,000
Hata	36	87606		

Çalışma şartları ve dozlar ile atık aktif çamur ÇKOİ konsantrasyonları arasında tüm denemeler için $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel bir ilişki tespit edilmiştir. Çalışma şartları ve dozlar arasındaki interaksiyonların da $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptanmıştır. Elde edilen verilerden yola çıkılarak çalışma şartları ve dozların atık aktif çamur ÇKOİ konsantrasyonu üzerindeki etkilerinin $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

Atık aktif çamurun oksitleyiciler ile dezentegre edilmesinde, KOİ dezentegrasyon derecesi maksimum değere ulaşmaktadır ve ardından oksitleyicilerin dozu bir eşik değeri aştığında KOİ dezentegrasyon derecesi azalmaya başlamaktadır (Niu ve ark. 2016). Ozon kimyasalının oksitleyici olarak kullanıldığı bir çalışmada ozon 0,15 g/g

AKM dozuna ulaştığında KOİ dezentegrasyon derecesi azalmıştır (Yang ve ark. 2012). Bir başka çalışmada potasyum permanganatın 100 mg/g AKM dozu ile KOİ dezentegrasyon derecesinin maksimum %34'e ulaştığı bildirilmiştir (Wu ve ark. 2015). Potasyum permanganatın 100 mg/g AKM dozu aynı zamanda çamur parçalanmasının eşik değeri idi (Wu ve ark. 2014). Oksitleyicinin daha fazla miktarlarda ilave edilmesi, ÇKOİ içeriğini çamur toprakları yerine süpernatantta oksitlemiştir (Yang ve ark. 2012, Ye ve ark. 2012). Potasyum ferratin (K_2FeO_4) oksidan olarak kullanıldığı çalışmada, 0,81 g/g AKM dozu aşıldığında ÇKOİ/TKOİ oranı artışının önemli olmadığı bildirilmiştir (Ye ve ark. 2012).

30 mg/g AKM PMS dozunda; ÇKOİ değeri ham çamurda 88 mg/L iken 502 mg/L'ye yükselmiştir (Ren et al. 2015). Atık aktif çamur içerisindeki ÇKOİ konsantrasyonu PMS oksidasyonundan sonra 5,7 kat artış göstermiştir (Ren et al. 2015). 30 mg/g AKM PMS dozu aşıldığında süpernatantta ÇKOİ doğrusal olarak azalmıştır. Çalışmada en yüksek doz olarak kullanılan 120 mg/g AKM PMS dozu ise ÇKOİ konsantrasyonunu yalnızca 3,3 kat arttırmıştır (Ren et al. 2015).

140°C'de 60 dakika ısııl işlemden sonra ÇKOİ 14 350 mg/L iken, 180°C'de 60 dakika ısııl işlemden sonra 17 634 mg/L olarak belirlenmiştir (Phothilangka ve ark. 2008). Dolayısıyla özünür KOİ sıcaklık ile beraber yükselme eğilimindedir. Biyogaz oluşumunda ki %80'lik artış, hücre kütlesinin tamamen bozulmasıyla açıklanmıştır (Phothilangka ve ark. 2008).

Atık aktif çamurun düşük sıcaklıklarda dezentegre edilmesini araştıran başka bir çalışmada, en yüksek sıcaklık olarak seçilen 95°C, KOİ özünme derecesini %12,4 ve protein çözünme derecesini %18,6 oranında arttırmıştır (Prorot ve ark. 2011). Bu durum, çamur floklarında bulunan organik maddelerin çözülebilir faza aktarıldığını açıkça göstermektedir.

Atık aktif çamur topraklarını parçalamak ve organik madde salınımını arttırmak için Walawek ve ark. (2016a) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, oksitleyici olarak PMS ve PDS kimyasalı kullanışmış ve 30 dk dezentegrasyon işlemine devam edilmiştir. PMS ve PDS'nin aktivasyonu için 60 ve 90°C sıcaklık değerleri kullanılmıştır. ÇKOİ değeri; PDS için 60°C'de 1446 mg O_2/L , 90°C'de 2077 mg O_2/L olarak bulunmuştur

(Wacławek ve ark. 2016a). PMS ön işleminde ise ÇKOİ değeri 60°C’de 1805 mg O₂/L, 90°C’de 2311 mg O₂/L değerine yükselmiştir (Wacławek ve ark. 2016a). Susuzlaştırma verimi için analiz edilen çamur hacim indeksi (SVI) değeri, PDS ön işlemi için 60°C ve 90°C’de sırasıyla %63 ve %77 oranında azalmaya sebep olurken, PMS ön işlemi %78 ve %82 oranında azalmaya sebep olmuştur (en yüksek oksidan dozlarında bulunan değerlerdir) (Wacławek ve ark. 2016a).

Wacławek ve ark. (2016a) yaptıkları çalışmada, PMS’nin PDS karşın daha başarılı sonuçlar göstermesi sebebiyle, PMS ile atık aktif çamurun dezentegrasyonunu daha detaylı bir şekilde incelemişlerdir (Wacławek ve ark. 2016b). Atık aktif çamur dezentegrasyonu için bu çalışmada 10 farklı PMS dozu kullanılmış ve sıcaklık değerleri 50°C, 70°C ve 90°C olarak seçilmiştir. Belirlenen bu şartlar altında gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemi 30 dk boyunca sürdürülmüştür. Oda sıcaklığında ÇKOİ konsantrasyonu PMS dozu ile doğru orantılı olarak, ham çamurda 145 mg O₂/L’den, 409 mg O₂/L’ye artış göstermiştir (Wacławek ve ark. 2016b). ÇKOİ konsantrasyonu; en yüksek PMS (oxone) dozu kullanıldığında, 50°C, 70°C ve 90°C sıcaklık değerlerinde ısıtılardan sonra sırasıyla 1415, 1812 ve 2312 mg O₂/L’ye belirlenmiştir (Wacławek ve ark. 2016b).

Erkan (2016) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, atık aktif çamuru dezentegre edebilmek için oksitleyici olarak hidrojen peroksit (HP), kalsiyum hipoklorit (CHC), PMS ve PDS kullanılmıştır (Erkan 2019). 30°C, 45°C ve 60°C sıcaklık değerlerinin kullanıldığı ve dezentegrasyon süresinin 30 dk olduğu çalışmada, en yüksek ÇKOİ konsantrasyonu 60°C sıcaklık değeri altında PMS’nin oksitleyici olarak kullanıldığı uygulamada elde edilmiştir (Erkan 2019). Atık aktif çamurun KOİ dezentegrasyon dereceleri; PMS>CHC>PDS>HP olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada da görüldüğü üzere, atık aktif çamurun dezentegre edilmesinde PMS kullanımının başarılı olduğu tespit edilmiştir.

pH değerinin 4’den 11 seviyesine kadar sadece alkali ilavesi ile gerçekleştirilen dezentegrasyon işleminde, atık aktif çamurun hidrolizi ve asitleştirilmesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Chen ve ark. 2007). pH 8, 9, 10 ve 11 değerleri, ÇKOİ konsantrasyonunu en yüksek değerlere ulaştırmıştır (Chen ve ark. 2007). Nötr pH

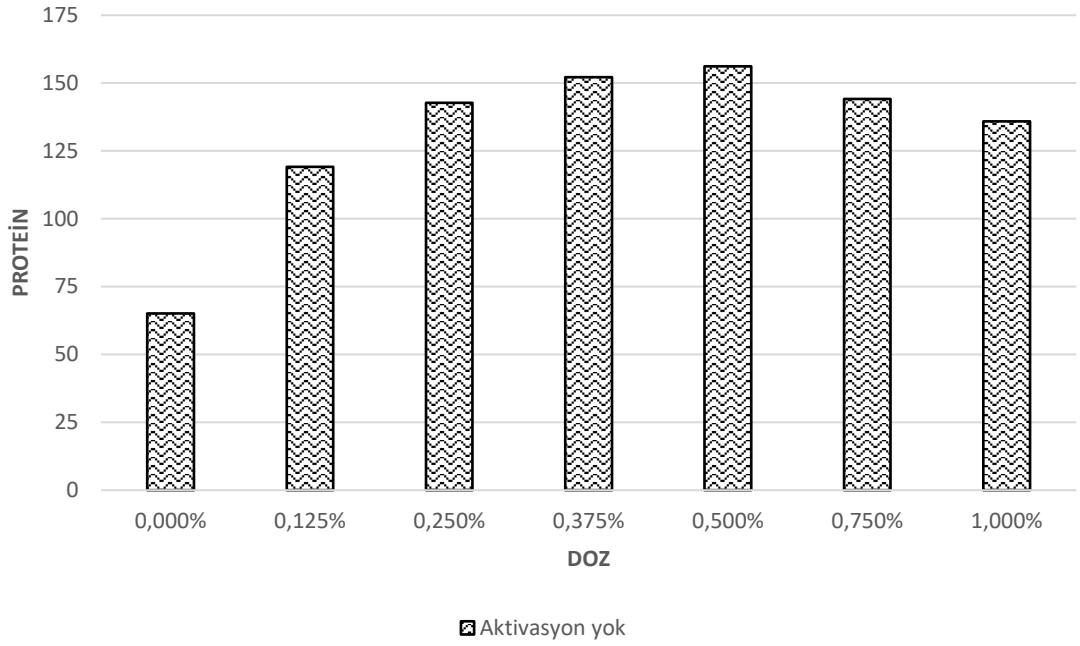
değerlerinde (6 ve 7) ise en düşük ÇKOİ konsantrasyonu elde edilmiştir (Chen ve ark. 2007). Atık aktif çamurun 50-90°C sıcaklık ve pH 8-11 değerleri arasında anaerobik arıtımı için ön arıtma aşaması olarak çözündürülmesi üzerinde bir çalışma yapılmıştır (Vlyssides ve Karlis 2004). En yüksek ÇKOİ konsantrasyonu, 90°C sıcaklık değeri ve pH 9 değerinde yapılan işlem ile elde edilmiştir (Vlyssides ve Karlis 2004). Atık çamura uygulanan farklı dezentegrasyon yöntemlerinin (mekanik, termal ve kimyasal) çamurun çözünebilirliğine olan etkisi, ÇKOİ parametresindeki değişimler üzerinden kıyaslanmıştır (Çırakoğlu ve ark. 2017). Alkali dezentegrasyon denemeleri kapsamında atık aktif çamura pH değeri 9, 10 ve 11 olacak şekilde NaOH ve KOH ilave edilmiştir (Çırakoğlu ve ark. 2017). Çalışma sonucunda NaOH ile gerçekleştirilen dezentegrasyon yönteminin daha yüksek ÇKOİ değerine ulaştığı görülmüştür.

Bir çalışmada çamurun arıtılması ve hacminin azaltılması amacıyla fenton kimyasalı ve ultrasonik yöntemin verimlilikleri ayrı ayrı ve birlikte incelenmiştir (Rahmani ve ark. 2019). Ultrasonik aktivasyon yöntemi için reaksiyon tankı 5 litrelik bir ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmiştir (Rahmani ve ark. 2019). Reaksiyon tankı 40 kHz frekans değerine ayarlanmış ve belli aralıklarla örnek alınmıştır. Sonuç olarak, fenton kimyasalı ve ultrasonik yöntemin birlikte uygulaması ÇKOİ/KOİ oranını yüksek oranda azaltmıştır (Rahmani ve ark. 2019). Ayrıca 60 dk ila 90 dk arasındaki işlem süresinin ÇKOİ/KOİ oranını önemli derecede etkilemediği görülmüştür (Rahmani ve ark. 2019).

4.2. PMS Oksidasyonunun Protein Konsantrasyonu Üzerine Etkisi

Protein konsantrasyonu, atık aktif çamurun dezentegrasyonunda verimliliği değerlendirmek amacıyla yaygın olarak kullanılan parametrelerden biridir. Atık aktif çamura dezentegrasyon yöntemlerinin uygulanması ile flok yapısı ve hücre duvarları tahrip edilmektedir. Ardından atık çamur içerisinde tutulan su ve organik bileşikler sıvı faza serbest bırakılmaktadır. Böylece atık aktif çamurun sıvı fazında protein konsantrasyonu artış göstermektedir.

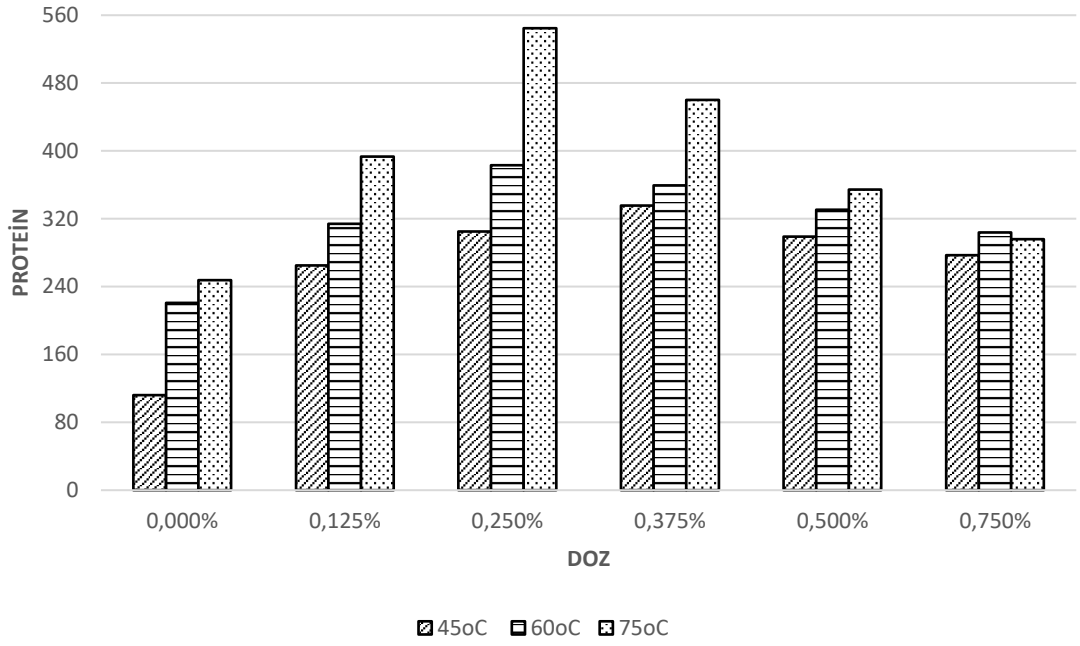
Atık aktif çamura, aktivasyon yöntemi olmadan farklı dozlarda PMS kimyasalı uygulanmasıyla gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemine bağlı olarak protein konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. Aktivasyon olmayan, sadece PMS ile dezentegre edilen çamurlarda protein konsantrasyonlarının PMS dozuna bağlı değişimleri

Şekil 4.5’de görüldüğü üzere, atık aktif çamurun aktivasyon yöntemi olmadan sadece PMS kimyasalı kullanılarak dezentegre edilmesi ile protein konsantrasyonunun artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu dezentegrasyon yönteminde, PMS’nin %0,500 dozuna kadar protein konsantrasyonunu arttırdığı görülmüştür. PMS’nin %0,500 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle protein konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,500 PMS dozunun eşik değer olduğu görülmüştür. Ham çamurun protein konsantrasyonu başlangıçta 56 mg/L olarak belirlenirken, aktivasyon olmayan %0,500 PMS dozunda protein konsantrasyonu 156 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS’nin atık aktif çamura %0,500 dozunda uygulanmasıyla protein değerinin 2,79 kat artış gösterdiği bulunmuştur.

Isıl yöntemle aktive edilen PMS uygulamalarının atık aktif çamur dezentegrasyon işlemine bağlı olarak protein konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. Isıl işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda protein konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

Şekil 4.6 incelendiğinde, çalışma kapsamında 45°C, 60°C ve 75°C sıcaklık değerlerinde PMS'nin aktive edilmesiyle gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemleri sonucunda protein konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermiş ve atık aktif çamurun ısıl yöntemle aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi başarılı bir yöntem olarak değerlendirilmiştir.

Atık aktif çamurun, 45°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,375 dozuna kadar protein konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,375 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle protein konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,375 PMS dozunun eşik değer olduğu görülmüştür. Ham çamurun protein konsantrasyonu başlangıçta 56 mg/L olarak belirlenirken, 45°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilen %0,375 PMS dozunda protein konsantrasyonu 335 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,375 dozunda uygulanmasıyla protein değeri 5,98 kat artmıştır.

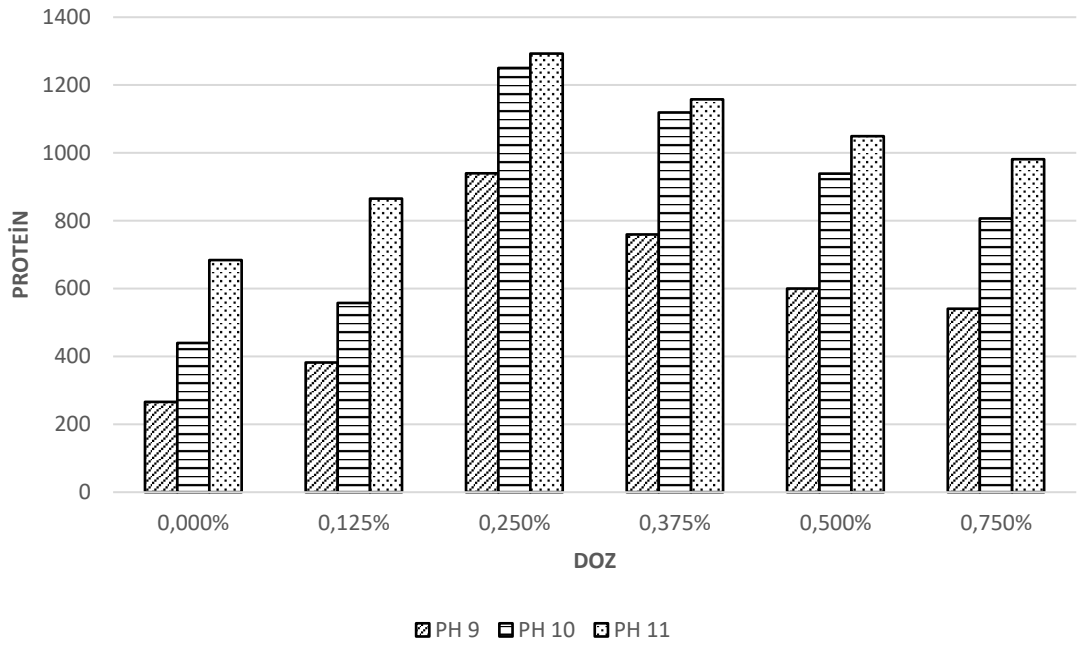
Atık aktif çamurun, 60°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,250 dozuna kadar protein konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,250 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle protein

konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,250 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun protein konsantrasyonu başlangıçta 56 mg/L olarak belirlenirken, 60°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilen %0,250 PMS dozunda protein konsantrasyonu 383 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,250 dozunda uygulanmasıyla protein değeri 6,84 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 75°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,250 dozuna kadar protein konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,250 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle protein konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,250 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun protein konsantrasyonu başlangıçta 56 mg/L olarak belirlenirken, 75°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilen %0,250 PMS dozunda protein konsantrasyonu 545 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,250 dozunda uygulanmasıyla protein değeri 9,73 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 45°C, 60°C ve 75°C sıcaklık değerlerinde aktif hale getirilen PMS kullanılarak dezentegre edilmesiyle, her bir sıcaklık değeri için PMS dozunda farklı eşik değerler belirlenmiştir. Ancak ısıl yöntemle aktive edilen PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında 75°C sıcaklık değeri ve %0,250 PMS dozunun protein konsantrasyonunda 9,73 kat artışa sebep olarak en yüksek değeri verdiği görülmüştür.

Alkali yöntemle aktive edilen PMS uygulamalarının atık aktif çamur dezentegrasyon işlemine bağlı olarak protein konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Alkali işleme aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda protein konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

Şekil 4.7 incelendiğinde, çalışma kapsamında pH 9, pH 10 ve pH 11 değerlerinde PMS'nin aktive edilmesiyle gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemleri sonucunda protein konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermiş ve atık aktif çamurun alkali yöntemle aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi başarılı bir yöntem olarak değerlendirilmiştir.

Atık aktif çamurun, pH 9 değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,250 dozuna kadar protein konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,250 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle protein konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,250 PMS dozunun eşik değer olduğu görülmüştür. Ham çamurun protein konsantrasyonu başlangıçta 56 mg/L olarak belirlenirken, pH 9 değerinde aktif hale getirilen %0,250 PMS dozunda protein konsantrasyonu 940 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,250 dozunda uygulanmasıyla protein değeri 16,79 kat artmıştır.

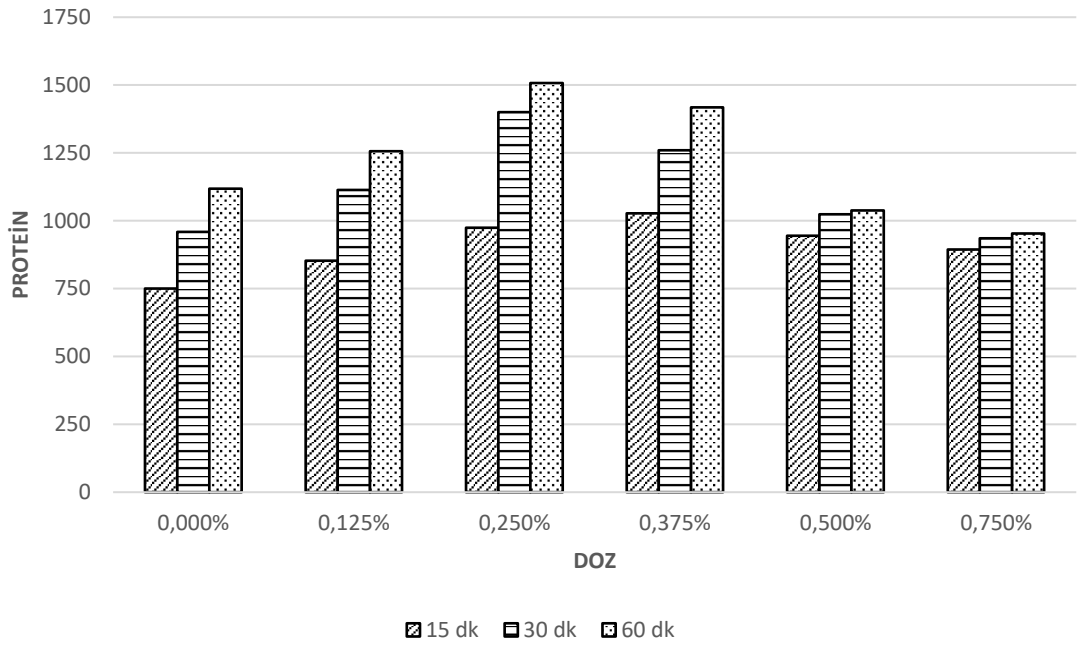
Atık aktif çamurun, pH 10 değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,250 dozuna kadar protein konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,250 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle protein konsantrasyonunda

azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,250 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun ÇKOİ konsantrasyonu başlangıçta 56 mg/L olarak belirlenirken, pH 10 değerinde aktif hale getirilen %0,250 PMS dozunda protein konsantrasyonu 1250 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,250 dozunda uygulanmasıyla protein değeri 22,32 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, pH 11 değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,250 dozuna kadar protein konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,250 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle protein konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,250 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun protein konsantrasyonu başlangıçta 56 mg/L olarak belirlenirken, pH 11 değerinde aktif hale getirilen %0,250 PMS dozunda protein konsantrasyonu 1293 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,250 dozunda uygulanmasıyla protein değeri 23,09 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, pH 9, pH 10 ve pH 11 değerlerinde aktif hale getirilen PMS kullanılarak dezentegre edilmesiyle, her bir pH değeri için PMS dozunda farklı eşik değerler belirlenmiştir. Ancak alkali yöntemle aktive edilen PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında pH 11 değeri ve %0,250 PMS dozunun protein konsantrasyonunda 23,09 kat artışa sebep olarak en yüksek değeri verdiği görülmüştür.

Ultrasonik yöntemle aktive edilen PMS uygulamalarının atık aktif çamur dezentegrasyon işlemine bağlı olarak protein konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Ultrasonik işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda protein konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

Şekil 4.8 incelendiğinde, çalışma kapsamında 15 dk, 30 dk ve 60 dk ultrasonik işlem sürelerinde PMS'nin aktive edilmesiyle gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemleri sonucunda protein konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermiş ve atık aktif çamurun ultrasonik yöntemle aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi başarılı bir yöntem olarak değerlendirilmiştir.

Atık aktif çamurun, 15 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,375 dozuna kadar protein konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,375 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle protein konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,375 PMS dozunun eşik değer olduğu görülmüştür. Ham çamurun protein konsantrasyonu başlangıçta 56 mg/L olarak belirlenirken, 15 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilen %0,375 PMS dozunda protein konsantrasyonu 1027 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,375 dozunda uygulanmasıyla protein değeri 18,34 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 30 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,250 dozuna kadar protein

konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,250 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle protein konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,250 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun protein konsantrasyonu başlangıçta 56 mg/L olarak belirlenirken, 30 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilen %0,250 PMS dozunda protein konsantrasyonu 1400 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,250 dozunda uygulanmasıyla protein değeri 25 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 60 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,250 dozuna kadar protein konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,250 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle protein konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,250 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun protein konsantrasyonu başlangıçta 56 mg/L olarak belirlenirken, 60 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilen %0,250 PMS dozunda protein konsantrasyonu 1507 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,250 dozunda uygulanmasıyla protein değeri 26,91 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 15 dk, 30 dk ve 60 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilen PMS kullanılarak dezentegre edilmesiyle, her bir ultrasonik banyo işlem süresi için PMS dozunda farklı eşik değerler belirlenmiştir. Ancak ultrasonik yöntemle aktive edilen PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında 60 dk ultrasonik banyo süresi ve %0,250 PMS dozunun protein konsantrasyonunda 26,91 kat artışa sebep olarak en yüksek değeri verdiği görülmüştür.

Atık aktif çamurun farklı yöntemler ile aktif hale getirilen PMS kullanılarak dezentegre edilmesi çalışmalarında, ısı aktivasyon yöntemi için sıcaklık değeri ve dozların, alkali aktivasyon yöntemi için pH değeri ve dozların, ultrasonik aktivasyon yöntemi için ultrasonik süre ve dozların protein konsantrasyonu üzerindeki etkileri 2 yönlü ANOVA testleri ile belirlenmiştir. Aktivasyon olmayan, sadece PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yönteminde ise dozların protein konsantrasyonu üzerindeki etkileri Tek yönlü ANOVA testi kullanılarak belirlenmiştir. İstatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.2'de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Çalışma kapsamında uygulanan çalışma şartları ve dozların atık aktif çamur protein konsantrasyonu üzerindeki etkilerine ilişkin varyans analizi

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	SS	F _{istatistik}	P Değeri
<i>PMS'nin aktivasyon olmayan işlemi</i>				
Doz	6	17597,8	79,89	0,000
Hata	14	514		
<i>PMS'nin ısıtım işlem ile aktivasyonu</i>				
Sıcaklık Değeri	2	123571	224,48	0,000
Doz	5	263979	191,82	0,000
Sıcaklık Değeri x Doz	10	53879	19,58	0,000
Hata	36	9909		
<i>PMS'nin alkali işlem ile aktivasyonu</i>				
pH Değeri	2	1655895	1577,10	0,000
Doz	5	2982830	1136,36	0,000
pH Değeri x Doz	10	103341	19,68	0,000
Hata	36	18899		
<i>PMS'nin ultrasonik işlem ile aktivasyonu</i>				
Ultrasonik Süre	2	888479	676,81	0,000
Doz	5	1064338	324,31	0,000
Ultrasonik Süre x Doz	10	296106	45,11	0,000
Hata	36	23629		

Çalışma şartları ve dozlar ile atık aktif çamur protein konsantrasyonları arasında tüm denemeler için $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel bir ilişki tespit edilmiştir. Çalışma şartları ve dozlar arasındaki etkileşimlerin de $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptanmıştır. Elde edilen verilerden yola çıkılarak çalışma şartları ve dozların atık aktif çamur protein konsantrasyonu üzerindeki etkilerinin $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

Potasyum ferratin oksidan olarak kullanıldığı çalışmada, protein konsantrasyonu önce artmış, daha sonra azalmıştır. Potasyum ferratin 40 mg/g dozundan daha düşük miktarlarda uygulanmasıyla sıkıca bağlı hücre dışı polimerik maddelerde proteinlerin

neredeyse sabit olduğu ve daha yüksek dozlarda ise azaldığı bildirilmiştir (Ye ve ark. 2012).

Bir başka çalışmada, 30 mg PMS/g AKM dozunda süpernatant içerisinde protein konsantrasyonunu KOİ ile benzer eğilim göstererek artmıştır. Daha yüksek PMS dozlarında ise protein konsantrasyonu azalmaktadır (Ren ve ark. 2015). Yüksek PMS dozlarında hücre dışı polimerik maddelerde proteinlerin azalması, tirozin ve triptofan gibi bazı protein türlerinin oksidanlar tarafından kolayca oksitlenmesinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Wingender ve ark. 1999).

pH değerinin 4'den 11 seviyesine kadar sadece alkali ilavesi ile gerçekleştirilen dezentegrasyon işleminde, atık aktif çamurun hidrolizi ve asitleştirilmesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Chen ve ark. 2007). pH 8, 9, 10 ve 11 değerleri, protein konsantrasyonunu en yüksek değerlere ulaştırmıştır (Chen ve ark. 2007). Nötr pH değerlerinde (6 ve 7) ise en düşük protein konsantrasyonları elde edilmiştir.

Bir başka çalışmada protein içeriği PMS dozunun artması ile birlikte artmış, daha sonra doz 10 mg/g AKM değerini aştığında azalmıştır (Niu ve ark. 2016). Sıkıca bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında 10 mg/g AKM PMS dozunda önemli ölçüde değişmemiş, daha sonra yüksek oranda azalmıştır (Niu ve ark. 2016). Çözünebilir ve gevşek bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında ise PMS dozu 2 mg/g AKM'den 10 mg/g AKM'ye yükseltildiğinde hızla artmış ve 10 mg/g AKM dozunda maksimum seviyeye ulaşmıştır (Niu ve ark. 2016).

Bir başka çalışmada 95°C sıcaklıkta gerçekleştirilen dezentegrasyon işleminde protein çözünme derecesi %18,6 oranında artış göstermiştir (Prorot ve ark. 2011). Bu durum protein içeriğinin çamur floklarından çözünür fraksiyona transferini açıkça göstermektedir (Prorot ve ark. 2011).

Wacławek ve ark. (2016a) yaptıkları çalışmada, PMS'nin PDS karşın daha başarılı sonuçlar göstermesi sebebiyle, PMS ile atık aktif çamurun dezentegre edilmesini daha detaylı bir şekilde incelemişlerdir (Wacławek ve ark. 2016b). Atık aktif çamur dezentegrasyonu için bu çalışmada 10 farklı PMS dozu kullanılmış ve sıcaklık değerleri 50°C, 70°C ve 90°C olarak seçilmiştir. Belirlenen bu şartlar altında gerçekleştirilen

dezentegrasyon işlemi 30 dk boyunca sürdürülmüştür. Oda sıcaklığında protein konsantrasyonu PMS dozu ile doğru orantılı olarak, ham çamurda 25 mg/L'den 330 mg/L'ye yükselmiştir (Wacławek ve ark. 2016b). Aynı zamanda protein konsantrasyonu 50°C, 70°C ve 90°C sıcaklık değerlerinde ısı aktivasyonundan sonra sırasıyla 428, 509 ve 635 mg O₂/L değerine yükselmiştir (Wacławek ve ark. 2016b).

Erkan (2016) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, atık aktif çamuru dezentegre edebilmek için oksitleyici olarak hidrojen peroksit (HP), kalsiyum hipoklorit (CHC), PMS ve PDS kullanılmıştır (Erkan 2019). 30°C, 45°C ve 60°C sıcaklık değerlerinin kullanıldığı ve dezentegrasyon süresinin 30 dk olduğu çalışmada, ham çamurda protein konsantrasyonu 157,6 mg/L olarak bildirilmiştir (Erkan 2019). Protein konsantrasyonları 30°C aktivasyonu ile birlikte HP ve CHC oksidasyonu ile 226,6 ve 643,1 mg/L'ye yükselirken, PMS ve PDS oksidasyonu ile 112,3 ve 96,9 mg/L'ye düşmüştür (Erkan 2019). Ancak, ham çamur ile karşılaştırıldığında hemen hemen tüm yöntemlerde gevşek bağlı hücre dışı polimerik yapısında protein konsantrasyonunun arttığı, sıkıca bağlı hücre dışı polimerik yapıda ise protein konsantrasyonunun azaldığı bildirilmiştir (Erkan 2019). Sonuç olarak HP, CHC, PMS ve PDS oksidasyonları atık çamur floklarının bozulduğu ve parçalandığı gösterilmiştir (Erkan 2019). Ayrıca PMS oksidasyonunda protein konsantrasyonu 30°C'den 60°C'ye yükseldiğinde kademeli olarak artmıştır (Erkan 2019).

Farklı geçiş metalleri kullanılarak aktive edilen PMS ve PDS'nin, atık aktif çamurun anaerobik artımı üzerindeki etkisi incelenmiştir (Luo ve ark. 2020). Kontrol reaktöründe protein konsantrasyonu 272,9 mg/L olarak belirlenmiştir. PDS/Fe, PDS/Zn ve PDS/MnO₂ işlemleri sırasıyla 727, 744 ve 458,7 mg/L protein konsantrasyonlarına sebep olurken, PMS/Fe, PMS/Zn ve PMS/MnO₂ işlemleri protein konsantrasyonlarını sırasıyla 805,7, 843,1 ve 877,7 mg/L değerlerine arttırmıştır (Luo ve ark. 2020). Sonuçlarda görüldüğü üzere PDS ve PMS'nin farklı geçiş metalleri ile aktive edilmesiyle gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemi protein konsantrasyonunu arttırmıştır. Ancak PMS, PDS'ye göre daha yüksek protein çözünürlüğüne yol açmıştır (Luo ve ark. 2020).

Oda ve 80°C sıcaklıklarda farklı persülfat dozları kullanılarak, atık aktif çamurun dezentegrasyonu incelenmiştir (Kim ve ark. 2016). Oda sıcaklığında gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışmalarında değerlendirilen parametreler, büyük değişikliklere uğramamış hatta sabit kalarak herhangi bir yarar sağlamamıştır (Kim ve ark. 2016). Ancak PMS ve PDS'nin 80°C'de aktif hale getirilmesi ile atık aktif çamurun dezentegre edilmesi sonucu, gevşek bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında proteini arttırmış, sıkıca bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında proteini azaltmıştır. 80°C'de aktif hale getirilen PMS işleminde, protein içeriği ilk 5 dk içerisinde hızla azalmış ve daha sonra reaksiyon süresinin geri kalanında kademeli olarak artmıştır.

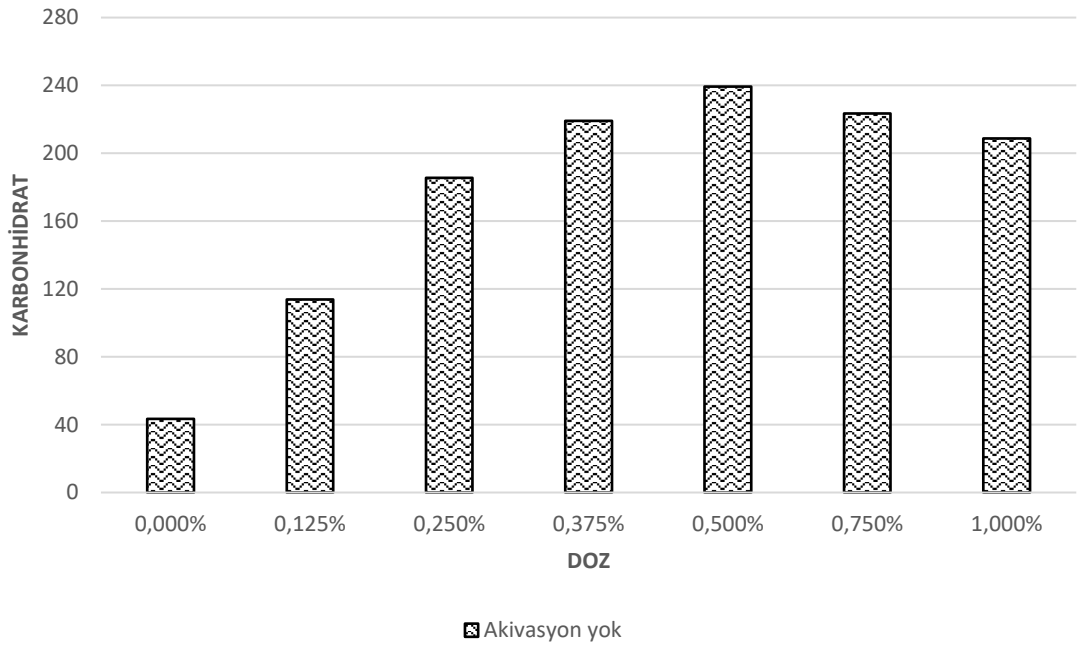
Atık aktif çamur susuzlaştırma veriminin artırılması ve hücre dışı polimerik maddeler ile susuzlaştırma arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla PMS ve PDS kimyasalları ısıtma ve alkali yöntem ile aktive edilmiştir (Lee ve ark. 2016). Oksitleyicileri ısıtma yöntemi ile aktif hale getirebilmek amacıyla 50 ve 80°C sıcaklık değerleri ve alkali yöntem ile aktif hale getirebilmek amacıyla NaOH ve KOH kimyasalları kullanılmıştır (Lee ve ark. 2016). Hemen hemen tüm dezentegrasyon yöntemlerinde çözünür kısımda ve gevşek bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında protein konsantrasyonu kontrole kıyasla artmıştır (Lee ve ark. 2016). Bununla birlikte sıkıca bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında protein konsantrasyonu çoğu dezentegrasyon yönteminde azalmıştır. Bu sonuçlar, dezentegrasyon yöntemlerinin çamur floklarını bozduğunu ve parçaladığını göstermektedir. Birkaç dezentegrasyon yönteminde sıkıca bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında protein konsantrasyonunun artması, hücre dışı polimerik maddelerin bir kısmının hücrelere çok güçlü bir şekilde bağlı olması ile açıklanmıştır (Lee ve ark. 2016). Kimyasal oksidasyon yöntemleri, hücre dışı polimerik madde yapısını çözmek yerine bozmaktadır (Lee ve ark. 2016). Alkali ilavesi ile aktive edilmiş persülfat sistemleri tarafından atık aktif çamurun parçalanması, oksidasyondan ziyade alkali hücre tahribine dayanmaktadır. Bu oksidatif bozunma ile salınan hücre dışı polimerik maddelerin kaybını en aza indirmektedir (Lee ve ark. 2016).

4.3. PMS Oksidasyonunun Karbonhidrat Konsantrasyonu Üzerine Etkisi

Karbonhidrat konsantrasyonu, atık aktif çamurun dezentegrasyonunda verimliliği değerlendirmek amacıyla yaygın olarak kullanılan parametrelerden biridir. Atık aktif çamura dezentegrasyon yöntemlerinin uygulanması ile flok yapısı ve hücre duvarları

tahrip edilmektedir. Ardından atık çamur içerisinde tutulan su ve organik bileşikler sıvı faza serbest bırakılmaktadır. Böylece atık aktif çamurun sıvı fazında karbonhidrat konsantrasyonu da artış göstermektedir.

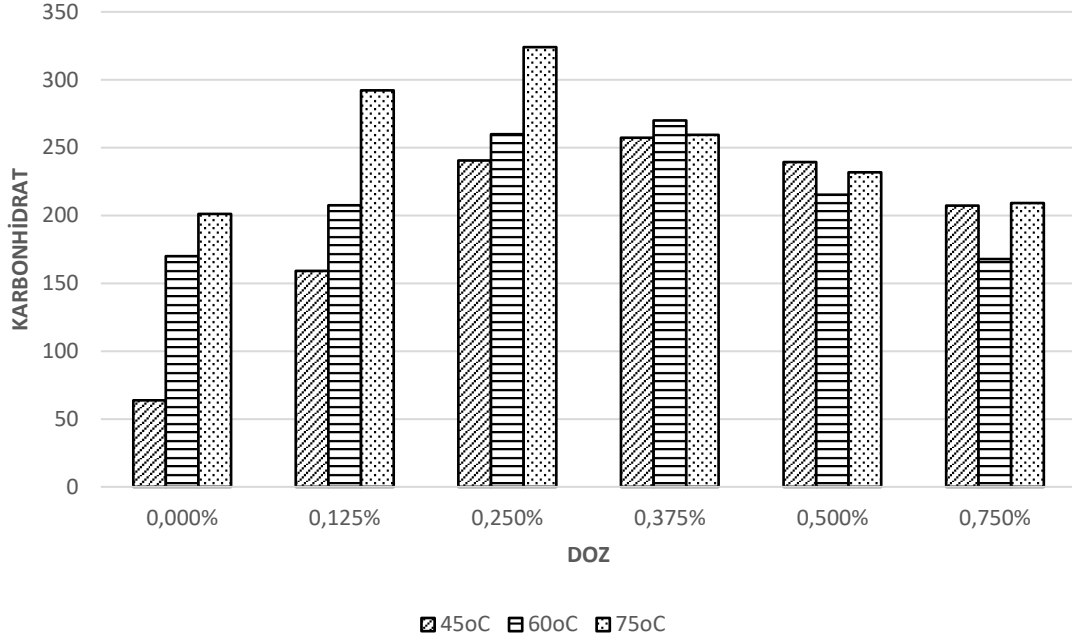
Atık aktif çamura, aktivasyon yöntemi olmadan farklı dozlarda PMS kimyasalı uygulanmasıyla gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemine bağlı olarak karbonhidrat konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Aktivasyon olmayan PMS ile dezentegre edilen çamurlarda karbonhidrat konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

Şekil 4.9’da görüldüğü üzere, atık aktif çamurun aktivasyon yöntemi olmadan sadece PMS kimyasalı kullanılarak dezentegre edilmesi ile karbonhidrat konsantrasyonunun artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu dezentegrasyon yönteminde, PMS’nin %0,500 dozuna kadar karbonhidrat konsantrasyonunu arttırdığı görülmüştür. PMS’nin %0,500 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle karbonhidrat konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,500 PMS dozunun eşik değer olduğu görülmüştür. Ham çamurun karbonhidrat konsantrasyonu başlangıçta 37 mg/L olarak belirlenirken, %0,500 PMS dozunda karbonhidrat konsantrasyonu 239 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS’nin atık aktif çamura %0,500 dozunda uygulanmasıyla karbonhidrat değerinin 6,46 kat artış gösterdiği bulunmuştur.

Isıl yöntemle aktive edilen PMS uygulamalarının atık aktif çamur dezentegrasyon işlemine bağlı olarak karbonhidrat konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Isıl işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda karbonhidrat konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

Şekil 4.10 incelendiğinde, çalışma kapsamında 45°C, 60°C ve 75°C sıcaklık değerlerinde PMS'nin aktive edilmesiyle gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemleri sonucunda karbonhidrat konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermiş ve atık aktif çamurun ısıl yöntemle aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi başarılı bir yöntem olarak değerlendirilmiştir.

Atık aktif çamurun, 45°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,375 dozuna kadar karbonhidrat konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,375 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle karbonhidrat konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,375 PMS dozunun eşik değer olduğu görülmüştür. Ham çamurun karbonhidrat konsantrasyonu başlangıçta 37 mg/L olarak belirlenirken, 45°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilen %0,375 PMS dozunda karbonhidrat konsantrasyonu 257 mg/L değerine ulaşmıştır.

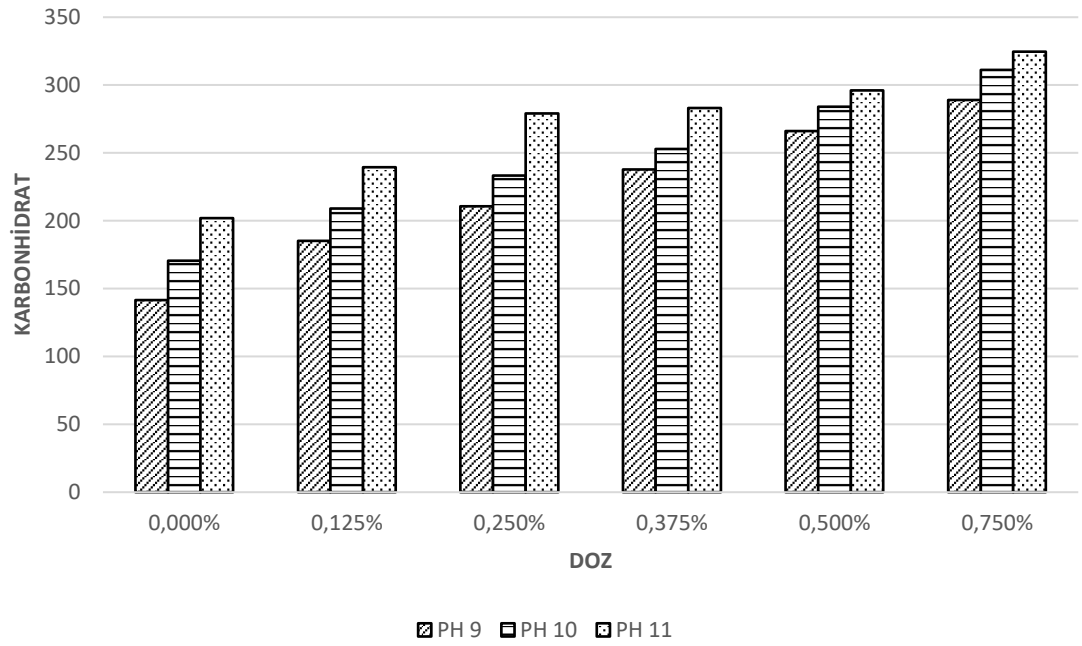
PMS'nin atık aktif çamura %0,375 dozunda uygulanmasıyla karbonhidrat değeri 6,95 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 60°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,375 dozuna kadar karbonhidrat konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,375 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle karbonhidrat konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,375 PMS dozunun eşik değer olduğu görülmüştür. Ham çamurun karbonhidrat konsantrasyonu başlangıçta 37 mg/L olarak belirlenirken, 60°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilen %0,375 PMS dozunda karbonhidrat konsantrasyonu 270 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,375 dozunda uygulanmasıyla karbonhidrat değeri 7,30 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 75°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,250 dozuna kadar karbonhidrat konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,250 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle karbonhidrat konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,250 PMS dozunun eşik değer olduğu görülmüştür. Ham çamurun karbonhidrat konsantrasyonu başlangıçta 37 mg/L olarak belirlenirken, 75°C sıcaklık değerinde aktif hale getirilen %0,250 PMS dozunda karbonhidrat konsantrasyonu 324 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,250 dozunda uygulanmasıyla karbonhidrat değeri 8,76 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 45°C, 60°C ve 75°C sıcaklık değerlerinde aktif hale getirilen PMS kullanılarak dezentegre edilmesiyle, her bir sıcaklık değeri için PMS dozunda farklı eşik değerler belirlenmiştir. Ancak ısıl yöntemle aktive edilen PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında 75°C sıcaklık değeri ve %0,250 PMS dozunun karbonhidrat konsantrasyonunda 8,76 kat artışa sebep olarak en yüksek değeri verdiği görülmüştür.

Alkali yöntemle aktive edilen PMS uygulamalarının atık aktif çamur dezentegrasyon işlemine bağlı olarak karbonhidrat konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Alkali işleme aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda karbonhidrat konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

Şekil 4.11 incelendiğinde, çalışma kapsamında pH 9, pH 10 ve pH 11 değerlerinde PMS'nin aktive edilmesiyle gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemleri sonucunda karbonhidrat konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermiş ve atık aktif çamurun alkali yöntemle aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi başarılı bir yöntem olarak değerlendirilmiştir.

Atık aktif çamurun, pH 9 değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,750 dozuna kadar karbonhidrat konsantrasyonunu arttırmıştır. Diğer parametrelerin aksine, PMS'nin kullanılmasıyla atık aktif çamurun karbonhidrat konsantrasyonunda azalma gerçekleşmemiş ve bu deneme için PMS dozunun eşik değeri belirlenememiştir. Ham çamurun karbonhidrat konsantrasyonu başlangıçta 37 mg/L olarak belirlenirken, pH 9 değerinde aktif hale getirilen %0,750 PMS dozunda karbonhidrat konsantrasyonu 289 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,750 dozunda uygulanmasıyla karbonhidrat değeri 7,81 kat artmıştır.

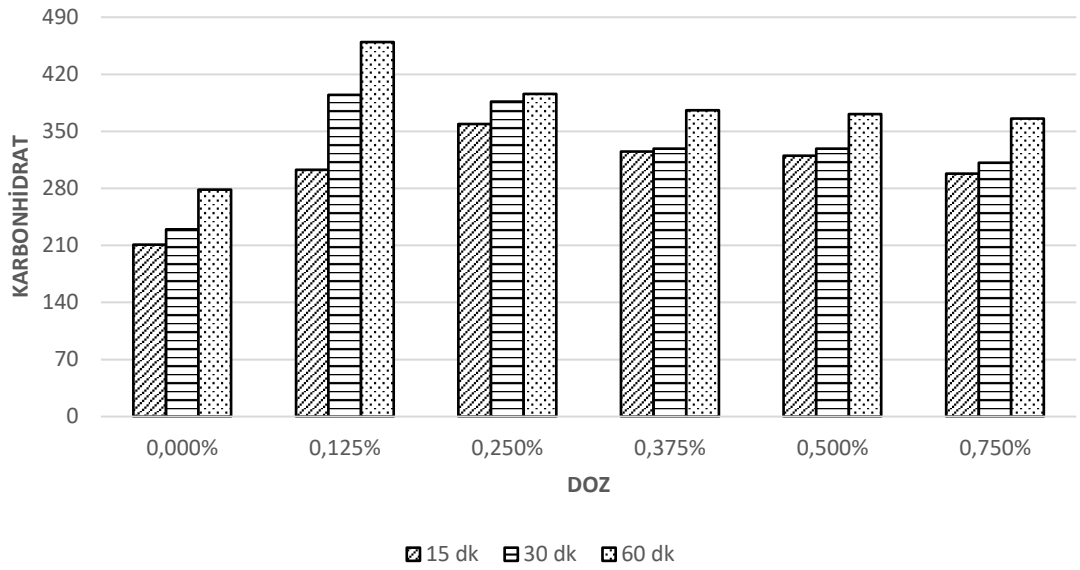
Atık aktif çamurun, pH 10 değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,750 dozuna kadar karbonhidrat konsantrasyonunu arttırmıştır. Diğer parametrelerin aksine, PMS'nin kullanılmasıyla atık aktif çamur karbonhidrat

konsantrasyonunda azalma gerçekleşmemiş ve bu deneme için PMS dozunun eşik değeri belirlenememiştir. Ham çamurun karbonhidrat konsantrasyonu başlangıçta 37 mg/L olarak belirlenirken, pH 10 değerinde aktif hale getirilen %0,750 PMS dozunda karbonhidrat konsantrasyonu 311 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,750 dozunda uygulanmasıyla karbonhidrat değeri 8,41 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, pH 11 değerinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,750 dozuna kadar karbonhidrat konsantrasyonunu arttırmıştır. Diğer parametrelerin aksine, PMS'nin kullanılmasıyla atık aktif çamur karbonhidrat konsantrasyonunda azalma gerçekleşmemiş ve bu deneme için PMS dozunun eşik değeri belirlenememiştir. Ham çamurun karbonhidrat konsantrasyonu başlangıçta 37 mg/L olarak belirlenirken, pH 11 değerinde aktive edilen %0,750 PMS dozunda karbonhidrat konsantrasyonu 325 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,750 dozunda uygulanmasıyla karbonhidrat değeri 8,78 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun pH 9, pH 10 ve pH 11 değerlerinde aktif hale getirilen PMS kullanılarak dezentegre edilmesiyle, her alkali şart için PMS dozlarının eşik değerleri belirlenememiştir. Ancak alkali yöntemle aktive edilen PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında pH 11 değeri ve %0,750 PMS dozunun karbonhidrat konsantrasyonunda 8,78 kat artışa sebep olarak en yüksek değeri verdiği görülmüştür.

Ultrasonik yöntemle aktive edilen PMS uygulamalarının atık aktif çamur dezentegrasyon işlemine bağlı olarak karbonhidrat konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Ultrasonik işlemle aktif hale getirilmiş PMS ile dezentegre edilen çamurlarda karbonhidrat konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

Şekil 4.12 incelendiğinde, çalışma kapsamında 15 dk, 30 dk ve 60 dk ultrasonik işlem sürelerinde PMS'nin aktive edilmesiyle gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemleri sonucunda karbonhidrat konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermiş ve atık aktif çamurun ultrasonik yöntemle aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi başarılı bir yöntem olarak değerlendirilmiştir.

Atık aktif çamurun, 15 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,250 dozuna kadar karbonhidrat konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,250 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle karbonhidrat konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,250 PMS dozunun eşik değer olduğu görülmüştür. Ham çamurun karbonhidrat konsantrasyonu başlangıçta 37 mg/L olarak belirlenirken, 15 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilen %0,250 PMS dozunda karbonhidrat konsantrasyonu 359 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,250 dozunda uygulanmasıyla karbonhidrat değeri 9,70 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 30 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,125 dozuna kadar karbonhidrat konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,125 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle karbonhidrat konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için

%0,125 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun karbonhidrat konsantrasyonu başlangıçta 37 mg/L olarak belirlenirken, 30 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilen %0,125 PMS dozunda karbonhidrat konsantrasyonu 395 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,125 dozunda uygulanmasıyla karbonhidrat değeri 10,68 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 60 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilmiş PMS kullanılarak dezentegre edilmesi, kimyasalın %0,125 dozuna kadar karbonhidrat konsantrasyonunu arttırmıştır. PMS'nin %0,125 dozundan daha fazla ilave edilmesiyle karbonhidrat konsantrasyonunda azalmaya sebep olduğu belirlenmiş ve bu deneme için %0,125 PMS dozunun eşik değeri olduğu görülmüştür. Ham çamurun karbonhidrat konsantrasyonu başlangıçta 37 mg/L olarak belirlenirken, 60 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilen %0,125 PMS dozunda karbonhidrat konsantrasyonu 460 mg/L değerine ulaşmıştır. PMS'nin atık aktif çamura %0,125 dozunda uygulanmasıyla karbonhidrat değeri 12,43 kat artmıştır.

Atık aktif çamurun, 15 dk, 30 dk ve 60 dk süresince ultrasonik banyo içerisinde aktif hale getirilen PMS kullanılarak dezentegre edilmesiyle, her bir ultrasonik banyo işlem süresi için PMS dozunda farklı eşik değerler belirlenmiştir. Ancak ultrasonik yöntemle aktive edilen PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında 60 dk ultrasonik banyo süresi ve %0,125 PMS dozunun karbonhidrat konsantrasyonunda 12,43 kat artışa sebep olarak en yüksek değeri verdiği görülmüştür.

Atık aktif çamurun farklı yöntemler ile aktif hale getirilen PMS kullanılarak dezentegre edilmesi çalışmalarında, ısı aktivasyon yöntemi için sıcaklık değeri ve dozların, alkali aktivasyon yöntemi için pH değeri ve dozların, ultrasonik aktivasyon yöntemi için ultrasonik süre ve dozların karbonhidrat konsantrasyonu üzerindeki etkileri 2 yönlü ANOVA testleri ile belirlenmiştir. Aktivasyon olmayan, sadece PMS kullanılarak gerçekleştirilen dezentegrasyon yönteminde ise dozların karbonhidrat konsantrasyonu üzerindeki etkileri Tek yönlü ANOVA testi kullanılarak belirlenmiştir. İstatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.3'de sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Çalışma kapsamında uygulanan çalışma şartları ve dozların atık aktif çamur karbonhidrat konsantrasyonu üzerindeki etkilerine ilişkin varyans analizi

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	SS	F _{istatistik}	P Değeri
<i>PMS'nin aktivasyon olmayan işlemi</i>				
Doz	6	92308	145,27	0,000
Hata	14	1483		
<i>PMS'nin ısıtım işlem ile aktivasyonu</i>				
Sıcaklık Değeri	2	31398	231,31	0,000
Doz	5	100078	294,91	0,000
Sıcaklık Değeri x Doz	10	42833	63,11	0,000
Hata	36	2443		
<i>PMS'nin alkali işlem ile aktivasyonu</i>				
pH Değeri	2	21502	107,79	0,000
Doz	5	109242	219,05	0,000
pH Değeri x Doz	10	2022	2,03	0,059
Hata	36	3591		
<i>PMS'nin ultrasonik işlem ile aktivasyonu</i>				
Ultrasonik Süre	2	46404	400,55	0,000
Doz	5	131509	454,06	0,000
Ultrasonik Süre x Doz	10	19306	33,33	0,000
Hata	36	2085		

Çalışma şartları ve dozlar ile atık aktif çamur karbonhidrat konsantrasyonları arasında tüm denemeler için $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel bir ilişki tespit edilmiştir. Çalışma şartları ve dozlar arasındaki interaksiyonların da $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptanmıştır. Ancak alkali ilavesiyle aktivasyon yöntemi ve dozların arasındaki interaksiyonların istatistiksel olarak anlamlı olmadığı bulunmuştur ($p > 0,05$). Elde edilen verilerden yola çıkılarak alkali ilavesiyle aktivasyon yöntemi ve dozların arasındaki interaksiyonlar hariç, tüm çalışma şartları ve dozların atık aktif çamur karbonhidrat konsantrasyonu üzerindeki etkilerinin $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

pH değerinin 4'den 11 seviyesine kadar sadece alkali ilavesi ile gerçekleştirilen dezentegrasyon işleminde, atık aktif çamurun hidrolizi ve asitleştirilmesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Chen ve ark. 2007). Karbonhidrat konsantrasyonu en yüksek değerlere 10 günlük süreçte pH 8, 9, 10 ve 11 değerlerinde ulaşırken, 14 günlük süreç sonunda karbonhidrat konsantrasyonunda azalma göstermiştir (Chen ve ark. 2007).

Bir başka çalışmada karbonhidrat içeriği çözünebilir ve gevşek bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında PMS dozunun artması ile birlikte artmış ve sıkıca bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında ise neredeyse aynı kalmıştır (Niu ve ark. 2016). Ham çamurda karbonhidrat içeriği 0,31 mg iken, 25 mg/g AKM PMS dozunda %433 artmıştır (Niu ve ark. 2016).

Bir başka çalışmada, süpernatant içerisindeki karbonhidrat konsantrasyonları PMS dozunun artması ile artmış, ancak dozun 30 mg/g AKM PMS'yi aştıktan sonra eğilimin düzleşme eğiliminde olduğunu bildirmişlerdir (Ren ve ark. 2015). 120 30 mg/g AKM PMS dozunda karbonhidrat konsantrasyonu 6,7 kat artış göstermiştir (Ren ve ark. 2015).

Bir başka çalışmada 95°C sıcaklıkta gerçekleştirilen dezentegrasyon işleminde karbonhidrat çözünme derecesi %7,4 oranında artış göstermiştir (Prorot ve ark. 2011). Bu durum karbonhidrat içeriğinin çamur floklarından çözünür fraksiyona transferini açıkça göstermektedir (Prorot ve ark. 2011).

Erkan (2016) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, atık aktif çamuru dezentegre edebilmek için oksitleyici olarak hidrojen peroksit (HP), kalsiyum hipoklorit (CHC), PMS ve PDS kullanılmıştır (Erkan 2019). 30°C, 45°C ve 60°C sıcaklık değerlerinin kullanıldığı ve dezentegrasyon süresinin 30 dk olduğu çalışmada, ham çamurda karbonhidrat konsantrasyonu 63,9 mg/L olarak bildirilmiştir (Erkan 2019). Karbonhidrat konsantrasyonları, protein konsantrasyonlarına benzer şekilde gevşek bağlı hücre dışı polimerik yapısında artmış ve sıkıca bağlı hücre dışı polimerik yapıda azaldığı bildirilmiştir (Erkan 2019).

Farklı geçiş metalleri kullanılarak aktive edilen PMS ve PDS'nin, atık aktif çamurun anaerobik arıtımı üzerindeki etkisi incelenmiştir (Luo ve ark. 2020). Kontrol

reaktöründe karbonhidrat konsantrasyonu 42,2 mg/L olarak belirlenmiştir. PDS/Fe, PDS/Zn ve PDS/MnO₂ işlemleri sırasıyla 173,4, 262,5 ve 100,5 mg/L karbonhidrat konsantrasyonlarına sebep olurken, PMS/Fe, PMS/Zn ve PMS/MnO₂ işlemleri karbonhidrat konsantrasyonlarını sırasıyla 277,7, 299,2 ve 243,8 mg/L değerlerine arttırmıştır (Luo ve ark. 2020). Sonuçlarda görüldüğü üzere PDS ve PMS'nin farklı geçiş metalleri ile aktive edilmesiyle gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemi karbonhidrat konsantrasyonunu arttırmıştır. Ancak PMS, PDS'ye göre daha yüksek karbonhidrat çözünürlüğüne yol açmıştır (Luo ve ark. 2020).

Oda ve 80°C sıcaklıklarda farklı persülfat dozları kullanılarak, atık aktif çamurun dezentegrasyonu incelenmiştir (Kim ve ark. 2016). Oda sıcaklığında gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışmalarında değerlendirilen parametreler, büyük değişikliklere uğramamış hatta sabit kalarak herhangi bir yarar sağlamamıştır (Kim ve ark. 2016). Ancak PMS ve PDS'nin 80°C'de aktif hale getirilmesi ile atık aktif çamurun dezentegre edilmesi sonucu, gevşek bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında karbonhidrat içeriğini arttırmış, sıkıca bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında karbonhidrat içeriğini azaltmıştır. 80°C'de aktif hale getirilen PMS işleminde, karbonhidrat içeriği ilk 5 dk içerisinde bir azalış göstermiş, ancak reaksiyon süresinin geri kalanında artış sergilemiştir. Ayrıca protein içeriğinden farklı olarak, çözünebilir kısımda karbonhidrat içeriği tüm reaksiyon süresi boyunca artmaya devam etmiştir.

Atık aktif çamur susuzlaştırma veriminin artırılması ve hücre dışı polimerik maddeler ile susuzlaştırma arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla PMS ve PDS kimyasalları ısı ve alkali yöntem ile aktive edilmiştir (Lee ve ark. 2016). Oksitleyicileri ısı yöntem ile aktif hale getirebilmek amacıyla 50 ve 80°C sıcaklık değerleri ve alkali yöntem ile aktif hale getirebilmek amacıyla NaOH ve KOH kimyasalları kullanılmıştır. Hemen hemen tüm dezentegrasyon yöntemlerinde çözünebilir kısımda ve gevşek bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında karbonhidrat konsantrasyonu kontrole kıyasla artmıştır (Lee ve ark. 2016). Bununla birlikte sıkıca bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında karbonhidrat konsantrasyonu çoğu dezentegrasyon yönteminde azalmıştır (Lee ve ark. 2016). Bu sonuçlar, dezentegrasyon yöntemlerinin çamur floklarını bozduğunu ve parçaladığını göstermektedir. Birkaç dezentegrasyon yönteminde sıkıca bağlı hücre dışı polimerik madde yapısında karbonhidrat konsantrasyonunun artması, hücre dışı

polimerik maddelerin bir kısmının hücrelere çok güçlü bir şekilde bağlı olması ile açıklanmıştır (Lee ve ark. 2016). Kimyasal oksidasyon yöntemleri, hücre dışı polimerik madde yapısını çözmek yerine bozmaktadır (Lee ve ark. 2016). Alkali ilavesi ile aktive edilmiş persülfat sistemleri tarafından atık aktif çamurun parçalanması, oksidasyondan ziyade alkali hücre tahribine dayanmaktadır (Lee ve ark. 2016). Bu oksidatif bozunma ile salınan hücre dışı polimerik maddelerin kaybını en aza indirmektedir (Lee ve ark. 2016).

4.4. Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Aktive Edilen PMS ile Optimum Şartlarda Dezentegre Edilen Çamurların Biyogaz Oluşum Potansiyellerinin Değerlendirilmesi

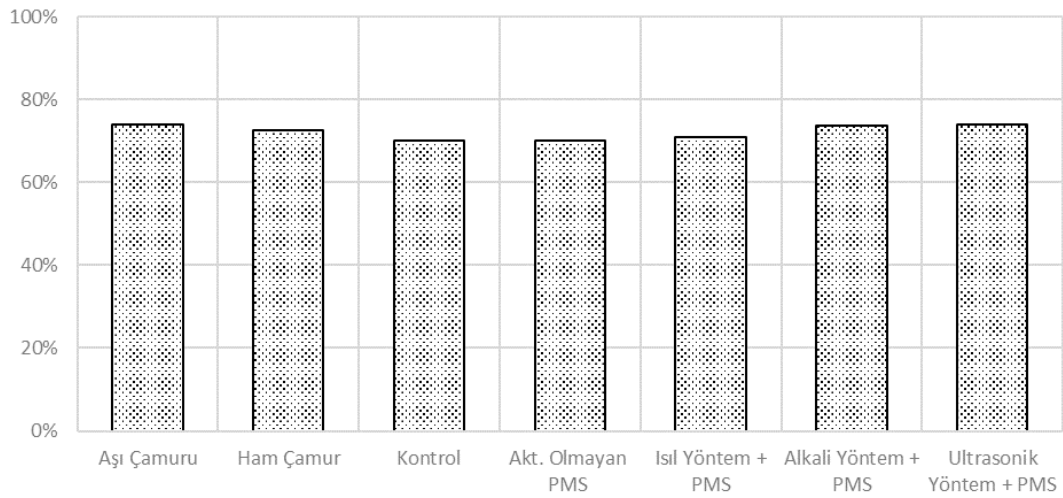
Aktivasyon işlemi olmadan, ısıl yöntem, alkali yöntem ve ultrasonik banyo yöntemi ile PMS kimyasalı aktif hale getirilerek, atık aktif çamur dezentegre edilmiştir. Her bir yöntem için dezentegrasyon işlemleri farklı şartlarda gerçekleştirilmiş ve en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan her bir dezentegrasyon yöntemi çamura uygulanarak anaerobik parçalanmaya olan etkileri BMP testleri ile belirlenmiştir. Çalışma kapsamında oluşturulan reaktörler içerisinde 60 günlük süreçte oluşan biyogaz ve metan miktarları Çizelge 4.4’de gösterilmiştir.

Glukoz kullanılan BMP reaktörleri içerisinde, 60 günlük süreç sonucunda oluşan toplam metan miktarı 222 ml olarak belirlenmiştir. Sadece aşı çamurunun ilave edildiği şahit reaktörlerde ise toplam metan miktarı 96 ml olarak ölçülmüştür. Ultrasonik yöntem + PMS ilaveli çamur, ısıl yöntem + PMS ilaveli çamur, alkali yöntem + PMS ilaveli çamur, aktivasyon olmayan PMS ilaveli çamur ve ham çamurun bulunduğu reaktörlerde ise toplam metan miktarı sırasıyla 228, 215, 210, 170 ve 160 ml olarak belirlenmiştir. Reaktörlere substrat olarak ilave edilen çamurdan kaynaklanan metan miktarını belirlemek için sadece aşı çamurunun bulunduğu reaktörde oluşan metan miktarı tüm sonuçlardan çıkarılmıştır. Sonuç olarak ultrasonik yöntem + PMS ilaveli çamur, ısıl yöntem + PMS ilaveli çamur, alkali yöntem + PMS ilaveli çamur, aktivasyon olmayan PMS ilaveli çamur ve ham çamurun bulunduğu reaktörlerde sadece substrattan kaynaklanan toplam metan miktarı sırasıyla 131, 119, 113, 73 ve 64 ml olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.4. 60 günlük süreç sonucunda oluşan biyogaz ve metan miktarları

Substrat	Biyogaz (ml)	Metan (ml)
Ultrasonik yöntem + PMS ilaveli çamur	308	228
Isıl yöntem + PMS ilaveli çamur	303	215
Alkali yöntem + PMS ilaveli çamur	286	210
Aktivasyon olmayan PMS ilaveli çamur	242	170
Ham çamur	221	160
Glukoz	317	222
Aşı çamuru	131	96

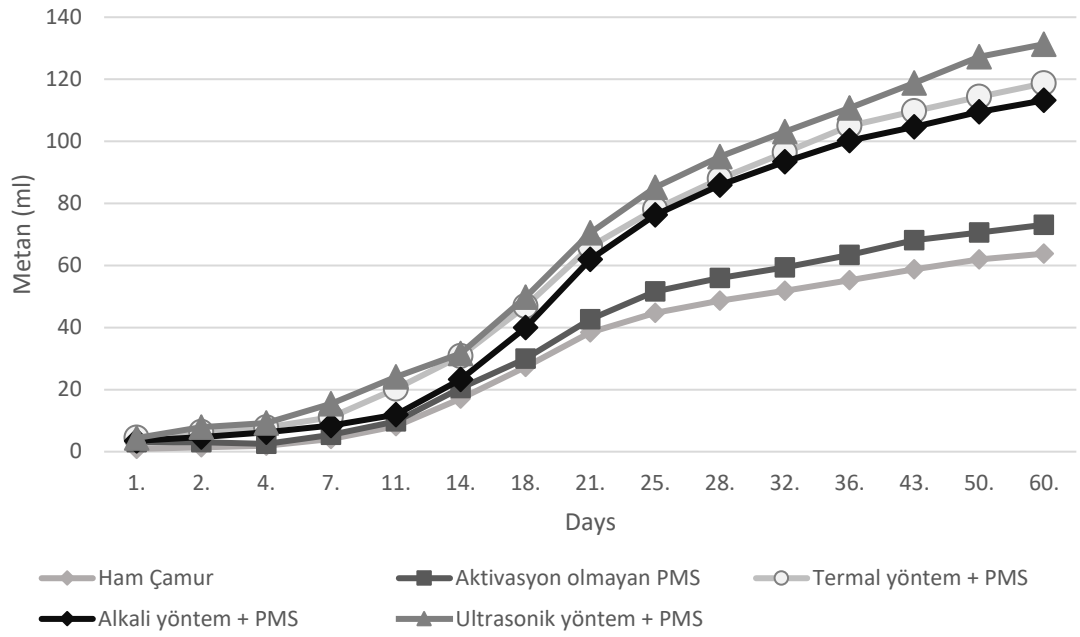
BMP testlerinin uygulanması sonucunda oluşan biyogaz içerisindeki metan yüzdeleri Şekil 4.13’de gösterilmektedir. Ham çamurun bulunduğu reaktörler içerisinde oluşan biyogazın içindeki metan oranı %72,5 olarak belirlenmiştir. Ultrasonik yöntem + PMS ilaveli çamur, ısıl yöntem + PMS ilaveli çamur, alkali yöntem + PMS ilaveli çamur ve aktivasyon olmayan PMS ilaveli çamur dezentegrasyon işlemleri sonucunda oluşan biyogaz içindeki metan oranları ise sırasıyla %74, %71, %73,6 ve %70 olarak ölçülmüştür. Dezentegrasyon yöntemleri sonucunda biyogaz içindeki metan oranının ham çamur metan oranına yakın değerlerde olması sebebiyle, dezentegrasyon yöntemlerinin biyogaz içindeki metan yüzdesine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.13. Reaktörler içerisinde oluşan biyogaz içindeki metan yüzdeleri

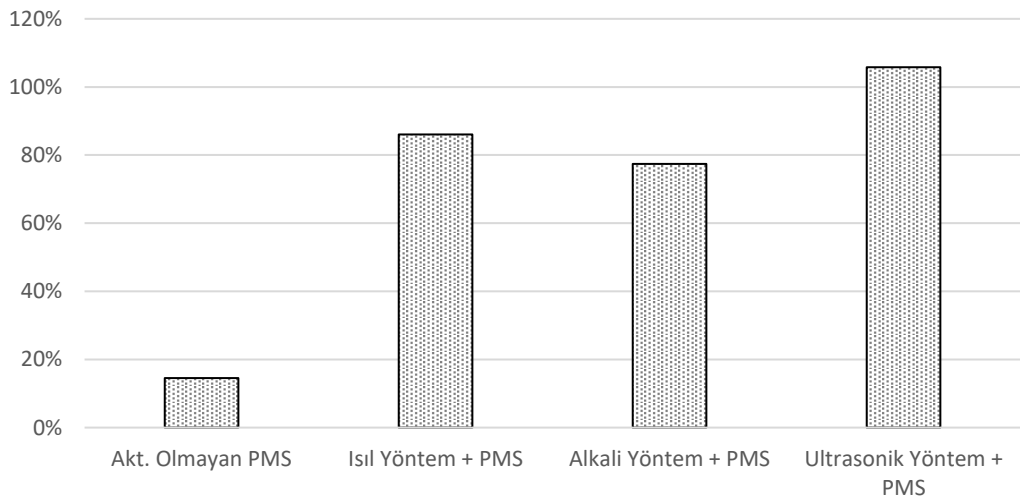
Başka bir çalışmada, ham çamurun kullanıldığı reaktörde oluşan biyogaz içerisindeki metan yüzdesi %72 olarak saptanmıştır (Demir 2019). Hidrodinamik kavitasyon sonucu oluşan çamurun kullanıldığı reaktörde ise biyogaz içerisindeki metan miktarı %75 olarak belirlenmiştir (Demir 2019). Ozon kimyasalının oksidan olarak kullanıldığı bir başka çalışmada, oluşan biyogaz içerisindeki metan yüzdesinin %74 ve %77 arasında olduğu tespit edilmiştir (Bougrier ve ark. 2006). Ayrıca ısıtıl işlem uygulanmış çamurun işletildiği reaktörde oluşan biyogaz içerisindeki metan yüzdesinin %70-71 olduğu saptanmıştır (Bougrier ve ark. 2006). Ultrasonik işlem uygulanmış çamurun işletildiği reaktörde oluşan biyogaz içerisindeki metan yüzdesi ise %73-74 olarak belirlenmiştir (Bougrier ve ark. 2006). Literatürde BMP testi uygulanan diğer çalışmalar incelendiğinde, genel olarak biyogaz içerisindeki metan yüzdesinin %60 ila %75 arasında değiştiği gözlenmiştir (Etyam 2017).

BMP testleri sonucunda oluşan toplam metan miktarları ölçüm günlerine göre Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Yaklaşık ilk 7 gün boyunca metan oluşumu düşük ve birbirine benzer sonuçlar göstermiştir. Ayrıca dezentegrasyon yöntemleri arasında en yüksek metan oluşumuna sebep olan yöntem, ultrasonik yöntem + PMS kimyasalının birlikte kullanıldığı yöntem olarak tespit edilmiştir. Ardından ısıtıl yöntem + PMS kimyasalının birlikte kullanıldığı yöntem yüksek metan oluşumuna sebep olmuştur. Alkali yöntem + PMS kimyasalının kullanıldığı yöntem ise, ısıtıl yöntemle aktive edilen PMS ile gerçekleştirilen yönteme yakın değerler göstermiştir. Ayrıca aktivasyon olmayan PMS işleminde üretilen metan miktarı, ham çamura göre küçük bir artış göstermiştir.



Şekil 4.14. Reaktörler içerisinde oluşan günlük toplam metan miktarları

BMP testleri sonucunda oluşan ultrasonik yöntem + PMS ilaveli çamur, ısı yöntem + PMS ilaveli çamur, alkali yöntem + PMS ilaveli çamur ve aktivasyon olmayan PMS ilaveli çamurun, ham çamurda oluşan metan miktarını sırasıyla %106, %86, %77 ve %15 oranında arttırdığı görülmüştür. Ham çamura göre metan miktarının artış yüzdesi Şekil 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.15. Dezentegrasyon yöntemleri sonucunda oluşan çamurların ham çamura göre metan oluşumunu arttırma yüzdesi

4.5. Dezentegrasyon Yöntemlerinin Laboratuvar Ölçeğinde Enerji Tüketimi Açısından Karşılaştırılması

Çalışmada kullanılan kimyasalların sarfiyatları, PMS ve NaOH birim fiyatları göz önünde bulundurularak kJ (kilo joule) cinsinden hesaplanmıştır. Dezentegrasyon yöntemlerinin uygulanması sırasında laboratuvar ortamında harcanan elektrik sarfiyatı, Wattmetre (Priz tipi 16A 3680W enerji sarfiyat ölçer) ile belirlenmiştir. Elektrik sarfiyatı Wattmetre ile kW (kilowatt) olarak ölçülmüş, ardından kJ birimine dönüştürülmüştür.

4.5.1. Sadece PMS'nin kullanıldığı dezentegrasyon çalışması

200 ml çamura 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 g, 1,50 g ve 2,00 g miktarlarında PMS ilave edilmiştir. PMS'nin birim fiyatı göz önünde bulundurularak kullanılan kimyasal kJ cinsinden hesaplanmıştır. 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 g, 1,50 g ve 2,00 g PMS dozları sırasıyla 0, 143,8, 287,6, 431,4, 575,2, 862,8 ve 1150,1 kJ değerlerine eşit olarak hesaplanmıştır.

Reaksiyon süresi boyunca 30 dk karıştırma işlemi için harcanan güç 0,005 kW olarak belirlenmiş ve bu değer hesaplamalar ile 18 kJ değerine eşit olarak bulunmuştur. Yapılan hesaplamalara göre aktivasyon olmayan dezentegrasyon yönteminde her bir doza karşılık gelen laboratuvar ölçeğinde harcanan enerji, kimyasal ve elektrik harcamaları toplanarak bulunmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Sadece PMS'nin kullanıldığı dezentegrasyon çalışmasında laboratuvar ölçeğinde harcanan toplam enerji

Doz	Harcanan Enerji (kJ)
%0,000	18
%0,125	161,8
%0,250	305,6
%0,375	449,4
%0,500	593,2
%0,750	880,8
%1,000	1168,4

Kimyasalın en yüksek dozda kullanıldığı dezentegrasyon yöntemi, en yüksek enerji sarfiyatına sebep olmuştur. Aktivasyon işlemi kullanılmayan dezentegrasyon yöntemlerinde en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan ve BMP testine dahil edilen %0,750 PMS dozunda ise enerji sarfiyatı 880,8 kJ olarak hesaplanmıştır.

4.5.2. PMS'nin ısı aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışması

200 ml çamura 0, 0,25, 0.50, 0,75, 1,00 g ve 1,50 g miktarlarında PMS ilave edilmiştir. PMS'nin birim fiyatı göz önünde bulundurularak kullanılan kimyasal kJ cinsinden hesaplanmıştır. 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 g ve 1,50 g PMS dozları sırasıyla 0, 143,8, 287,6, 431,4, 575,2 ve 862,8 kJ değerlerine eşit olarak hesaplanmıştır.

PMS'nin ısı aktivasyonu ile gerçekleştirilen çamur dezentegrasyonu çalışmasında, 3 farklı sıcaklık değeri kullanılmıştır. Sıcaklık değerleri; 45°C, 60°C ve 75°C olarak belirlenmiştir. Atık aktif çamur reaktörlere ilave edildikten sonra, örnek 15 dk süresince ısıtıcı yardımıyla 45°C, 60°C ve 75°C'ye getirilmiştir. Ardında PMS ilave edilerek 30 dk dezentegrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Toplam elektrik sarfiyatı, 15 dk ısıtma ve 30 dk işlem süresi olarak ayrı ayrı, Wattmetre (Priz tipi 16A 3680W enerji sarfiyat ölçer) ile belirlenmiştir. kW olarak ölçülen elektrik sarfiyatı kJ birimine dönüştürülmüştür.

45°C sıcaklık değerinde harcanan toplam enerji 97.2 kJ, 60°C sıcaklık değerinde harcanan toplam enerji 136.8 kJ ve 75°C sıcaklık değerinde harcanan toplam enerji 169.2 kJ olarak ölçülmüştür. PMS'nin ısı aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon işleminde laboratuvar ölçeğinde harcanan toplam enerji; kimyasal ve elektrik harcamaları toplanarak bulunmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. PMS'nin ısı aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışmasında laboratuvar ölçeğinde harcanan toplam enerji

Doz	45°C'de harcanan enerji (kJ)	60°C'de harcanan enerji (kJ)	75°C'de harcanan enerji (kJ)
%0,000	97,2	136,8	169,2
%0,125	241,0	280,6	313,0
%0,250	384,8	424,4	456,8
%0,375	528,6	568,2	600,6
%0,500	672,4	712,0	744,4
%0,750	960,0	999,6	1032,0

Çalışma kapsamında sıcaklığın en yüksek değeri ve kimyasalın en yüksek dozu, kullanılan dezentegrasyon yöntemleri arasında en yüksek enerji sarfiyatına sebep olmuştur. PMS'nin ısı aktivasyon işlemi ile gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında, en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan ve BMP testine dahil edilen %0,250 PMS dozu ve 75°C sıcaklık değerinde ise enerji sarfiyatı 456,8 kJ olarak hesaplanmıştır.

4.5.3. PMS'nin alkali aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışması

200 ml çamura 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 g ve 1,50 g miktarlarında PMS ilave edilmiştir. PMS'nin birim fiyatı göz önünde bulundurularak kullanılan kimyasal kJ cinsinden hesaplanmıştır. 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 g ve 1,50 g PMS dozları sırasıyla 0, 143,8, 287,6, 431,4, 575,2 ve 862,8 kJ değerlerine eşit olarak hesaplanmıştır.

PMS'nin alkali aktivasyonu ile gerçekleştirilen çamur dezentegrasyonu çalışmasında, 3 farklı pH değeri kullanılmıştır. pH değerleri; 9, 10 ve 11 olarak belirlenmiştir. PMS, pH değerinin hızla azalmasına sebep olduğu için atık aktif çamur reaktörlere ilave edildikten sonra PMS eklenerek örnek 3 dk karıştırılmıştır. Ardında pH değeri, 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak istenilen seviyelere getirilmiştir. 2 M NaOH çözeltisi, 80 g NaOH bir miktar suda çözüldükten sonra 1 litreye tamamlanarak hazırlanmıştır. Her bir reaktörü istenilen pH değerine getirmek için ilave edilen NaOH çözeltisi ml olarak kaydedilmiştir. Daha sonra ilave edilen ml, mg birimine dönüştürülmüştür ve NaOH kimyasalının birim fiyatı göz önünde bulundurularak kullanılan kimyasal, kJ cinsinden

hesaplanmıştır. pH değerini 9'a getirmek için 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 g ve 1.50 g PMS dozlarında sırasıyla 11.6, 27.0, 30.8, 38.5, 46.2 ve 55.9 kJ enerji sarfiyatı olmuştur. pH değerini 10'a getirmek için PMS dozlarında sırasıyla 25.0, 32.8, 42.4, 52.0, 61.7 ve 80.9 kJ enerji sarfiyatı olmuştur. pH değerini 11'e getirmek için PMS dozlarında sırasıyla 30.8, 34.7, 48.2, 57.8, 69.4 ve 90.6 kJ enerji sarfiyatı olmuştur.

Reaksiyon süresi boyunca 30 dk karıştırma işlemi için harcanan güç 0,005 kW olarak belirlenmiş ve bu değer hesaplamalar ile 18 kJ değerine eşit olarak bulunmuştur. PMS'nin alkali aktivasyon ile gerçekleştirilen dezentegrasyon işleminde laboratuvar ölçeğinde harcanan toplam enerji; oksidan olarak kullanılan PMS için yapılan harcamalar, aktivasyon işleminde kullanılan NaOH için yapılan harcamalar ve elektrik harcamaları toplanarak bulunmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. PMS'nin alkali aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışmasında laboratuvar ölçeğinde harcanan toplam enerji

Doz	pH 9 değerinde harcanan enerji (kJ)	pH 10 değerinde harcanan enerji (kJ)	pH 11 değerinde harcanan enerji (kJ)
%0,000	94,9	108,3	114,1
%0,125	254,1	259,9	261,8
%0,250	401,7	413,3	419,1
%0,375	553,2	566,7	572,5
%0,500	704,7	720,2	727,9
%0,750	1002,0	1027,0	1036,7

Çalışma kapsamında pH'ın en yüksek değeri ve PMS kimyasalının en yüksek dozu, kullanılan dezentegrasyon yöntemleri arasında en yüksek enerji sarfiyatına sebep olmuştur. PMS'nin alkali aktivasyon işlemi ile gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında, en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan ve BMP testine dahil edilen %0,250 PMS dozu ve pH 11 değerinde ise enerji sarfiyatı 419,1 kJ olarak hesaplanmıştır.

4.5.4. PMS'nin ultrasonik aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışması

200 ml çamura 0, 0,25, 0.50, 0,75, 1,00 g ve 1,50 g miktarlarında PMS ilave edilmiştir. PMS'nin birim fiyatı göz önünde bulundurularak kullanılan kimyasal kJ cinsinden hesaplanmıştır. 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 g ve 1,50 g PMS dozları sırasıyla 0, 143,8, 287,6, 431,4, 575,2 ve 862,8 kJ değerlerine eşit olarak hesaplanmıştır.

PMS'nin ultrasonik aktivasyonu ile gerçekleştirilen çamur dezentegrasyonu çalışmasında, 3 ultrasonik banyo süresi kullanılmıştır. Ultrasonik banyo süreleri; 15 dk, 30 dk ve 60 dk olarak belirlenmiştir. PMS reaktörlere ilave edildikten sonra, 3 dk süresince karıştırılmıştır. Ardından reaktörler ultrasonik banyo içerisine yerleştirilmiş ve 15 dk, 30 dk ve 60 dk süresince dezentegrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu dezentegrasyon yönteminde harcanan toplam elektrik sarfıyatı, Wattmetre (Priz tipi 16A 3680W enerji sarfıyat ölçer) ile belirlenmiştir. kW olarak ölçülen elektrik sarfıyatı kJ birimine dönüştürülmüştür.

15 dk ultrasonik banyo süresinde harcanan toplam enerji 295.2 kJ, 30 dk ultrasonik banyo süresinde harcanan toplam enerji 590.4 kJ ve 60 dk ultrasonik banyo süresinde harcanan toplam enerji 1180.8 kJ olarak ölçülmüştür. PMS'nin ultrasonik aktivasyon ile gerçekleştirilen dezentegrasyon işleminde laboratuvar ölçeğinde harcanan toplam enerji; kimyasal ve elektrik harcamaları toplanarak bulunmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. PMS'nin ultrasonik aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon çalışmasında laboratuvar ölçeğinde harcanan toplam enerji

Doz	15 dk ultrasonik işlemde harcanan enerji (kJ)	30 dk ultrasonik işlemde harcanan enerji (kJ)	60 dk ultrasonik işlemde harcanan enerji (kJ)
%0,000	295,2	590,4	1180,8
%0,125	439,0	734,2	1324,6
%0,250	582,8	878,0	1468,4
%0,375	726,6	1021,8	1612,2
%0,500	870,4	1165,6	1756,0
%0,750	1158,0	1453,2	2043,6

Çalışma kapsamında ultrasonik sürenin en yüksek değeri ve kimyasalın en yüksek dozu, kullanılan dezentegrasyon yöntemleri arasında en yüksek enerji sarfıyatına sebep olmuştur. PMS'nin ultrasonik aktivasyon işlemi ile gerçekleştirilen dezentegrasyon yöntemleri arasında, en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan ve BMP testine dahil edilen %0,125 PMS dozu ve 60 dk ultrasonik banyo süresinde ise enerji sarfıyatı 1324,6 kJ olarak hesaplanmıştır.

4.6. Optimum Şartlarda Gerçekleştirilen Dezentegrasyon Yöntemlerinin Enerji Üretimi Üzerinden Karşılaştırılması

Atık aktif çamurun, aktivasyon olmayan PMS kimyasalı ile dezentegrasyonu yönteminde en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan %0,750 PMS dozu kullanılarak gerçekleştirilen BMP testi sonucuna göre 73 ml metan üretimi gerçekleşmiştir. 1 L metan gazının 35,82 kJ değerine eşit olduğu gerçekleştirilen önceki çalışmalarda belirlenmiş olup, bu çalışmada bu değer kabul edilmiştir (Ferrer ve ark. 2009).

Çalışma kapsamında, 200 ml atık aktif çamur örneği %0,750 PMS dozu kullanılarak dezentegre edilmiş ve BMP reaktörlerine dezentegre edilen çamurdan 50 ml ilave edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu 50 ml atık aktif çamur, 73 ml metan gazı üretmiş ise 200 ml atık aktif çamur 292 ml metan gazı üretir. 292 ml metan gazı 10,5 kJ değerine eşit bulunmuştur.

Atık aktif çamurun, ısıtma işlemiyle aktif hale getirilen PMS kimyasalı ile dezentegrasyonu yönteminde en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan 75°C sıcaklık değeri ve %0,250 PMS dozu kullanılarak gerçekleştirilen BMP testi sonucuna göre 119 ml metan üretimi gerçekleşmiştir. 1 L metan gazının 35,82 kJ değerine eşit olduğu gerçekleştirilen önceki çalışmalarda belirlenmiş olup, bu çalışmada bu değer kabul edilmiştir (Ferrer ve ark. 2009).

Çalışma kapsamında, 200 ml atık aktif çamur örneği 75°C sıcaklık değeri ve %0,250 PMS dozu kullanılarak dezentegre edilmiş ve BMP reaktörlerine dezentegre edilen çamurdan 50 ml ilave edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu 50 ml atık aktif çamur, 119 ml metan üretmiş ise 200 ml atık aktif çamur 476 ml metan gazı üretir. 476 ml metan gazı 17,1 kJ değerine eşit bulunmuştur.

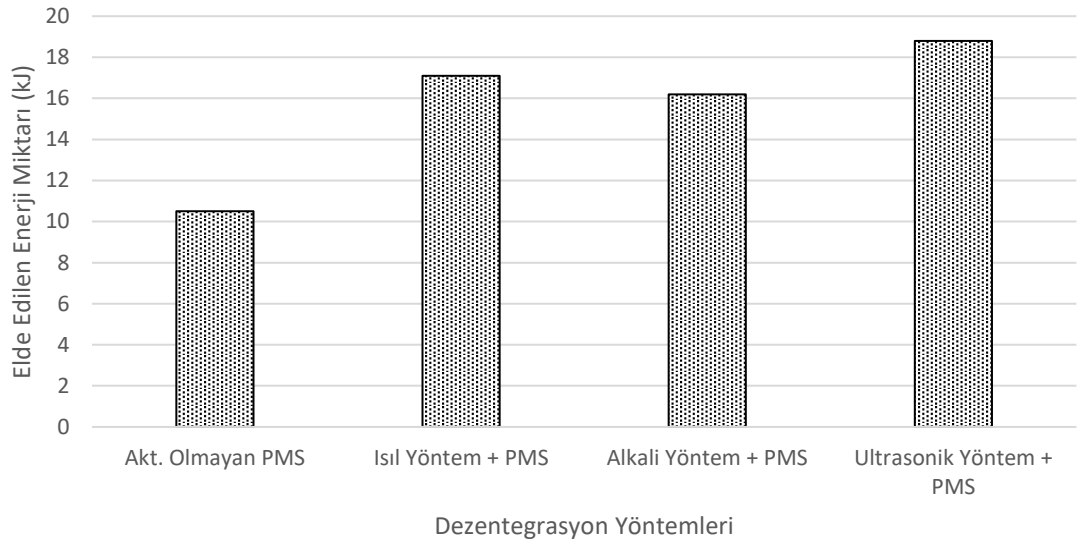
Atık aktif çamurun, alkali işlemiyle aktif hale getirilen PMS kimyasalı ile dezentegrasyonu yönteminde en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan pH 11 değeri ve %0,250 PMS dozu kullanılarak gerçekleştirilen BMP testi sonucuna göre 113 ml metan üretimi gerçekleşmiştir. 1 L metan gazının 35,82 kJ değerine eşit olduğu gerçekleştirilen önceki çalışmalarda belirlenmiş olup, bu çalışmada bu değer kabul edilmiştir (Ferrer ve ark. 2009).

Çalışma kapsamında, 200 ml atık aktif çamur örneği pH 11 değeri ve %0,250 PMS dozu kullanılarak dezentegre edilmiş ve BMP reaktörlerine dezentegre edilen çamurdan 50 ml ilave edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu 50 ml atık aktif çamur, 113 ml metan üretmiş ise 200 ml atık aktif çamur 452 ml metan gazı üretir. 452 ml metan gazı 16,2 kJ değerine eşit bulunmuştur.

Atık aktif çamurun, ultrasonik işlemiyle aktif hale getirilen PMS kimyasalı ile dezentegrasyonu yönteminde en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan 60 dk ultrasonik banyo süresi ve %0,125 PMS dozu kullanılarak gerçekleştirilen BMP testi sonucuna göre 131 ml metan üretimi gerçekleşmiştir. 1 L metan gazının 35,82 kJ değerine eşit olduğu gerçekleştirilen önceki çalışmalarda belirlenmiş olup, bu çalışmada bu değer kabul edilmiştir (Ferrer ve ark. 2009).

Çalışma kapsamında, 200 ml atık aktif çamur örneği 60 dk ultrasonik banyo süresi ve %0,250 PMS dozu kullanılarak dezentegre edilmiş ve BMP reaktörlerine dezentegre edilen çamurdan 50 ml ilave edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu 50 ml atık aktif çamur, 131 ml metan üretmiş ise 200 ml atık aktif çamur 524 ml metan gazı üretir. 524 ml metan gazı 18,8 kJ değerine eşit bulunmuştur.

BMP testi sonuçlarına göre metan üretiminden elde edilebilecek enerji, dezentegrasyon yöntemlerini kıyaslamak amacıyla bir öngörü olarak hesaplanmıştır. Dezentegrasyon yöntemlerinin laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilecek enerji miktarları Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Dezentegrasyon yöntemleri sonucunda oluşan çamurların laboratuvar ölçeğinde sağladığı enerji miktarı

Şekil 4.16'da görüldüğü üzere, en yüksek enerji üretimine sebep olan dezentegrasyon yöntemi PMS+ultrasonik yöntemdir. Ancak en yüksek enerji tüketimine sebep olan yöntem de PMS+ultrasonik yöntemdir. Ardından en yüksek enerji üretimine sebep olan yöntem PMS+ısıl yöntem olmuştur. PMS+alkali yöntem, PMS+ısıl yönteme yakın miktarda enerji üretmektedir. Ancak PMS+ısıl yöntem, PMS+alkali yönteme göre daha fazla enerji tükettiği için PMS+alkali yöntem önerilmektedir. Elbette, bu çalışmada metan üretiminden sağlanabilecek enerji, sadece bir öngörü olması amacıyla hesaplanmıştır.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasının sonucunda aşağıda sıralanan sonuçlar elde edilmiştir;

- Gerçekleştirilen tüm dezentegrasyon yöntemleri sonucunda, atık aktif çamur içerisindeki ÇKOİ, protein ve karbonhidrat konsantrasyonları artış göstermiş ve tüm bu parametrelerin belli bir eşik değere kadar artmasına sebep olmuştur. Sadece alkali ilavesi ile aktif hale getirilmiş PMS kullanılan dezentegrasyon çalışması sonucunda karbonhidrat konsantrasyonu için eşik değer tespit edilememiştir. Daha uzun çalışma sürelerinde karbonhidrat konsantrasyonunun azalacağı ya da sabitleneceği literatürdeki çalışmalar ile desteklenmiştir.
- Her bir dezentegrasyon yöntemi için en yüksek ÇKOİ değerleri; aktivasyon olmayan PMS yöntemi için %0,750 PMS dozunda, PMS+ısıl yöntem için %0,250 PMS dozu ve 75°C sıcaklık değerinde, PMS+alkali yöntem için %0,250 PMS dozu ve pH 11 değerinde, PMS+ultrasonik yöntem için %0,125 PMS dozu ve 60 dk ultrasonik banyo süresinde (40 kHz) elde edilmiştir. Bu dezentegrasyon yöntemleri arasında en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan işlemler sırasıyla, PMS+ultrasonik yöntem, PMS+alkali yöntem, PMS+ısıl yöntem ve aktivasyon olmayan PMS işlemi olmuştur.
- Her bir dezentegrasyon yöntemi için en yüksek protein değerleri; aktivasyon olmayan PMS yöntemi için %0,500 PMS dozunda, PMS+ısıl yöntem için %0,250 PMS dozu ve 75°C sıcaklık değerinde, PMS+alkali yöntem için %0,250 PMS dozu ve pH 11 değerinde, PMS+ultrasonik yöntem için %0,250 PMS dozu ve 60 dk ultrasonik banyo süresinde elde edilmiştir. Bu dezentegrasyon yöntemleri arasında en yüksek protein konsantrasyonuna sebep olan işlemler sırasıyla, PMS+ultrasonik yöntem, PMS+alkali yöntem, PMS+ısıl yöntem ve aktivasyon olmayan PMS işlemi olmuştur.
- Her bir dezentegrasyon yöntemi için en yüksek karbonhidrat değerleri; aktivasyon olmayan PMS yöntemi için %0,500 PMS dozunda, PMS+ısıl yöntem için %0,250 PMS dozu ve 75°C sıcaklık değerinde, PMS+alkali yöntem için %0,750 PMS dozu ve pH 11 değerinde, PMS+ultrasonik yöntem için %0,125 PMS dozu ve 60 dk ultrasonik banyo süresinde elde edilmiştir. Bu dezentegrasyon yöntemleri arasında en yüksek karbonhidrat konsantrasyonuna sebep olan işlemler sırasıyla,

PMS+ultrasonik yöntem, PMS+alkali yöntem, PMS+ısıl yöntem ve aktivasyon olmayan PMS yöntemi olmuştur.

- Atık aktif çamur, optimum koşullar altında tekrar dezentegre edilmiş ve BMP testleri ile biyogaz oluşturma potansiyelleri karşılaştırılmıştır. Bu dezentegre edilen çamurların BMP testi sonuçlarına göre PMS+ultrasonik yöntem, PMS+ısıl yöntem, PMS+alkali yöntem ve aktivasyon olmayan PMS yönteminde biyogaz üretimi sırasıyla 308, 303, 286 ve 242 ml olarak belirlenmiştir.
- BMP testleri sonucunda oluşan PMS+ultrasonik yöntem, PMS+ısıl yöntem, PMS+alkali yöntem ve aktivasyon olmayan PMS ilaveli çamurun, ham çamurda oluşan metan miktarını sırasıyla %106, %86, %77 ve %15 oranında arttırdığı görülmüştür. Ayrıca bu dezentegrasyon yöntemlerinde metan üretimi sırasıyla 131, 119, 113 ve 73 ml olarak hesaplanmıştır.
- En yüksek ÇKOİ konsantrasyonunun elde edildiği PMS+ultrasonik yöntemde en yüksek metan gazı üretimi gerçekleşmiştir. PMS+ısıl yöntem ve PMS+alkali yöntem ise birbirine yakın miktarlarda metan gazı oluşturmuştur. En düşük ÇKOİ konsantrasyonunun elde edildiği aktivasyon olmayan PMS yönteminde ise en düşük metan gazı üretilmiştir. Sonuç olarak, ÇKOİ konsantrasyonu ve metan gazı oluşumu arasında bir paralellik söz konusudur. Ayrıca, en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna ve en yüksek metan gazı üretimine sebep olan PMS+ultrasonik yöntem, en yüksek enerji tüketimine sebep olmuştur. Bu yöntem yerine, yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olan PMS+alkali yöntem, hem yüksek oranda metan ürettiği hem de en düşük enerji tüketimine sebep olduğu için tercih edilebilir.

KAYNAKLAR

- Angelidaki, I., Sanders, W. 2004.** Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 3: 117-129. <https://doi.org/10.1007/s11157-004-2502-3>
- Angenent, L. T., Karim, K., Al-Dahhan, M. H., Wrenn, B. A., Domínguez-Espinosa, R. 2004.** Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends in Biotechnology*, 22(9): 477-85. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2004.07.001>
- Anipsitakis, G. P., Dionysiou, D. D. 2003.** Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. *Environmental Science and Technology*, 37(20): 4790-7. <https://doi.org/10.1021/es0263792>
- APHA, AWWA, W. 1998.** Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. *Washington: American Public Health Association.*
- Banik, S., Bandyopadhyay, S., Ganguly, S. 2003.** Bioeffects of microwave - a brief review. *Bioresource Technology*, 87(2): 155-9. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00169-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00169-4)
- Barjenbruch, M., Kopplow, O. 2003.** Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge. *Advances in Environmental Research*, 7(3): 715-720. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00032-1)
- Bougrier, C., Albasi, C., Delgenès, J. P., Carrère, H. 2006.** Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45(8): 711-718. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.02.005>
- Bougrier, C., Battimelli, A., Delgenes, J. P., Carrere, H. 2007.** Combined ozone pretreatment and anaerobic digestion for the reduction of biological sludge production in wastewater treatment. *Ozone: Science and Engineering*, 29(3): 201-206. <https://doi.org/10.1080/01919510701296754>
- 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. *Chemical Engineering Journal*, 139(2): 236-244. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.099>
- Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenès, J. P., Steyer, J. P., Ferrer, I. 2010.** Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3): 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.129>
- Chen, T., Ma, J., Zhang, Q., Xie, Z., Zeng, Y., Li, R., Liu, H., Liu, Y., Lv, W., Liu, G. 2019.** Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics, mechanisms, reactive sites, transformation pathways and Gaussian calculation. *Science of the Total Environment*, 107: 2411-2502. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.034>
- Chen, Y., Jiang, S., Yuan, H., Zhou, Q., Gu, G. 2007.** Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs. *Water Research*, 41(3):, 683-689. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.030>
- Chen, Y., Yang, H., Gu, G. 2001.** Effect of acid and surfactant treatment on activated sludge dewatering and settling. *Water Research*, 35(11): 2615-2620. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00565-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00565-0)

- Cohen, A., Breure, A. M., van Andel, J. G., van Deursen, A. 1982.** Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose—II. *Water Research*, 16(4): 449-455. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(82\)90170-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90170-1)
- Commission, E. 2000.** Working document on sludge. 3rd draft. *Env. E.*
- Çırakoğlu, C., Dindar, E., Topaç Şağban, F. O. 2017.** Atık Aktif Çamur Dezentegrasyonu: Mekanik, Termal ve Kimyasal Yöntemler. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 22(1): 29-38. <https://doi.org/10.17482/uumfd.305184>
- Çokay, E., Şengül, F. 2006.** Toksik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımı. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2): 1-9. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/deumffmd/issue/40867/493404>
- Demir, E. 2019.** Arıtma Çamurlarının Anaerobik Çürütülmesinde Hidrodinamik Kaviteasyonun Biyogaz Verimine Etkisi, Uludağ Üniversitesi.
- Demir, O. 2016.** Effects of ultrasound coupled with potassium permanganate pretreatment of sludge on aerobic digestion. *Advances in environmental research*, 5(4): 251-262. <https://doi.org/10.12989/aer.2016.5.4.251>
- Demir, Ö. 2016.** Potasyum Permanganatın Çamur Dezentegrasyonu Üzerine Etkileri ve Ultrasonik Ön Arıtmı ile Geliştirilmesi. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 21(2): 189-200. <https://doi.org/10.17482/uujfe.20979>
- Demirel, B., Yenigün, O. 2002.** Two-phase anaerobic digestion processes: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(7): 743-755. <https://doi.org/10.1002/jctb.630>
- Diak, J. 2015.** Freeze-Thaw Sludge Dewatering and Stabilisation using ferrate (VI), Carleton University, Canada.
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., Smith, F. 1956.** Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry*, 28(3): 350-356. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>
- Elliott, A., Mahmood, T. 2007.** Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues. *Water Research*, 41(19): 4273-4286. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.017>
- Erden, G., Filibeli, A. 2018.** Comparison of Dewatering Characteristics of Chemically Conditioned Sludge and Freeze/ Thawed Sludge. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 24(6): 1157-1160. <https://doi.org/10.5505/pajes.2017.62443>
- Erdinçler, A., Vesilind, P. A. 2003.** Effect of sludge water distribution on the liquid-solid separation of a biological sludge. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering : Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 38(10): 2391-2400. <https://doi.org/10.1081/ESE-120023439>
- Erkan, H. S. 2019.** Waste activated sludge disintegration by hydroxyl and sulfate radical-based oxidation: A comparative study. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 5(11): 2027-2040. <https://doi.org/10.1039/c9ew00663j>
- Eskicioglu, C., Droste, R. L., Kennedy, K. J. 2007.** Performance of Anaerobic Waste Activated Sludge Digesters After Microwave Pretreatment. *Water Environment Research*, 79(11): 2265-73. <https://doi.org/10.2175/106143007x176004>
- Eskicioglu, C., Kennedy, K. J., Droste, R. L. 2006.** Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment. *Water Research*, 40(20): 3725-3736. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.017>

- Eskicioglu, C., Terzian, N., Kennedy, K. J., Droste, R. L., Hamoda, M. 2007.** Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge. *Water Research*, 41(11): 2457-66. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.008>
- Etyam, C. 2017.** Atik Aktif Çamurun Hidrodinamik Kavitasyon Destekli Yöntemlerle Dezentegrasyonu, Uludağ Üniversitesi.
- Evanylo, G. K. 1999.** Agricultural Land Application of Biosolids in Virginia: Production and Characteristics of Biosolids. *Virginia Cooperative Extension*, 452–301.
- Ferrer, I., Serrano, E., Ponsá, S., Vázquez, F., Font, X. 2009.** Enhancement of thermophilic anaerobic sludge digestion by 70° pre-treatment: Energy considerations. *Journal of Residuals Science and Technology*, 6(1);, 11–18.
- Flemming, H. C., Wingender, J. 2001.** Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs) - Part I: Structural and ecological aspects. *Water Science and Technology : Water Science and Technology*, 43(6): 1-8. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0326>
- Guangyin, Z., Youcai, Z. 2017.** Chapter Five - Harvest of Bioenergy From Sewage Sludge by Anaerobic Digestion. *Pollution Control and Resource Recovery for Sewage Sludge : Pollution Control and Resource Recovery for Sewage Sludge*, , 181–273. doi.org/10.1016/B978-0-12-811639-5.00005-X
- Gürtekin, E. ve Şekerdag, N. 2010.** Aktif Çamur Proseste Kimyasal Yöntemlerle Aşırı Çamur Üretiminin Minimize Edilmesi. *Ecological Life Sciences*, 5(3): 250-258. ISSN: 1306-3111.
- Hao, F., Guo, W., Wang, A., Leng, Y., Li, H. 2014.** Intensification of sonochemical degradation of ammonium perfluorooctanoate by persulfate oxidant. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(2): 554-558. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.09.016>
- Harris, P. W., McCabe, B. K. 2015.** Review of pre-treatments used in anaerobic digestion and their potential application in high-fat cattle slaughterhouse wastewater. *Applied Energy*, 155: 560-575. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.06.026>
- Heng, G. C., Isa, M. H., Lim, M. H. 2018.** Effect of H₂O₂ Oxidation/Alkaline Hydrolysis on Waste Activated Sludge Disintegration and Dewaterability. *E3S Web of Conferences : E3S Web of Conferences*, 65, 05021. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186505021>
- Higgins, G. M., Swartzbaugh, J. T. 1986.** Enzyme Addition To The Anaerobic Digestion Of Municipal Wastewater Primary Sludge. EPA, Water Engineering Research Laboratory. Cincinnati OH 45268. EPA/600/S2-86/084.
- Hughes, D. E., Nyborg, W. L. 1962.** Cell disruption by ultrasound. *Science*, 138(3537): 108-114. <https://doi.org/10.1126/science.138.3537.108>
- Isci, S. 2006.** Arıtma Çamurlarının Özellikleri ve Arazide Değerlendirilme İmkanlarının Araştırılması, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Jin, B., Wilén, B. M., Lant, P. 2004.** Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge. *Chemical Engineering Journal*, 98(1-2): 115-126. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.05.002>
- Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W., Miles, N. J. 2002.** Microwave heating applications in environmental engineering - A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 34(2): 75-90. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(01\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(01)00088-X)
- Kim, H., Sun, X., Koo, B., Yoon, J. Y. 2019.** Experimental investigation of sludge treatment using a rotor-stator type hydrodynamic cavitation reactor and an ultrasonic bath. *Processes*, 7(11): 790. <https://doi.org/10.3390/pr7110790>

- Kim, M. S., Lee, K. M., Kim, H. E., Lee, H. J., Lee, C., Lee, C. 2016.** Disintegration of Waste Activated Sludge by Thermally-Activated Persulfates for Enhanced Dewaterability. *Environmental Science and Technology*, 50(13): 7106-7115. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00019>
- Kirkham, M. B. 1977.** Uptake by Barley of Water Table- or Surface-applied Cadmium. *Soil Science Society of America Journal*. <https://doi.org/10.2136/sssaj1977.03615995004100060022x>
- Koch, K., Hafner, S. D., Astals, S., Weinrich, S. 2020.** Evaluation of common supermarket products as positive controls in biochemical methane potential (BMP) tests. *Water (Switzerland)*, 12(5): 1223. <https://doi.org/10.3390/W12051223>
- Koyuncu, İsmail; Öztürk, İzzet; Aydın, Ali Fuat; Ali Fuat; Alp, Kadir; Arıkan, Osman; Insel, Güçlü; Altınbaş, Mahmut; Özüdoğru, A. 2013.** Atıksu Arıtma Tesisleri Tasarım Rehberi, T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü.
- Lee, K. M., Kim, M. S., Lee, C. 2016.** Oxidative treatment of waste activated sludge by different activated persulfate systems for enhancing sludge dewaterability. *Sustainable Environment Research*, 26(4): 177-183. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2015.10.005>
- Lettinga, G., Roersma, R., Grin, P. 1983.** Anaerobic treatment of raw domestic sewage at ambient temperatures using a granular bed UASB reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 25(7): 1701-23. <https://doi.org/10.1002/bit.260250703>
- Li, X. Y., Yang, S. F. 2007.** Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge. *Water Research*, 41(5): 1022-1030. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.037>
- Liu, C., Wu, B., Chen, X. 2018.** Sulfate radical-based oxidation for sludge treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 335: 865-875. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.162>
- Liu, L., Yan, H., Yang, C., Zhu, G. 2018.** Dewatering of drilling sludge by ultrasound assisted Fe(ii)-activated persulfate oxidation. *RSC Advances*, 8(52): 29756-29766. <https://doi.org/10.1039/c8ra03376e>
- Low, E. W., Chase, H. A. 1999.** Reducing production of excess biomass during wastewater treatment. *Water Research*, 33(5): 1119-1132. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00325-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00325-X)
- Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L., Randall, R. J. 1951.** Protein measurement with the Folin phenol reagent. *The Journal of biological chemistry*, 193(1): 265-75. [https://doi.org/10.1016/0922-338X\(96\)89160-4](https://doi.org/10.1016/0922-338X(96)89160-4)
- Luo, J., Zhu, Y., Zhang, Q., Cao, M., Guo, W., Li, H., Wu, Y., Wang, H., Su, Y., Cao, J. 2020.** Promotion of short-chain fatty acids production and fermented sludge properties via persulfate treatments with different activators: Performance and mechanisms. *Bioresource Technology*, 107: 2411-2502. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122278>
- Matzek, L. W., Carter, K. E. 2016.** Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere*, 151: 178-188. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>
- Metcalf, W., Eddy, C. 2003.** Metcalf and Eddy Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse McGraw Hill. New York, NY.
- Mottet, A., François, E., Latrille, E., Steyer, J. P., Deléris, S., Vedrenne, F.,**

- Carrère, H. 2010.** Estimating anaerobic biodegradability indicators for waste activated sludge. *Chemical Engineering Journal*, 160(2): 488-496. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.059>
- Na, S., Kim, Y. U., Khim, J. 2007.** Physiochemical properties of digested sewage sludge with ultrasonic treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(3): 281-5. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.06.004>
- Nagle, N. J., Rivard, C. J., Adney, W. S., Himmel, M. E. 1992.** Efficacy of hydrolytic enzyme augmentation and thermochemical pretreatments for increased secondary anaerobic digestion of treated municipal sewage sludges. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 34-35: 1. <https://doi.org/10.1007/BF02920593>
- Nah, I. W., Kang, Y. W., Hwang, K. Y., Song, W. K. 2000.** Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Research*, 34(8): 2362-2368. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00361-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00361-9)
- Neyens, E., Baeyens, J. 2003a.** A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3): 33-50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
- Neyens, E., Baeyens, J. 2003b.** A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3): 51-67. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00320-5)
- Neyens, E., Baeyens, J., Dewil, R., De Heyder, B. 2004.** Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. *Journal of Hazardous Materials*, 106(2-3): 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.11.014>
- Niu, T., Zhou, Z., Ren, W., Jiang, L. M., Li, B., Wei, H., Li, J., Wang, L. 2016.** Effects of potassium peroxydisulfate on disintegration of waste sludge and properties of extracellular polymeric substances. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 106: 170-177. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.10.021>
- Ondrey, G. 2010.** Electric fields boost energy production and cut operating costs of sewage and biogas plants. *Chemical Engineering*, 117(10):.
- Ozkok, E. 2014.** Atık Aktif Çamurun Aerobik Stabilizasyona Ön Çökeltmenin Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Örmeci, B., Aarne Vesilind, P. 2001.** Effect of dissolved organic material and cations on freeze-thaw conditioning of activated and alum sludges. *Water Research*, 35(18): 4299-306. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00174-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00174-9)
- Öztürk, İ. 1999.** Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları, İstanbul.
- Pang, Y. Z., Liu, Y. P., Li, X. J., Wang, K. S., Yuan, H. R. 2008.** Improving biodegradability and biogas production of corn stover through sodium hydroxide solid state pretreatment. *Energy and Fuels*, 22(4): 2761-2766. <https://doi.org/10.1021/ef800001n>
- Park, B., Ahn, J. H., Kim, J., Hwang, S. 2004.** Use of microwave pretreatment for enhanced anaerobiosis of secondary sludge. *Water Science and Technology*, 50(9): 17-23. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0523>
- Pham, T. T. H., Brar, S. K., Tyagi, R. D., Surampalli, R. Y. 2010.** Influence of ultrasonication and Fenton oxidation pre-treatment on rheological characteristics of wastewater sludge. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(1): 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.06.007>
- Phothilangka, P., Schoen, M. A., Huber, M., Luchetta, P., Winkler, T., Wett, B. 2008.** Prediction of thermal hydrolysis pretreatment on anaerobic digestion of waste

- activated sludge. *Water Science and Technology*, 58(7): 1467-73. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.726>
- Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., LeBlanc, R. J., Tyagi, R. D., Surampalli, R. Y. 2011.** Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(1): 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.02.014>
- Pino-Jelcic, S. A., Hong, S. M., Park, J. K. 2006.** Enhanced Anaerobic Biodegradability and Inactivation of Fecal Coliforms and Salmonella spp. in Wastewater Sludge by Using Microwaves. *Water Environment Research*, 78(2): 209-16. <https://doi.org/10.2175/106143005x90498>
- Prorot, A., Julien, L., Christophe, D., Patrick, L. 2011.** Sludge disintegration during heat treatment at low temperature: A better understanding of involved mechanisms with a multiparametric approach. *Biochemical Engineering Journal*, 54(3): 178-184. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.02.016>
- Qi, C., Liu, X., Ma, J., Lin, C., Li, X., Zhang, H. 2016.** Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants. *Chemosphere*, 151: 280-288. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.089>
- Rahmani, A. R., Mousavi-Tashar, A., Masoumi, Z., Azarian, G. 2019.** Integrated advanced oxidation process, sono-Fenton treatment, for mineralization and volume reduction of activated sludge. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 168: 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.069>
- Rastogi, A., Al-Abed, S. R., Dionysiou, D. D. 2009.** Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(3-4): 171-179. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.010>
- Reisner, T. 2016.** Application of Persulfate for Water and Wastewater Treatment, Tallinn University of Technology.
- Ren, W., Zhou, Z., Zhu, Y., Jiang, L. M., Wei, H., Niu, T., Fu, P., Qiu, Z. 2015.** Effect of sulfate radical oxidation on disintegration of waste activated sludge. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 104: 384-390. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.07.008>
- Rodríguez-Chueca, J., Amor, C., Silva, T., Dionysiou, D. D., Li Puma, G., Lucas, M. S., Peres, J. A. 2017.** Treatment of winery wastewater by sulphate radicals: HSO₅⁻/transition metal/UV-A LEDs. *Chemical Engineering Journal*, 310: 473-483. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.135>
- Ruiz-Hernando, M., Cabanillas, E., Labanda, J., Llorens, J. 2015.** Ultrasound, thermal and alkali treatments affect extracellular polymeric substances (EPSs) and improve waste activated sludge dewatering. *Process Biochemistry*, 50(3): 438-446. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.01.001>
- Ruiz-Hernando, M., Martinez-Elorza, G., Labanda, J., Llorens, J. 2013.** Dewaterability of sewage sludge by ultrasonic, thermal and chemical treatments. *Chemical Engineering Journal*, 230: 102-110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.046>
- Sahinkaya, S. 2018.** Termokimyasal Ön İşlem ile Atık Aktif Çamurun Parçalanması. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 23(2): 1-12. <https://doi.org/10.17482/uumfd.319836>
- Sengun, T. 2007.** Use of Agro Industry Treatment Plant Sludge For Agricultural Purposes, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Sheng, G. P., Yu, H. Q., Li, X. Y. 2010.** Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review.

- Biotechnology Advances*, 28(6): 882-894.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.08.001>
- Siegrist, R. L., Crimi, M., Simpkin, T. J. 2011.** In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation. Chapter 2: Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide.
- Skórkowski, L., Zielewicz, E., Kawczyński, A., Gil, B. 2018.** Assessment of excess sludge ultrasonic, mechanical and hybrid pretreatment in relation to the energy parameters. *Water (Switzerland)*, 10(5): 551. <https://doi.org/10.3390/w10050551>
- Sonakya, V., Raizada, N., Kalia, V. C. 2001.** Microbial and enzymatic improvement of anaerobic digestion of waste biomass. *Biotechnology Letters*, 23: 1463-1466. <https://doi.org/10.1023/A:1011664912970>
- Şahinkaya, S., Kalipci, E., Aras, S. 2015.** Disintegration of waste activated sludge by different applications of Fenton process. *Process Safety and Environmental Protection*, 93: 274-281. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.05.010>
- Şahinkaya, S., Sevimli, M. F. 2013.** Sono-thermal pre-treatment of waste activated sludge before anaerobic digestion. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1): 587-594. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.07.006>
- Tomei, M. C., Braguglia, C. M., Mininni, G. 2008.** Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter in untreated and sonicated sewage sludge: Role of the inoculum. *Bioresource Technology*, 99(14): 6119-6126. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.035>
- Tulun, Ş. 2018.** Fiziksel ve Kimyasal Ön İşlemlerin Farklı Atık Türlerinin Biyogaz Üretim Potansiyellerine Etkisi, Aksaray Üniversitesi.
- Unsar, E. K. 2013.** Nanopartiküllerin Evsel Arıtma Çamurlarının Anaerobik Parçalanabilirliği Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi, Akdeniz Üniversitesi.
- Vesilind, P. A., Martel, C. J. 1990.** Freezing of water and wastewater sludges. *Journal of Environmental Engineering (United States)*, 106(5). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1990\)116:5\(854\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1990)116:5(854))
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00176-7)
- Waclawek, S., Grübel, K., Černík, M. 2016a.** The impact of peroxydisulphate and peroxymonosulphate on disintegration and settleability of activated sludge. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 37(10): 1296-304. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1112434>
- Waclawek, S., Grübel, K., Chład, Z., Dudziak, M., Černík, M. 2016b.** The Impact of Oxone on Disintegration and Dewaterability of Waste Activated Sludge. *Water Environment Research*, 88(2):152–157. <https://doi.org/10.2175/106143016x14504669767139>
- Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F., Verstraete, W. 2000.** Anaerobic digestion of ozonized biosolids. *Water Research*, 34(8): 2330-2336. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00373-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00373-5)
- Wett, B., Phothilangka, P., Eladawy, A. 2010.** Systematic comparison of mechanical and thermal sludge disintegration technologies. *Waste Management*, 33(6): 1057-1062. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.12.011>
- Wingender, J., Jaeger, K.-E., Flemming, H.-C. 1999.** Interaction Between Extracellular Polysaccharides and Enzymes. *Microbial Extracellular Polymeric Substances*, 231-251. https://doi.org/10.1007/978-3-642-60147-7_13
- Wu, C., Jin, L., Zhang, P., Zhang, G. 2015.** Effects of potassium ferrate oxidation on

- sludge disintegration, dewaterability and anaerobic biodegradation. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 102: 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.01.002>
- Wu, C., Zhang, G., Zhang, P., Chang, C. C. 2014.** Disintegration of excess activated sludge with potassium permanganate: Feasibility, mechanisms and parameter optimization. *Chemical Engineering Journal*, 240: 420–425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.011>
- Yang, S. S., Guo, W. Q., Cao, G. L., Zheng, H. S., Ren, N. Q. 2012.** Simultaneous waste activated sludge disintegration and biological hydrogen production using an ozone/ultrasound pretreatment. *Bioresource Technology*, 124: 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.007>
- Ye, F., Ji, H., Ye, Y. 2012.** Effect of potassium ferrate on disintegration of waste activated sludge (WAS). *Journal of Hazardous Materials*, 15:(219-220): 164-8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.070>
- Yeom, I. T., Lee, K. R., Lee, Y. H., Ahn, K. H., Lee, S. H. 2002.** Effects of ozone treatment on the biodegradability of sludge from municipal wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, 46(4-5): 421–425. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0641>
- Yesil, E. 2011.** Atık Çamur Dezentegrasyonu Yöntemlerinin Çamur Minimizasyonu Açısından Değerlendirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Yin, X., Han, P., Lu, X., Wang, Y. 2004.** A review on the dewaterability of bio-sludge and ultrasound pretreatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11(6): 337–348. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.02.005>
- Yoon, Y., Lee, S., Kim, K. H., Jeon, T., Shin, S. 2018.** Study of anaerobic co-digestion on wastewater treatment sludge and food waste leachate using BMP test. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20: 283–292. <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0581-9>
- Zhang, X., Cai, H., Shen, J., Zhang, H. 2018.** Effects of potassium permanganate conditioning on dewatering and rheological behavior of pulping activated sludge: mechanism and feasibility. *RSC Advances*, 8: 41172–41180. <https://doi.org/10.1039/C8RA07822J>
- Zhen, G., Lu, X., Kato, H., Zhao, Y., Li, Y. Y. 2017.** Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, full-scale application and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69:559–577. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.187>
- Zhen, G., Lu, X., Li, Y., Zhao, Y., Wang, B., Song, Y., Chai, X., Niu, D., Cao, X. 2012a.** Novel insights into enhanced dewaterability of waste activated sludge by Fe(II)-activated persulfate oxidation. *Bioresource Technology*, 1(3): 385–392. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.115>
- Zhen, G., Lu, X., Zhao, Y., Chai, X., Niu, D. 2012b.** Enhanced dewaterability of sewage sludge in the presence of Fe(II)-activated persulfate oxidation. *Bioresource Technology*, 116: 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.170>
- Zhen, G., Tan, Y., Wu, T., Wang, J., Lu, X., Zhao, Y., Zhu, X., Niu, J., Xiong, J. 2019.** Strengthened dewaterability of coke-oven plant oily sludge by altering extracellular organics using Fe(II)-activated persulfate oxidation. *Science of the Total Environment*, 688: 1155–1161. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.308>
- Zou, X., Zhou, T., Mao, J., Wu, X. 2014.** Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe⁰/persulfate Fenton-like system. *Chemical Engineering Journal*, 257: 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.048>