

**ÇAMUR AZALTIM TEKNİKLERİNDEKİ YENİ
GELİŞMELER FOTOKATALİTİK ÇAMUR
DEZENTEGRASYONU**

Yayla SEZGİN

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tolga TUNÇAL

2013

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇAMUR AZALTIM TEKNİKLERİNDEKİ YENİ GELİŞMELER
FOTOKATALİTİK ÇAMUR DEZENTEGRASYONU

Yayla SEZGİN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. TOLGA TUNÇAL

TEKİRDAĞ-2013

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Tolga TUNÇAL danışmanlığında, Yayla SEZGİN tarafından hazırlanan “Çamur Azaltım Tekniklerindeki Yeni Gelişmeler Fotokatalitik Çamur Dezentegrasyonu” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı (Danışman) : Doç. Dr. Tolga TUNÇAL

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Reşat MUTLU

İmza :

Üye : Doç. Dr. Lokman HAKAN TECER

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇAMUR AZALTIM TEKNİKLERİNDEKİ YENİ GELİŞMELER FOTOKATALİTİK ÇAMUR DEZENTTEGRASYONU

Yayla SEZGİN

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tolga TUNÇAL

Evsel ve endüstriyel atık su arıtma tesislerinden kaynaklanan çamurların yönetimi Türkiye’de hem çevresel açıdan hem de teknik uygulamalar açısından çözüm bekleyen en önemli sorunlardan biridir. Tesis işletme maliyetlerinin yaklaşık yarısından fazlası çamur bertarafına harcanmaktadır. Bu nedenle uygulanabilir, ekonomik ve yenilikçi yöntemler araştırılmaktadır.

Moleküler tabanlı ölçüm yöntemlerinin gelişmesi ile çamur içerisindeki organik formda olan kirleticilerin daha önemli olduğu ortaya çıkmıştır. Kalıcı organik kirleticiler doğada çok uzun süre bozunmadan kalabildikleri için çevre ve insan sağlığına büyük bozucu etkiye sahiptir. Bu nedenle ülkemizde ve birçok dünya ülkelerinde çamurdaki konsantrasyonlara sınırlamalar getirilmiştir. Çamurun nem içeriğinin azaltılması konusunda yeni yasal düzenlemelerde kuru madde içeriği %90 dan fazla olması beklenmektedir.

Konvansiyonel çamur bertaraf sistemleri stabilizasyon ve termal kurutmadan oluşan etkili ancak gerek ilk yatırım gerekse de işletme maliyetleri yüksek süreçlerden oluşmaktadır. Bu nedenle organik madde gideriminin ve kurumunun aynı zamanda sağlanabileceği teknolojilere ihtiyaç vardır. Bu ihtiyaca karşılık olarak fotokatalitik oksidasyon günümüzde yoğun olarak araştırılan konulardandır. Fotokatalitik oksidasyon sürecinde yarı iletken elektron bant enerjisi daha yüksek foton taneciklerine maruz bırakılarak elektron salınımında yakın yüzeylerde organik maddelerle temas ederek oksidasyonu sağlar. Bu nedenle yüksek lisans tezinde fotokatalitik reaksiyonlar kullanılarak arıtma çamurlarının eş zamanlı stabilizasyonun olabilirliği deneysel olarak araştırılmıştır.

Yüksek lisan tez çalışması kapsamında heterojen ve ince film yöntemleri ile mekanik susuzlaştırılmış arıtma çamurlarının dezentegrasyonu/bertarafı bilimsel olarak araştırılmıştır. Araştırma kapsamında pH’ın ve farklı dalga boylarının (UV A, UV B, UV C ve UV_{vis})

kuruma ve organik madde giderimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar kullanılarak sistemin enerji gereksinimi de irdelenmiştir. Çalışmamızın sonucunda fotokatalitik oksidasyon yönteminin arıtma çamurları için yenilikçi bir yaklaşım olabileceği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Foto-katalitik çamur bertarafı, sol-gel, ince film, kuruma kinetikleri, organik madde giderimi

ABSTRACT

MSc. Thesis

ADVANCES IN SLUDGE MINIMIZATION TECHNOLOGIES: PHOTOCATALYTIC SLUDGE DISINTEGRATION

Yayla SEZGİN

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tolga TUNÇAL

Management of domestic and industrial sludges has become an important concern for environmental protection and technical scale in Turkey. Nearly half of the total wastewater treatment plant operational costs originated from sludge disposal. Therefore new sludge disposal alternatives have been investigated frequently in recent years. Molecular measurement techniques also indicated that priority organic pollutant concentration of sludge is also high. Therefore organic pollutants concentration of sludge were also regulated prior to land application in Turkey and in many other countries. According to the current regulations, the percent solids of sludge shall be equal to or greater than 90 percent based on the moisture content and total solids prior to storage or all kind of land applications.

Conventional sludge control technologies consists of stabilization and thermal drying/incineration units that have very high investment and operational cost. A novel technology providing with simultaneous sludge stabilization (organic matter removal) and drying could be very useful for sludge treatment sector. Furthermore use of photocatalytic oxidation for environmental remediation is an interesting scientific working area.

According to the well-known theory of photocatalytic oxidation, semiconductor (TiO_2) absorbs a photon of light that has more energy than its band gap energy (≈ 3.2 eV), and then an electron is excited from the valence band to the conduction band to form an electron-hole pair. As a result of these very fast chemical reaction, organic pollutants surrounding semiconductor surface is oxidized to CO_2 and water. In this master thesis simultaneous sludge stabilization and drying technology was investigated scientifically through heterogen+thin film photocatalytic methods. Within the scope of this study, effect of variable wave lengths and pH values on sludge stabilization and drying characteristics were examined critically.

Experimental results proposed that TiO₂ based photo-catalytic sludge treatment could be an novel alternative for conventional sludge treatment methods.

Keywords: Photocatalytic Sludge Disposal, Sol-Gel, Thin Film, drying kinetics, volatile matter removal

2013, 68 Pages

ÖNSÖZ

Tezimin başlangıcından bitimine kadar bilgi ve önerileriyle tecrübelerinden yararlandığım, çalışmalarımı yönlendiren ve yardımlarımı esirgemeyen Arş. Gör. Can BURAK ÖZKAL 'a ve tez danışmanım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Tolga TUNÇAL' a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak bu zamana kadar hep yanımda olan ve hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen annem ve babam başta olmak üzere tüm ailem ve nişanlım Mustafa KARANFİL' e teşekkür ederim.

Yayla SEZGİN
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1.GİRİŞ.....	1
2. METARYAL ve METOD.....	5
2.1. Arıtma Çamuru Karakterizasyonu.....	5
2.1.1. Çamur katı madde içeriği	6
2.1.2. Çamurun biyolojik özellikleri	7
2.1.3. Çamurun kimyasal özellikleri	8
2.1.4. Çamurun ısı değeri	9
2.1.5. Çamurun ağır metal içeriği.....	10
2.1.6. Çamurun besin değeri.....	11
2.1.7. Çamur taneciklerinin elektriksel yükleri	11
2.1.8. Çamur su verme özellikleri	12
2.2. Mevcut Çamur Bertaraf Yöntemleri.....	14
2.2.1. Çamur stabilizasyonu	15
2.2.2. Çamur dezentegrasyonu	18
2.3. Foto-katalitik Arıtma.....	21
2.3.1. Yarı iletken fotokatalizörler	23
2.3.2. Foto-katalizör olarak TiO ₂	25
2.3.3. Foto-katalitik degradasyon mekanizması	26
2.3.4. TiO ₂ 'in Foto-katalizör olarak kullanımı ve verimini etkileyen faktörler	28
2.3.5. Sol-Gel Hazırlanması Esasları	30
2.4. Deneysel Çalışmalar ve Yöntemleri.....	32

3.ARAŞTIRMA VE BULGULAR	37
3.1. Fotokatalitik Çamur Bertarafı İçin Heterojen ve İnce Film Uygulamalarının Karşılaştırılması	37
3.1.1. Heterojenik foto-katalitik oksidasyon yönteminin arıtma çamurlarının kuruma/stabilizasyonunda etkinliği.....	37
3.1.2. Heterojenik foto-katalitik oksidasyon yöntemi ile endüstriyel nitelikli arıtma çamurlarının kurutulabilirliği	37
3.1.3. Foto-katalitik oksidasyon yöntemi ile endüstriyel nitelikli arıtma çamurlarının stabilizasyonu (Organik Madde Giderimi - OMG Açısından).....	39
3.1.4. İFKTL Yöntemi kullanılarak endüstriyel arıtma çamurlarının kurutulması ve stabilizasyonu (OMG).....	43
3.2. Foto-katalitik Çamur Bertarafında pH Etkisi	47
3.2.1. UV A Bölgesinde pH etkinliği	50
3.2.2. UV B Bölgesinde pH etkinliği	54
3.2.3. UV C Bölgesinde pH etkinliği	57
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	60
5.KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

TBOT	Titanium N-butoxide
ÇOSB	Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesi
TTIP	Tetra-isapropoxide
KM	Katı Madde
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
Fe	Demir
Cu	Bakır
Al	Alüminyum
Hg	Civa
Cd	Kadminyum
Co	Karbon Monoksit
Pb	Kurşun
Cr	Krom
kj	Kilo Joule
kg	Kilogram
mg	Miligram
SM	Sıvı Madde
Zn	Çinko
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOI	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Madde
UAKM	Uçucu Askıda Katı Madde
ATP	Adenozin 5-Trifosfat
VB	Valens Bandı
CB	İletkenlik Bandı
İFKTL	İnce Film Kaplı Taşıyıcı Levha
OM	Organik Madde
OMG	Organik Madde Giderimi
OMGH	Organik Madde Giderim Hızı
NaOH	Sodyum Hidroksit
ÇKH	Çamur Kuruma Hızı

BSE	Birim Susuzlaştırma Enerjisi
NE	Negatif Etki
TiO ₂	Titanyum Dioksit
°C	Santigrat Derece
N ₁	Birinci Numune
N ₂	İkinci Numune
N ₃	Üçüncü Numune
N ₄	Dördüncü Numune
H ₂ SO ₄	Sülfirik Asit
H ₂ O	Su
·HO	Hidroksil Radikali
TOK	Toplam Organik Karbon
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
S ₂ O ₈ ⁻²	Sülfat Peroksit
BrO ⁻³	Bromat
UV	Ultra Viyole
UV A	Ultra Viyole A
AV B	Ultra Viyole B
AV C	Ultra Viyole C
AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
UV vis	Ultra Viyole Visible
CO ₂	Karbon Dioksit
O ₃	Ozon Molekülü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Arıtma çamurlarında nem dağılımı.....	13
Şekil 2.2. Bir Küresel Yarı İletken Partikülü.....	22
Şekil 2.3. Bir Yarı İletken Maddenin Bant Boşluğu.....	24
Şekil 2.4. Çeşitli Metal Oksitlerin Valens Band Boşluklarının Enerji Değerleri.....	24
Şekil 2.5. Foto-reaktör içerisinde taşıyıcı levhaların yerleşimi.....	33
Şekil 2.6. Dip coater ünitesi ve yardımcı ekipmanları.....	34
Şekil 2.7. TiO ₂ kaplanmış 50 mmx 50 mm'lik taşıyıcı quartz levhalar.....	35
Şekil 2.8. TiO ₂ ile kaplanmış ve kaplanmamış quartz levhaların transmittans spektralleri.....	36
Şekil 3.1. Çalışılan UV spektrumlarının kurutma etkileri.....	38
Şekil 3.2. UV A Işınlının ve foto-katalizör oranının OMGH etkisi.....	40
Şekil 3.3. UV B Işınlının ve foto-katalizör oranının OMGH etkisi.....	40
Şekil 3.4. UV C Işınlının ve foto-katalizör oranının OMGH etkisi.....	41
Şekil 3.5. pH'nın foto-katalitik oksidasyon verimliliğine etkileri.....	42
Şekil 3.6. TiO ₂ dozunun OMGH'na etkisi.....	43
Şekil 3.7. Taşıyıcı levhaların değişken dalga boylarında gözlenen transmittans değerleri.....	44
Şekil 3.8. İFKTL yöntemi öncesi ve sonrası çamurda oluşan değişimler.....	45
Şekil 3.9. İFKTL yöntemi öncesi ve sonrası çamurda oluşan değişimler.....	46
Şekil 3.10. %20 TiO ₂ içeren çamurun pH denemeleri.....	48
Şekil 3.11. Foto-reaktör içerisinde numune yerleşimi.....	50
Şekil 3.12. Numunelerin 3 saat UV A sonrası zamana bağlı kuruma hızları.....	52
Şekil 3.13. Numunelerin 3 saat UV B sonrası zamana bağlı kuruma hızları.....	55
Şekil 3.14. Numunelerin 3 saat UV C sonrası zamana bağlı kuruma hızları.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Çeşitli Arıtma Kademelerinde Oluşan Arıtma Çamurlarının Tipik Katı Madde Konsantrasyonları.....	7
Çizelge 2.2. Ham, çürük ve aktif çamurun kimyasal yapısı (Filibeli, 1998).....	9
Çizelge 2.3. Çeşitli çamurlara ait ısı değerleri (Filibeli, 1998).....	10
Çizelge 2.4. Arıtma çamurlarında bulunan tipik ağır metal derisizleri (Filibeli, 1998)...	11
Çizelge 2.5. Tipik aktif çamurdaki suyun dağılımı (Filibeli, 1998).....	13
Çizelge 2.6. Karışık çürümüş çamurdaki suyun dağılımı(2).....	13
Çizelge 2.7. İçerdikleri su miktarına göre çamurların yapısı ve tanımı (Toprak, 2002)...	14
Çizelge 2.8. Sol-jel hazırlanmasında içeriksel ve ara işlemler ile yaratılan farklı koşullar (Behnajady, vd. 2011).....	31
Çizelge 3.1. Farklı spektrumlarda ölçümlenen önemli işletme parametreleri.....	47
Çizelge 3.2. 0,1 N NaOH'ın pH aralıkları.....	48
Çizelge 3.3. 0,1 N H ₂ SO ₄ 'ın pH aralıkları.....	49
Çizelge 3.4. % Kuru madde oranları ve Zamanla Ağırlığın Yüzdesele olarak Değişimi...	51
Çizelge 3.5. Numunelerin ayrıntılı açıklaması.....	51
Çizelge 3.6. Numunelerin 3 saat UV A ve kül fırını sonrası tartım değerleri.....	52
Çizelge 3.7. Organik madde giderim verimleri.....	53
Çizelge 3.8. Numunelerin ayrıntılı açıklaması.....	53
Çizelge 3.9. % Kuru madde oranları ve Zamanla Ağırlığın Yüzdesele olarak Değişimi...	54
Çizelge 3.10. Numunelerin ayrıntılı açıklaması.....	55
Çizelge 3.11. Numunelerin 3 saat UV B ve kül fırını sonrası tartım değerleri.....	56
Çizelge 3.12. Organik madde giderim verimleri.....	56
Çizelge 3.13. Numunelerin ayrıntılı açıklaması.....	56
Çizelge 3.14. % Kuru madde oranları ve Zamanla Ağırlığın Yüzdesele olarak Değişimi..	57
Çizelge 3.15. Numunelerin ayrıntılı açıklaması.....	58
Çizelge 3.16. Numunelerin 3saat UV C ve kül fırını sonrası tartım değerleri.....	59
Çizelge 3.17. Organik madde giderim verimleri.....	59

1.GİRİŞ

Son yıllarda endüstrileşmenin zamanla artış göstermesiyle birlikte artan üretimin çevre üzerindeki olumsuz baskıları temiz bir çevreyi ve canlıları tehdit eder duruma gelmiştir. Bunun yanı sıra günümüzde kuraklığın ortaya çıkardığı su sıkıntısının yaşandığı ülkemizde, temiz su kaynaklarının en optimum şekilde kullanılması gerekliliği, endüstrilerde alternatif su kullanım yollarının aranmasına neden olmuştur. Bu nedenle endüstriyel üretim sonucunda oluşan atıksuların çevreye zararsız hale getirilecek düzeyde arıtılması ve geri kazanılarak endüstride tekrar kullanılması konuları araştırmaların ana konusu olmuştur. Endüstriyel üretim sonucunda açığa çıkan atıksuların deşarj edildiği kanalizasyon sisteminde ya da alıcı ortamda çevresel problemleri oluşturmaması açısından, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde verilen deşarj kriterlerini sağlayacak düzeyde arıtılmaları gerekmektedir. Atıksuların içeriğindeki organik madde, askıda katı madde, nutrient madde ve toksik maddelerin çeşitli arıtma yöntemleriyle istenen düzeye indirgenme gerekliliği son derece önemlidir (www.dsi.gov.tr).

Gerek ülkemizde gerekse gelişmiş ülkelerde çevre ve insan sağlığının ve doğal kaynakların korunmasına yönelik bilinç artmış bunun sonucunda ise atıksuların arıtılması hususunda oldukça sıkı yasal düzenlemeler getirilmiştir. Ülkemizde 1998 - 2009 yılları arasında, atıksu arıtma tesisi ile hizmet verilen nüfus oranı %17'den %46'ya yükselmiştir. Arıtılan atıksu miktarı ise 2.252 milyon m³'e çıkmıştır. Yükselen arıtılmış atıksu deşarj standartları neticesinde de tesislerde tutulan, arıtma işlemleri neticesinde oluşan arıtma çamuru miktarı da önemli miktarda artmıştır. 2008 yılında ülkemizde 1.075.000 Ton KM (Kuru Madde: KM) arıtma çamuru oluşmuştur (Öztürk 2010).

Arıtma çamurları önemli miktarlarda organik ve inorganik kirleticileri içerdiği için tehlikeli atık sınıfında değerlendirilmektedir. Bu nedenle arıtma çamurlarının bertarafı çevre ve insan sağlığının korunması açısından son derece önemlidir. Moleküler teknikler kullanılarak yapılan ölçümlerde arıtma çamurlarının insan sağlığı açısından son derece zararlı, kalıcı organik kirleticileri içerdiği saptanmıştır. Bu kirleticiler doğada uzun sürede bozunmadan kaldığı ve bazılarının besin zincirine dahil olabildikleri rapor edilmiştir. Kalıcı organik kirleticilerin en belirgin özelliklerinden biri bazı taşınım mekanizmaları ile uzun mesafeli dağılım gösterebilmesidir (Martinez vd.2005; Trably vd.2003).

Arıtma çamurlarının bertarafında su muhtevasının ve organik içeriğinin azaltılması (stabilizasyon) en temel hedeflerdir. Ülkemizde ve gelişmiş ülkelerde uygulanan, modern çamur bertaraf akım şemaları, mekanik yoğunlaştırma – susuzlaştırma, stabilizasyon ve termal yakma - kurutma ünitelerinden oluşmaktadır. Ülkemizde uygulanmakta olan yasal düzenlemelere göre, büyük ölçekli atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının nihai bertarafı için çamur nem içeriğinin %10'dan az olması istenmektedir. Arıtma tesislerinde oluşan ham çamurların nem içeriği ise tipik olarak %98'den büyüktür. Yasal gereksinimlerin karşılanması için çamur kurutma yatakları, solar kurutma gibi konvansiyonel alternatiflerin kullanılması yeterli olmayıp, güvenilir olan ileri teknoloji ürünleri termal kurutma ve/veya yakma seçeneklerinin kullanılması gerekmektedir. Ancak termal süreçlerin yüksek performansının yanı sıra, oldukça yüksek ilk yatırım ve işletme maliyetleri kullanımlarını sınırlamaktadır. Bunun yanında termal kurutma işlemlerinden sonra arıtma çamurunun organik madde muhtevasında bir değişim olmamaktadır. Başka bir deyişle çamur, termal kurutma işlemlerinden sonra da stabil değildir. Karbon ve öncelikli kirletici içeriği açısından da hala çevre ve insan sağlığını tehdit etmektedir (USEPA 1987; Metcal and Eddy 2003).

Arıtma çamurları su ve atıksu arıtma tesislerinin işletilmesi sırasında veya sonrasında oluşan bir yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Çamur bertaraf etme işlemleri arıtma tesisinin toplam yatırım masrafının %20-30'unu, işletim masrafının ise %40-60'ını oluşturmaktadır (<http://www.bhrgroup.co.uk>). Arıtılan atıksuyun niteliğine ve uygulanan arıtma işlemlerine bağlı olarak arıtma çamurlarının özellikleri değişmektedir. Genel olarak arıtma çamurları, sıvı yada yarı katı halde ve koku problemi yaratan atıklardır. Atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamur, stabilizasyon işlemlerinden önce %50-70 C, % 6.5-7.3 H, %21-24 O, %15-18 N, %1-1.5 P ve %0-2.4 S içermektedir (www.lenntech.com).

Arıtma çamurlarının önemli bir kısmının su olması nedeniyle kapladıkları hacim oldukça fazladır. Özellikle biyolojik arıtma işleminden oluşan arıtma çamurlarının organik madde içeriği çok yüksek olduğu için bu tip çamurlar bozunma ve kokuşma eğilimindedir. Bu özelliklerinden dolayı arıtma çamurlarının işlenmesi ve bertaraf edilmesi konusu mühendisler için önemli bir çalışma alanı oluşturmaktadır (www.istac.com.tr).

Türkiye'deki arıtma çamuru miktarları incelendiğinde; 2006 yılı TÜİK verilerine göre atıksu arıtma tesisleri ile hizmet verilen nüfusun toplam nüfusa oranı % 42 olarak verilmektedir. 60g

Kuru Madde/N.Gün değeri esas alınarak oluşan kentsel arıtma çamuru miktarı yaklaşık olarak 1800 ton KM/gün olarak tahmin edilmektedir. (Filibeli ve Ayol 2008) Organize Sanayi Bölgeleri'nde 221000 ton/yıl tehlikesiz, 34000 ton/yıl tehlikeli nitelikte endüstriyel arıtma çamuru oluşmaktadır (TUİK 2008). Türkiye'de, organize sanayi bölgelerinde oluşan çamurun % 56'sı depolama alanlarında kullanılmaktadır. Organik kimyasalların ve toksik metallerin yüzey ve yer altı sularına olası sızıntılarını önlemek üzere son yıllarda Türkiye'de çamur uzaklaştırmaya yönelik yeni yönetmelikler geliştirilmiştir.

Çamur probleminin karmaşık olmasının başlıca sebepleri;

- Arıtılmamış atıksu içindeki önemli miktarlarda koku veren maddeler,
- Biyolojik arıtmada oluşan ve uzaklaştırılması gereken çamurun, ham atıksu içerisindeki organik maddelerden farklı bir yapıda, bozunma ve kokuşma eğiliminde olması,
- Çamurun sadece küçük bir kısmının katı madde, büyük bir kısmının ise sudan oluşması, bu yüzden büyük hacimler işgal etmesi,
- Çamur bertaraf maliyetlerinin fazla olması,
- Çamurun içerdiği zararlı organizmalar ve kirleticiler, olarak özetlenebilir.

Günümüzde kuraklıkla bağlantılı olarak ortaya çıkan su sıkıntısının yaşandığı ülkemizde, atıksuların deşarj kriterlerini sağlayacak düzeyde arıtıldıktan sonra geri kazanılması ve endüstrilerde tekrar kullanımının sağlanması, gerek işletmelere gerekse ülkemize büyük yararlar sağlayacaktır. Endüstriyel atıksuyun geri dönüşümü ile elde edilen geri kazanılmış suyun endüstride tekrar kullanımı endüstriye, ilave ve güvenilir su kaynaklarının temin edilmesi veya var olan temiz su kaynaklarının çoğaltılması, net su tüketimi ile atıksu oluşumunun ve atıksu arıtma maliyetlerinin azaltılması açısından önemli faydalar sağlamaktadır. Dünya çapında geri kazanılan atıksuyun yaklaşık %25'i endüstride tekrar kullanılmaktadır (Metcalf&Eddy 1991; Lens ve diğ. 2002).

Son yıllarda geleneksel arıtma yöntemlerinin atıksulardaki kirlilikleri deşarj standartlarına ulaştırmada yetersiz kalması ve nitelikli suyun temini, endüstriyel atıksuyun uzaklaştırılması ile artan maliyetler, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımlarına ulaşma konusunda araştırmalara yönelmiştir. Bu araştırmalar atıksuyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride

tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Biyolojik proseslerin atıksu arıtımında en etkili yöntemlerden biri olması ve çevre üzerinde minimum etkileri sağlamasına yönelik gelişmelere açık olmasına rağmen büyük miktarlarda atık çamur üretilmesi önemli bir dezavantajdır. Evsel nitelikli atıksuların arıtıldığı arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının özellikleri birbirine benzemektedir. Fakat endüstriyel kaynaklı arıtma çamurlarının özellikleri endüstriyel sektör ve alt sektörler bazında büyük farklılıklar göstermektedir. Her endüstri için oluşacak çamurun özellikleri ayrı belirlenmelidir. Ülkemizde yıllık evsel arıtma çamuru miktarının 1,38 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Oluşan arıtma çamurlarının büyük bir kısmı katı atık depolama sahalarında ya da arazide depolanmak sureti ile bertaraf edilmektedir (Aksu 2008).

Konvansiyonel çamur bertaraf sistemleri stabilizasyon ve termal kurutmada oluşan etkili ancak gerek ilk yatırım gerekse de işletme maliyetleri yüksek süreçlerden oluşmaktadır. Bu nedenle organik madde gideriminin ve kurumunun aynı zamanda sağlanabileceği teknolojilere ihtiyaç vardır. Bu ihtiyaca karşılık olarak fotokatalitik oksidasyon günümüzde yoğun olarak araştırılan konulardandır. Fotokatalitik oksidasyon sürecinde yarı iletken elektron bant enerjisi daha yüksek foton taneciklerine maruz bırakılarak elektron salınımında yakın yüzeylerde organik maddelerle temas ederek oksidasyonu sağlar. Bu nedenle yüksek lisans tezinde fotokatalitik reaksiyonlar kullanılarak arıtma çamurlarının eş zamanlı stabilizasyonun olabirliği deneysel olarak araştırılmıştır.

Bilimsel araştırmalarımız kapsamında heterojen ve ince film yöntemleri ile mekanik susuzlaştırılmış arıtma çamurlarının dezintegrasyonu/bertarafı bilimsel olarak araştırılmıştır. Araştırma kapsamında pH'ın ve farklı dalga boylarının (UV A, UV B, UV C ve UVvis) kuruma ve organik madde giderimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar kullanılarak sistemin enerji gereksinimi de irdelenmiştir. Çalışmamızın sonucunda fotokatalitik oksidasyon yönteminin arıtma çamurları için yenilikçi bir yaklaşım olabileceği görülmüştür.

2. METARYAL ve METOD

2.1. Arıtma Çamuru Karakterizasyonu

Arıtma çamuru kaynağına ve önceden geçtiği işlemlere bağlı olarak büyük değişiklikler gösterebilmektedir. Ancak bu çamurların geçmişine bakarak tanımlanması sadece kalitatif ve sınırlı bilgi vermektedir. Bu nedenle, pek çok parametre geliştirilmiş ve arıtma çamurunun spesifik özelliklerini, bu çamurun meydana geldiği arıtma metoduna bağlı olarak, ölçmek gayesi ile testler geliştirilmiştir.

Bu metotlardan bazıları ulusal standart metotlar olarak, bazıları ise uluslar arası standart metotlar olarak kabul edilmiştir. Ancak uygulanan metotlar arasında önemli farklılıklar vardır. Bu nedenle günümüzde, Avrupa'da uygulanacak standart metotları ortaya koymak amacını hedeflemiş CEN/ TC308/WGI adlı bir çalışma sürdürülmektedir.

Arıtma çamurlarının sınıflandırılmasında kullanılan parametreler arasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler bulunmaktadır;

- Fiziksel parametreler, arıtma çamuru hakkındaki işlenebilirlik ve ellenebilirlik bilgilerini vermektedir;
- Kimyasal parametreler, çamurun içinde bulunan besinlerin (nutrient) ve toksik / tehlikeli maddelerin varlığını ve dolayısıyla tarım için kullanılıp kullanılmayacağını belirlemekte yardımcı olur;
- Biyolojik parametreler atık su çamuru içindeki mikrobik faaliyetleri ve organik madde / patojenlerin varlığı ve böylelikle çamurun emniyetli bir şekilde kullanılıp kullanılmayacağını belirler.

Arıtma çamuru, meydana geldiği endüstriyel kuruluşun çeşidine göre içinde; organik bileşikler, asitler, alkaliler, metal tuzları, fenoller, oksitleyiciler, boyalar, sülfatlar,

hidrokarbonlar, yağlar, Fe, Cu, Al, Hg, Cd, As, Co, Pb, Cr, organik fosfor ve azot gibi maddeler içerebilmektedir (Taşatar 1997).

Atık su arıtma tesislerinden ortaya çıkan arıtma çamurlarının neden olabileceği olumsuz ve çok maliyetli işletilmelerinden dolayı detaylı araştırmalarının yapılması gerekmektedir.

Kirlenmeye genel olarak, çevreye gelişi güzel dökülen atıklar ile nehir ve akarsulara arıtılmadan bırakılan atık sular neden olmakta ve bunlar alıcı ortamları kirleterek insan, hayvan ve bitki sağlığına zarar vermektedir. Çevrenin korunması açısından kalıntıların veya atıkların, kapsamlı ve kalıcı bir şekilde çevreyle uyumlu hale getirilmeleri büyük önem taşır. Sanayi tesisleri ve konutlardan doğan atık sularda bulunan su ve atık çamurun yeniden kullanımı ve tehlikeli yapısının en aza indirgenmesi hem çevresel hem de ekonomik ve politik açıdan değer taşımaktadır (Taşatar 1997).

2.1.1. Çamur katı madde içeriği

Atık çamurlarının yeterince sabit yapıda olup olmadığının bilinmesi depolanma aşamasında önem arz eder. Fazla sıvı muhtevası arıtma çamurlarından kaynaklanan sızıntı su risklerini artırır. Ayrıca çamur bertarafında ve sevkiyatında maliyet yükselmesinde rol alır. Buna ek olarak arıtma çamurunun reolojik (akışkanlık) özellikleri de depolama sahasının kapasitesinin belirlenebilmesi açısından önem taşır.

Çamurun katı madde içeriği “mg/L” veya “%Katı Madde (%KM)” olarak ifade edilmektedir. Çamurdaki toplam katı madde mg/L olarak, Standart Metotlarda verilen prosedüre göre belirlenir ve belli hacimdeki numunenin 103 °C’de etüvde buharlaştırılması neticesinde meydana gelen ağırlık kaybına göre hesaplanır (APHA, AWWA, WEF; 1992).

Konsantre atıklar için mg/L olarak bulunan değer %KM’ye çevrilemez. Bunun için darası alınmış buharlaştırma kapları içine belli miktarda numune alınır, yaş çamurla birlikte kabı tartılır ve etüvde buharlaştıktan sonra tekrar tartım yapılır. Aradaki fark giderilen nem miktarıdır ve katı madde %KM olarak hesaplanır. Ağırlık/ağırlık olarak ifade edilir (Filibeli; 1996). Katı madde ve su muhtevası arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:

$$\% \text{Katı Madde} = 100 - \% \text{Su Muhtevası}$$

Çamurun katı madde içeriği olduğu arıtma kademesine göre değişim göstermektedir. Örneğin; ön çökeltim havuzunda oluşan çamur genellikle % 3 – 5, aktif çamur havuzunu takiben yer alan son çökeltim havuzunda oluşan çamur % 0.5 – 2, graviteli yoğunlaştırıcı çıkışı yoğun çamur % 5 – 10 katı madde içermektedir. Çizelge 2.1’de çeşitli arıtma kademelerinde oluşan arıtma çamurlarının tipik katı madde konsantrasyonları verilmektedir (Metcalf&Eddy; 1991).

Çizelge 2.1. Çeşitli Arıtma Kademelerinde Oluşan Arıtma Çamurlarının Tipik Katı Madde Konsantrasyonları

Çamur Tipi	Katı Madde Konsantrasyonu, % KM	
	Aralık	Tipik
Ön Çökeltim Çamuru	4.0 - 10.0	5.0
Aktif Çamur	0.8 – 2.5	1.3
Damlatmalı Filtre Humusu	1.0 – 3.0	1.5
Ön Çökeltim Çamuru + Aktif Çamur	0.5 – 1.5	0.8
Anaerobik Çürütülmüş Çamur	5.0 – 10.0	8.0

Yoğunlaştırma ve su verme işlemleri uygulandıktan sonra çamur katı madde içeriği uygulanan metotlara bağlı olarak %50’ye kadar çıkabilmektedir.

2.1.2. Çamurun biyolojik özellikleri

Arıtma çamurları çok farklı kaynaklardan oluştuğu için her kaynakta değişik organizmaların büyümesi için farklı besin maddeleri vardır. Ayrıca arıtma çamurlarında hastalık yapıcı mikroorganizmaların (patojenlerin) üremesi de mümkündür. Bir ortamda bulunan organizmaların sınıflandırılması “taxonomy” olarak adlandırılmaktadır ve bunların tür ve miktarlarını tespit etmek oldukça zordur. Arıtılan atıksuyun tipine bağlı olarak, özellikle, ham ön çökeltim çamuru çok sayıda ve değişik türde organizma içermektedir. Sabit besin maddesinin verilmesi durumunda dahi organizmaların sayısı ve çeşidi sürekli değişim göstermektedir. Özellikle arıtma çamurlarının tarımsal amaçlı kullanılması durumunda

çamurun içerdiği patojen organizmalar ve organik madde içeriği çok önemlidir. Bunun için mutlaka stabilizasyon işlemleri uygulanarak organik madde ve patojen giderimi yapılmalıdır. Atık su arıtımında meydana gelen çamurlarda iki önemli konu;

- Organizmaların sınıflandırılması
- Hastalık yapıcı organizmaların varlığıdır

Bir çamurun kütlelerinin sayılamayacak kadar çok farklı kaynağı olabileceğini ve her bir kaynaktan gelen besin ile değişik organizmaların bu kütlede yer alacağını düşünürsek, bu kütlede, hastalık yapıcı mikroorganizmaların üremesi mümkündür. Bunların cins ve miktarını belirleme zorluğundan dolayı, kimyasal özellik gibi biyolojik ve biyokimyasal özelliklerin çamur için bir genellemesini yapmak zordur.

Kısa olarak çamurdaki enzimlerden bahsedilirse, çamurda bulunan su giderici enzimlerin varlığı ile çamurların su verme kapasitesi arasında bir ilişki olduğu tahmin edilmektedir. Bu suretle doğal su verme özellikleri iyi olmayan çamurlara enzimler ekleyerek su verme özellikleri kolaylaştırılacak veya tam tersine çamur daha kararlı hale gelecektir. Ham ön çökeltme çamuru çok sayıda ve değişik türde organizma içerir. Hastalık yapıcı organizma derişimi oldukça yüksektir. Aktif çamurda çok çeşitli organizmalar vardır, hepsinin belirlenmesi olanaksızdır. Sabit besin maddesi altında bile organizmalar sürekli değişim ve üreme gösterirler. Çürümüş çamurda organizma sınıfları çürütme yöntemine bağlıdır. Çürütme işlemi ile hastalık yapıcı mikroorganizmalar büyük oranda yok edilirler (Filibeli 1998).

2.1.3. Çamurun kimyasal özellikleri

Evsel ve endüstriyel nitelikli arıtma çamurlarının özellikleri kaynaklarına bağlı olduğundan kimyasal bileşimleri konusunda bir genelleme yapmak güçtür. Ancak, evsel atık su arıtma çamurlarının özellikleri için bazı temsili değerler verilebilir. Ham, çürük ve aktif çamurun kimyasal yapısını tanımlayan özellikler Çizelge 2.2.'de özetlenmektedir (Filibeli 1998).

Besinleri de kapsayan kimyasal bileşenlerin çoğu, islenen çamurun ve çamur işlemleri sırasında meydana gelen suyun son giderimi düşünüldüğünde önem kazanmaktadır.

Anaerobik çürüme işleminin denetiminde pH, alkalinite ve organik asit içeriği ölçümleri önemlidir. Yakma ve arazide giderme yöntemleri düşünüldüğünde; ağır metaller, pestisitler ve hidrokarbonların miktarı belirlenmelidir. Yakma yöntemi gibi ısı ilsem söz konusu olduğunda çamurun yakıt değeri düşünülmelidir (Filibeli 1998).

Çizelge 2.2. Ham, çürük ve aktif çamurun kimyasal yapısı (Filibeli 1998)

Parametre	Mekanik	Biyolojik	Çürütülmüş
	Aritma Çamuru	Aritma Çamuru	Çamur
Organik madde(KM'nin %' si)	60-80	60-75	45-60
İnorganik madde (kül,KM'nin%'si)	20-40	25-40	40-55
Protein(KM'nin %' si)	20-30	30-40	15-20
Yağ(KM'nin %' si)	6-35	5-12	3-20
Selüloz(KM'nin %' si)	5-15	5-15	5-15
Azot(KM'nin %' si)	2-4	2-6	1,5-6
Fosfor(P ₂ O ₅ KM'nin %' si)	1-3	2-7	1,4-4
Potasyum(K ₂ O KM'nin %' si)	0-1	0-2	0-2
Demir(sülfit olmayan)	2-4	-	3-8
Silisyum(SiO ₂ KM'nin %' si)	15-20	-	10-20
pH	5-8	6,5-8,0	6,5-8,5

2.1.4. Çamurun ısı değeri

Çamurun ısı değeri, çamurun çeşidine ve içeriğindeki uçucu katı madde içeriğine bağlıdır. Arıtılmamış ön çökeltme çamurunun ısı değeri, özellikle önemli miktarda yağ ve gres içeriyorsa çok yüksektir. Mutfak öğütücülerinin kullanıldığı yerlerde, çamurun uçucu madde içeriği ve dolayısıyla ısı içeriği yüksek olacaktır. Çürümüş çamur ham çamurdan daha düşük ısı değere sahiptir. Çeşitli çamurlara ait ısı değerler Çizelge 2.3.'de özetlenmektedir (Filibeli 1998).

Çamurun ısı değeri bazı düşük kaliteli kömürlerin ısı değerine (32,186 kJ/kg kuru madde) eşdeğerdir. Çamur belli miktarda su içerdiğinden ve katı maddelerin yalnızca bir kısmı yanıcı olduğundan yakıt değeri 2,299 kJ/kg çamur kadardır. (Filibeli 1998)

Çamurdaki 0,5 kg suyu buharlaştırmak için ise yaklaşık olarak 2,0 ile 2,5 MJ ısı gereklidir. Çamuru yakabilmek için genellikle fuel oil gibi yardımcı yakıt gereklidir (Filibeli 1998)

Çizelge 2.3. Çeşitli çamurlara ait ısıl değerler (Filibeli 1998)

Çamur Bileşeni	Isıl değer, kJ/ kg kuru madde	
	Aralık	Tipik değer
Ham ön çökeltme çamuru	23,250-29,000	25,550
Aktif çamur	16,270-23,250	20,900
Anaerobik çürümüş çamur	9,300-13,950	11,620
Kimyasal madde eklenmiş ön çökeltme çamuru	13,950-18,600	11,620
Biyolojik filtre çamuru	16,270-23,250	19,750

2.1.5. Çamurun ağır metal içeriği

Atık çamur içinde bulunan ağır metaller çürüme prosesini ve sızıntı suyu kalitesini olumsuz yönde etkileyebilirler. Yoğun sıvı içeren çamurlar sızıntı riski içerir.

Kuru madde ve uçucu katı maddeler tüm uygulama/bertaraf teknikleri için arıtma çamuru tanımlanmasında en önemli parametrelerdir. Bu maddelerin miktarları stabilizasyon ve katı-sıvı ayırma prosesleri ile en aza indirgenebilir. Bu prosesler de nerede ise tüm atık su arıtma tesislerinde ve daima mevcuttur.

Ağır metal içeriği Yönetmelikte belirtilen değerden fazla olan arıtma çamurlarından ağır metal giderimi için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Genel olarak bu yöntemleri katı-sıvı ayırma (ekstraksiyon) işlemleri ve fiziksel ayırma işlemleri olarak ikiye ayırabiliriz. Katı-sıvı ayırma işlemleri, ağır metallerin düşük pH koşullarında çözünür hale gelmesi ve çamurun katı fazından ayrılıp sıvı fazına geçmesi ve katı-sıvı ayırma ile çamurdan ağır metallerin uzaklaştırılması esasına dayanır. Bu amaçla kullanılacak ekstraksiyon maddeleri ya direk olarak ilave edilir (inorganik asitler, organik asitler, EDTA, vb.) veya bazı biyolojik reaksiyonlar sonucu oluşturulur (bioleaching). Fiziksel ayırma işlemlerinde ise, ağır metallerin yoğun olarak bulunduğu katı kısım fiziksel işlemler kullanılarak ayrılır.

Çizelge 2.4. Arıtma çamurlarında bulunan tipik ağır metal derisizleri (Filibeli 1998)

Metal	Kuru Madde, mg/kg	
	Aralık	Ortalama
Arsenik	1,1 - 230	10
Kadmiyum	1,0 - 3 410	10
Krom	10 - 99 000	500
Kobalt	11,3 - 2 490	30
Bakır	84 - 17 000	800
Demir	1 000 - 154 000	17 000
Kursun	13 - 26 000	5 000
Mangan	32 - 9 870	260
Civa	0,6 - 56	6
Molibden	0,1 - 214	4
Nikel	2 - 5300	80
Selenyum	1,7 - 17,2	5
Kalay	2,6 - 329	14
Çinko	101 - 49 000	1 700

2.1.6. Çamurun besin değeri

Çamur bazen besi kaynağı olarak da kullanılabilir. Örneğin kurutulmuş aktif çamur hayvan yemine eklenebilir. Kentsel atık su arıtımından gelen arıtma çamurları oldukça yüksek oranda protein içerir. Atıklar üzerinde büyüyen kurtlar sonradan protein olarak geri kazanılabilir. Çamurdan hayvan yemi üretmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Dolayısıyla, çamurun besin değeri vardır ve gelecekte bu amaçla yaygın olarak kullanılabilir (Filibeli 1998).

2.1.7. Çamur taneciklerinin elektriksel yükleri

Tanecikler üzerindeki net elektriksel yük “zeta potansiyeli” ile ölçülür. Tanecik üzerindeki yük büyükse bu durum yumaklaşmayı engeller ve bu çeşit çamurlar suyunu zor verir. Kentsel arıtma çamurlarının zeta potansiyeli - 10 ila 20 mV’u asan zeta potansiyeline sahiptir (Filibeli 1998).

2.1.8. Çamur su verme özellikleri

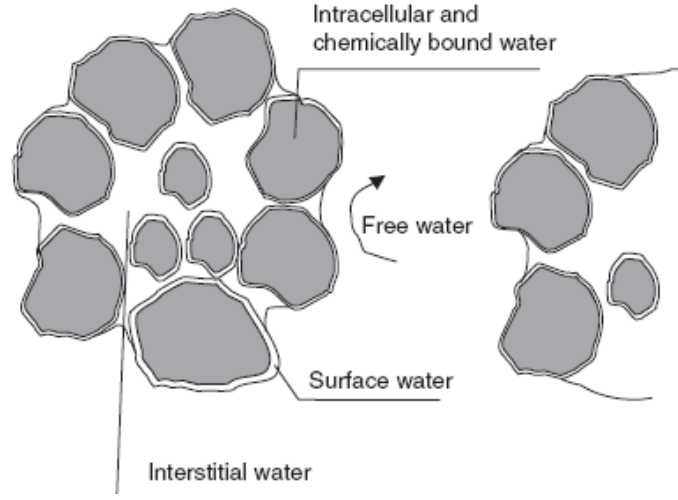
Doğal ve mekanik su alma işlemleri, nihai bertaraf öncesinde çamur hacmini azaltmak ve çamurda yüksek katı madde içeriğine ulaşmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu işlem daha öncede söylediğimiz gibi bertaraf maliyetini de azaltır.

Çamur şartlandırma işlemi ise çamurun su verme özelliğini geliştirmek ve mekanik su alma işleminin verimini arttırmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal şartlandırma, elutrasyon, termal şartlandırma, dondurma-çözme gibi pek çok şartlandırma yöntemi olmakla birlikte kimyasal şartlandırma bu yöntemler arasında en yaygın kullanılan yöntemdir.

Arıtma çamurların su verme özelliklerinin belirlenmesi ve uygulanacak olan şartlandırma işleminin etkisinin belirlenmesi amacıyla kullanılan pek çok laboratuvar testi mevcuttur. Özgül Filtre Direnci, Kapiler Emme Süresi ve Santrifjlenebilir kebilirlik İndeksi Testleri bu amaçlarla en yaygın olarak kullanılan testlerdir. Zeta potansiyeli parametresi de en uygun şartlandırıcı dozu aralığının belirlenmesi amacıyla çamur şartlandırma uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır.

Çamurdaki su, ya serbest su halindedir veya taneciklere yapışık haldedir. Her ikisi de birbirinden farklı özelliklere sahiptir. Çamurdaki suyu dört grup halinde incelemek gerekir;

- a. Serbest su:** amur taneciklerine bağlı olmayıp, graviteli okelme ile kolayca ayrılır.
- b. Yumak suyu:** Yumaklar içinde hapsedilmiş su olup, yumakla birlikte hareket eder. Mekanik su alma işlemleri ile giderilebilir.
- c. Kılcal su:** Tanecikler üzerinde bağlı (yapışık) halde bulunur ve bu taneciklerin sıkıştırılarak şekilsizleşmeleri sonucu uzaklaştırılabilir.
- d. Kimyasal bağlı su:** Tanecikler içinde kimyasal olarak bağlanmış sudur.



Şekil 2.1. Arıtma çamurlarında nem dağılımı

Çizelge 2.5. Tipik aktif çamurdaki suyun dağılımı (Filibeli 1998)

Su Bileşeni	Hacim
Serbest su	%30
Yumak suyu	%7
Kılcal	%2,5
Bağlı su	%60
Katı maddeler	%0,5
Toplam	%100

Tipik bir aktif çamurdaki suyun dağılımı Çizelge 2.6.'da, karışık çürümüş çamurdaki suyun dağılımı ise Çizelge 2.7.'de verilmektedir. Çamurdaki suyun sınıflandırılmasını gösteren bu yöntem, çamurun suyunun alınması ve yoğunlaştırılması uygulamalarını değerlendirmek için kullanılabilir (Filibeli 1998).

Çizelge 2.6. Karışık çürümüş çamurdaki suyun dağılımı(2)

Su Bileşeni	Hacim
Hücreler arası su	%70
Adhezyon ve kılcal su	%22
Adsorbsiyon ve hücre içi su	%8
Toplam	%100

Arıtma çamurları gördükleri çeşitli işlemlere ve içerdikleri su miktarına göre belirli bir yapıya ulaşırlar. Çizelge 2.7.'de içerdikleri su miktarına göre çamurların yapısı ve tanımı verilmektedir. Bu durumu pratik anlamda uygulamaya yönelik değerlendirmek mümkündür (Toprak 2002)

Çizelge 2.7. İçerdikleri su miktarına göre çamurların yapısı ve tanımı (Toprak 2002)

Su miktarı (%)	Yapısı ve Tanımı
> %85	Sıvı ve pompalanabilir
%65-75	Yapışkan, saptanabilir, henüz plastik ve macun su
< %60-65	Yapışkan değil, ufalanabilir, kırıntı yapı
< %35-40	Saçılabilir, dağılabilir, kalıcı sertlikte
< %10-15	Toz halinde

Çamurları bu bağladıkları suları bırakma durumuna göre yoğunlaştırıcıda su şekilde sonuç verirler (Toprak 2002).

- Kolay suyu alınabilir çamurlar SM %75
- Orta derecede suyu alınabilir çamurlar SM %85-90
- Zor suyu alınabilir çamurlar SM %97-99

2.2. Mevcut Çamur Bertaraf Yöntemleri

Ön arıtma işlemlerinde kullanılan basit çöktürme, kimyasal çöktürme ve biyolojik çöktürme birimleri ayrı özelliklerde ve kalitede çamur biriktirirler. Biriken bu çamurun atıksu arıtma tesisinden alınması ve uygun tekniklerle zararsız hale getirilerek uzaklaştırılması gerekmektedir.

Atıksu tesisinin üniteleri seçilirken bu atıkların daha sonra nasıl bertaraf edileceği konusu mutlaka göz önüne alınmalıdır. Atıksu arıtma tesislerinden açığa çıkan çamurun arıtılması ve depolanması için uygulanacak yöntemler ham atıksuyun karakterizasyonuna, arıtma proseslerine, kullanılan kimyasallara, yönetmeliklere ve diğer pek çok özel koşullara bağlıdır. Ayrıca, çamur bertaraf sisteminin maliyeti ve işletme gerekleri atıksu arıtma tesisine yakın

hatta belki de daha fazla olabilmektedir. Özellikle arıtma çamurları tehlikeli atık sınıfına giren tesislerde bu atıkların normal atıklarla karıştırılmadan özel yollarla bertaraf edilmesi gerekmektedir.

Avrupa Birliği atık politikası da yönetim önceliklerinin hiyerarşisini baz almaktadır;

- Minimizasyon
- Geri kazanım
- Enerjiyi tekrar kazanarak yakma
- Düzenli depolama

Bu nedenle proje mühendisi çamur bertaraf sistemlerinin maliyetleri ve işletim verimlilikleri ve Avrupa Birliği direktiflerini de göz önüne alarak alternatifleri çok iyi değerlendirmelidir. Çamur bertaraf yöntemleri şu şekilde sıralanabilir;

- Stabilizasyon
- Şartlandırma
- Yoğunlaştırma
- Susuzlaştırma
- Kurutma
- Nihai bertaraf

2.2.1. Çamur stabilizasyonu

Atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan, özellikle endüstriyel atıksu arıtımı sonucu oluşan arıtma çamurları büyük kirlilik kaynaklarıdır. Çeşitli prosesler sonucu oluşan zararlı ve tehlikeli nihai ürünlerin doğrudan bertarafının yapılması çevresel açıdan büyük sakıncalar yaratmaktadır. İnsan sağlığını doğrudan veya dolaylı yönden tehdit eden bu tür atıkların özel işlemlerden geçirildikten ve tehlike yaratan kirleticiler minimum düzeye indirildikten sonra bertarafı yapılmalıdır (Filibeli 1996). Bu amaçla uygulanan birçok yöntem olmasına rağmen, çeşitli endüstriyel atıksu arıtma proseslerinden kaynaklanan tehlikeli nitelikteki arıtma çamurları ve proses atıklarının bertarafı için en yaygın kullanılan yöntem, teknik ve ekonomik açıdan en uygun olan düzenli depolama işlemidir. Ancak düzenli depolamaya gönderilmeden

önce deponi sahasında, su, toprak ve havaya karışması halinde sakınca yaratabilecek atıkların özel bazı ön işlemlerden geçirilmesi zorunludur. Deponi sızıntı sularında çok ciddi problemlere sebep olabilecek ağır metaller bulunabilir ve bu durum yer altı sularını kirletme potansiyeline sahiptir. Bu metallerin çevre ve insan üzerine kanserojenik veya toksik etkileri vardır. Ayrıca bu metaller hidrolojik çevrim yoluyla halk sağlığını tehdit eder. Deponi sahasında hacim azalması sağlanması, atığın ihtiva ettiği kirleticilerin yağmur suyu ile teması halinde yıkanarak sızıntı sularına geçişinin önlenmesi amacıyla uygulanan en yararlı yöntem stabilizasyon/solidifikasyon yöntemidir.

Eğer zararlı atıklar geri kazanma yoluyla değerlendirilemiyorsa, yakma ve kaynağında azaltma ile solidifikasyon ve stabilizasyon zorunlu kılınmıştır (Cheesman ve diğ. 1998, Filibeli 1996).

Stabilizasyon/Solidifikasyon, tehlikeli atıkların bertarafında oldukça yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Bu teknoloji, tehlikeli atıklarla kirlenmiş zeminlerin iyileştirilmesi için geliştirilmiş bir yöntem olmakla birlikte, tehlikeli atıkların bertarafı için de uygun bir teknik olup, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İmmobilizasyon, fiksasyon veya enkapsülasyon olarak ta anılabilen S/S teknolojisi, tehlikeli atıkların veya kontamine toprakların katkılarla fiziksel ve kimyasal olarak immobilize edildikleri proseslerdir (USEPA 1989).

S/S teknolojisi, zararlı atık bileşenlerinin katılaştırılmış ürün içine kilitlemesi ve bu bileşenlerin sızıntıya geçmemesi gibi faydalarından dolayı zararlı atıklar için uygun bir arıtma tekniğidir. S/S teknikleri, özellikle ağır metal ve inorganik tuzlar içeren atıklar üzerine etkilidir. Pb, Cd, Cu, Cr ve Zn gibi ağır metalleri içeren inorganik katı atık ve çamurlar, solidifikasyon çalışmalarının en çok uygulandığı atıklardır. Bazı önemli çevresel problemlere sebep olmamak için solidifiye/stabilize atıkların sızıntı değerleri düşük olmalıdır. Aksi takdirde bu sızıntı suları yeraltı su kaynaklarını kirletir ve hidrolojik çevrim yoluyla halk sağlığını olumsuz yönde etkiler (Conner 1990, Lagrega ve diğ. 1994).

Solidifikasyon işlemi için öncelikle analitik yöntemlerle atığın karakterize edilmesi gerekir. Atığın özelliklerine uygun katılaştırma yöntemi ve özel katkı maddelerinin seçilmesi; atığın bünyesindeki tehlikeli maddelerin ön işlemlerle yeterince stabilize edilmesi ve seçilen yönteme göre katılaştırma işleminin yapılması izlenmesi gereken yol olmalıdır (Filibeli 1996).

Stabilizasyon/Solidifikasyon yöntemi, çeşitli katkıları kullanılarak atıkların daha stabil bir forma, bir başka deyişle daha az toksik forma dönüştürüldüğü teknolojileri kapsamaktadır. Bu teknikte solidifikasyon ile zararlı atık bileşenleri katı yapıda tutulduğu için atık bünyesindeki kirleticiler sabitlenir, böylece atığın tehlikeli özelliği giderilip, bu bileşenlerin sızıntıya geçişi engellenerek doğaya zararsız bir şekilde uzaklaştırılması sağlanır. S/S teknolojisi, bu gibi özelliklerinden dolayı, tehlikeli niteliğe sahip endüstriyel çamurlar için uygun bir bertaraf tekniğidir. Bu tekniğin uygulanması sonucu, atıktan bileşenlerin sızması minimuma indirilerek atığın toksisitesi, dolayısıyla zararlı özelliği giderilmiş olur. Çamurun sıvı kısmının önemli bir bölümü katılaştırma dolayısıyla elimine edilmekte ve böylelikle çamur hacminde azalma sağlanmaktadır (Lagrega ve diğ. 1994, Conner 1990). Yöntemde solidifikasyon işlemi, kimyasal reaksiyonların yer aldığı stabilizasyon işlemi de kapsadığı gibi, aynı zamanda atık partiküllerinin veya moleküllerinin katı madde kütlesi içinde fiziksel olarak bağlanması durumu da söz konusudur. Solidifikasyon ile çamur katılaştırıldığında, dayanıklılık ve sızdırmazlık artar, permeabilite ise düşer. Bu teknikle, ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri iyileştirilerek, deponi metodu için bir ön hazırlık sağlanmış olur veya tekniğin uygulanması sonucu elde edilen katılaştırılmış malzeme belli bir dayanıma sahip olduğundan, sızıntı testleri ile final ürünün tehlikeli olmadığı belirlenerek, yapı malzemesi olarak kullanılabilir (Lagrega ve diğ. 1994).

Stabilizasyon, maddelerin zaman içinde stabil kalma özelliğidir. Bu özellik, fiziksel olmayıp temelde maddenin biyolojik ve kimyasal yapısına bağlıdır. Stabilizasyonu sağlamak için çok sayıda parametre potansiyel olarak mevcuttur. Stabilizasyon kavramı genel olarak koku ile ilişkilidir. Çünkü koku, analitik olarak ölçülmesi zor bileşenlerden ortaya çıkar ve bu nedenle de stabilizasyon kavramı ile bir dereceye kadar ilişkilidir.

Kokunun kantitatif olarak ölçülmesi ancak seçilmiş bir grup insandan oluşan bir paneldeki her kişiye (kokunun tanımlanamayacak noktaya gelinceye kadar) giderek seyreltilmiş miktarda kokulu gazların koklatılması ile gerçekleştirilmektedir. Ancak bu ölçümler, karmaşık, pahalı ve sahada yapılması mümkün olmayan ölçümlerdir.

Uçucu (katı) maddelerin /toplam katı maddeler oranı ve/veya yok edilen uçucu katı atık madde yüzdesi stabilite endeksi olarak kullanılabilir. 0.6 oranından düşük oranlar ve %40'tan daha yüksek yüzdeler genel olarak stabilizasyona ulaşıldığının göstergesidir.

Stabilite ölçümü, uçucu askıda katı madde miktarı, KOİ, BOİ ve organik karbon, ATP ve enzimatik faaliyet gibi, organik substrat konsantrasyonunu tayin eden ölçümlerin yapılmasını da içerebilir.

2.2.2. Çamur dezentegrasyonu

Arıtma çamuru dezentegrasyonu, dış gerilmelerin etkisiyle çamurun yapısal özelliklerinin bozulmasıdır. Dezentegrasyon işlemi, çamur çürüme işlemi ile karıştırılmakla birlikte, mekanizması itibariyle sadece organik maddenin indirgenmesi işlemi kapsayan çürüme işleminden oldukça farklı ve daha ileri bir arıtma tekniğidir. Fiziksel, kimyasal veya biyolojik etkenler uygulanarak dezentegrasyon gerçekleştirilebilir.

Dezentegrasyonun Amacı;

- Çamur miktarını azaltmak
- Çamur çürüme işlemi hızlandırmak ve stabilizasyon derecesini arttırmak.
- Anaerobik çürüme işleminde daha fazla biyogaz temini

Dezentegrasyon sonrasında sıvı faz, hücre içi bileşenler olan aminoasit, nükleik asit ve yağ asitleri gibi çözülmüş organik bileşikler ve çözünebilen formdaki diğer organik bileşenleri içermektedir. Sıvı faz karbon, azot ve fosfor bileşikleri açısından oldukça zengindir. Flok dezentegrasyonunun en önemli göstergelerinden biri partikül boyutundaki azalmadır. Partikül boyutundaki azalma genellikle partikül hacmindeki azalma ile ilişkili olarak artan yüzey alanı sebebiyle çamur içindeki katıların daha kolay hidroliz olmasını sağlamaktadır.

Çamur dezentegrasyonu, anaerobik çürüme öncesinde anerobik çürüme uygulamasında hız sınırlayıcı adım olan hidroliz aşamasını elimine etmek ve anaerobik stabilizasyon derecesini artırmak amacıyla ön arıtma olarak geliştirilmiştir (Bougrier vd. 2005; Weemaes vd. 2001).

Arıtma çamuru dezentegrasyonu, dış gerilmelerin etkisiyle arıtma çamurunun yapısal özelliklerinin bozulması olarak tanımlanabilmektedir. Fiziksel, kimyasal veya biyolojik etkenler uygulanarak dezentegrasyon gerçekleştirilebilmektedir.

Dezintegrasyon yönteminde çamurun pek çok özelliğini değiştirmektedir (Muller vd., 2004). Dezintegrasyon uygulamasında, çamura uygulanan gerilmeler sayesinde çamur flok yapısı bozulmakta, mikroorganizma hücre duvarları parçalanmakta, hücre içeriğindeki organik bileşenleri sıvı faza geçmektedir (Vranitzky vd. 2005). Dezintegrasyon uygulamasıyla stabilizasyon derecesinin artmasına bağlı olarak klasik anaerobik çürüme işlemine göre daha düşük miktarda çamur üretimi, daha stabil bir çamur ve daha yüksek miktarda biogaz eldesi mümkün olmaktadır (Wang vd. 2005).

Daha önce yapılmış olan çalışmalar ultrasonik enerjinin ön arıtma uygulaması olarak çamur floklarının dezintegrasyonu amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir (Tiehm vd. 2001; Nickel vd. 2007; Zawieja vd. 2008; Pham vd. 2009; Biyu vd. 2009). Ultrasonik arıtma uygulamasıyla çamur suyunda kimyasal oksijen ihtiyacı artmakta ve çamur katı maddeleri indirgenmektedir (Thiem vd. 1997). Ultrasonik arıtma işlemi çamur sıvı fazında kabarcık oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan kabarcıklar belirli bir büyüklüğe ulaştıktan sonra şiddetli bir şekilde sönmektedir. Balonların sönmeye başlaması bölgesel ısınma, sıvı-gaz ara yüzeyinde yüksek basınç ve sıvı fazda yüksek gerilime neden olmaktadır. Meydana gelen bu olağan üstü koşullarda, $\cdot\text{OH}$, O_3 , hidrojen peroksit gibi oksitleyici radikal ve bileşikler oluşmaktadır. Ultrasonik arıtma işleminde hidro-mekanik kesme kuvvetleri, çamurdaki hidrofobik uçucu maddelerin termal birikimi ve ultrasonik radyasyon altında oluşan radikaller olmak üzere üç temel mekanizma bulunmaktadır (Bougrier vd. 2005; Riesz vd. 1985; Wang vd. 2005).

Ultrasonik arıtma mekanizması ultrasonik enerji, ultrasonik frekans ve ultrasonik arıtma uygulanan maddenin yapısından etkilenmektedir (Bougrier vd. 2005). Çamurda başlangıç katı madde konsantrasyonu, ultrasonik güç yoğunluğu ve ultrasonik arıtma uygulama süresinin flok dezintegrasyonu üzerindeki etkileri birçok araştırmacı tarafından araştırılmış olup (Chu vd. 2001; Gonze vd. 2003; Show vd. 2007; Zhang vd. 2008) daha önce yapılmış olan çalışmalar düşük güç yoğunluğu ve uzun uygulama süresinin, yüksek güç yoğunluğu ve düşük uygulama süresinden daha etkili olduğunu göstermiştir (Pham vd. 2009; Xie vd. 2009).

Özetle, çamur dezintegrasyonunun hücre yapısının bozulması bakımından etkinliği tartışılmaz olsa da, daha önceki çalışmalarda uygulama noktası (mekanik susuzlaştırma öncesi) atıksu arıtma tesislerinin çamur bertaraf ünitelerinde işletme problemi teşkil edebilecek niteliktedir (Tunçal 2011b).

Çamur bertarafının ilk aşaması mekanik susuzlaştırmadır. Arıtma çamuru içerisinde serbest suyun büyük bir kısmı uzaklaştırılır. Ancak çamurun nem içeriği halen %70'den fazladır. Nem içeriğinin azaltılması çamurun iletiminin kolaylaştırılması, takip eden ünitelerin ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin azaltılması açısından önemlidir. Bunların yanı sıra su muhtevasının azalması ile çamurun enerji değeri de artmaktadır (USEPA 1997). Bu nedenlerden dolayı mekanik çamur susuzlaştırılması önemli bir aşamadır. Yapılan pek çok bilimsel araştırmada, ham arıtma çamurlarının dezentegrasyon yöntemleri ile serbest su muhtevasının artırılması ve mekanik susuzlaştırma veriminin iyileştirilmesi, takip eden anaerobik çürütme gibi stabilizasyon ünitelerinin optimizasyonu araştırılmıştır. Denenen dezentegrasyon yöntemleri arasında alkalın kullanımı, ultra ses dalgaları, mikro dalga ve enzimler yer almıştır. Ham çamurun (KM<2) kullanıldığı bu bilimsel çalışmaların incelenmesi neticesinde çelişkili sonuçların rapor edildiği görülmüştür. Bazı araştırmacılar dezentegrasyonun mekanik susuzlaştırma verimini arttırdığını rapor ederken, bazı araştırmacılar ise çamur susuzlaştırma özelliklerinin bozulduğunu rapor etmişlerdir (Whang vd. 2006; Dewil vd. 2006). Mekanik çamur susuzlaştırma verimini etkileyen en önemli faktörleri ham çamur katı madde (KM) oranı ve elektriksel yük destabilizasyonudur. Teorik açıdan bakıldığında, dezentegrasyonun çamur serbest su muhtevasını artırma etkisi tartışılmaz olmasına rağmen, KM muhtevasının azalması nedeni ile mekanik susuzlaştırmaya negatif etki etmesi kaçınılmazdır. Aerobik olarak çürütülen ham arıtma çamurlarının oldukça kötü su verme özellikleri bunun bir kanıtıdır. Aerobik çürütme mikroorganizmalar içsel solunum neticesinde parçalanırlar ve çamur KM muhtevası konvansiyonel bir sürece göre azalır (Tunçal 2011b).

Deneysel çalışmalarda mekanik susuzlaştırılmış çamurların (KM>15) dezentegrasyonu ile bu aşamadan sonra gelen kurutma, yakma gibi termal proseslerin enerji gereksinimlerinin azaltılması ve ilk yatırım maliyetlerinin düşürülmesi hedeflenmektedir. Çalışmanın diğer bir amacı ise eş zamanlı kuruma ve stabilizasyondur (Patojen giderimine ilave olarak çamur karbon ve öncelikli kirleticilerinin minimizasyonu). Gerek mekanik gerekse de termal süreçlerin verimliliğini etkileyen en önemli faktör çamur içerisinde bulunan nem türlerinin (serbest nem, bağlı nem vs) dağılımıdır. Serbest su kolaylıkla uzaklaştırılabilirken bağlı suyun uzaklaştırılması oldukça güçtür. Termal çamur bertaraf süreçlerinin yüksek enerji kullanımı büyük oranda bağlı suyun buharlaştırılması için gerekli aktivasyon enerjisinin aşılmasından kaynaklanır. Tunçal (2010) tarafından yapılan çalışmada organik madde içeriğindeki artışın

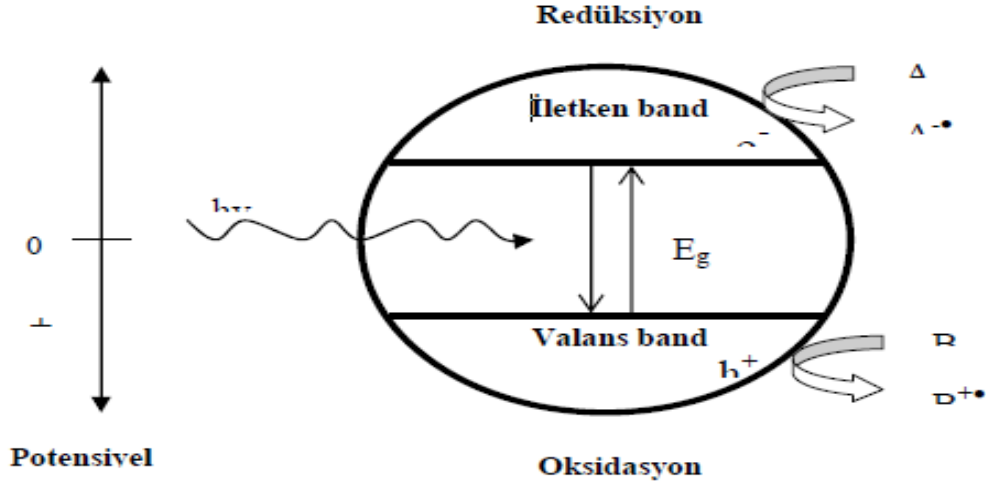
çamur termal kuruma hızını olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir. Yüksek lisans çalışmamızın temel amacı mekanik olarak susuzlaştırılmış arıtma çamurlarının, foto katalizör (TiO_2), fenton-fotofenton oksidasyonu metotları ile dezenteegrasyonu ve bağlı su oranının azaltılarak termal kuruma hızının artırılmasıdır. Bu yöntem ile termal çamur bertaraf sistemlerinde önemli oranlarda enerji tasarrufu mümkün olacaktır. Günümüzde kullanılmakta olan termal kurutma sistemlerinde çamur organik madde içeriğinin azaltımı söz konusu değildir. Tunçal vd. (2011d) tarafından yapılan literatür araştırması sonucunda anaerobik çürütme ve kompostlama gibi klasik biyolojik yöntemlerin 15-55 gün arasında değişen oldukça uzun reaksiyon sürelerine rağmen kalıcı organik kirletici gideriminde yetersiz kalabileceği rapor edilmiştir. Yapılan pek çok bilimsel araştırmada ileri oksidasyon yöntemlerinin kalıcı organik kirleticilerin gideriminde oldukça etkili oldukları saptanmıştır. Ancak bu yöntemlerin çamurdan organik kirletici giderim verimlilikleri henüz araştırılmamıştır. Tez kapsamında geliştirilecek olan teknoloji ile daha hızlı ve az enerji gerektiren, nihai olarak stabilize (düşük organik madde içeriği) bir ürün elde edilecektir.

2.3. Foto-katalitik Arıtma

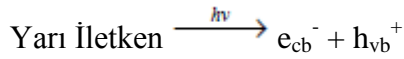
“Fotokatalitik degradasyon”, organik kirleticilerin CO_2 ve H_2O parçalanarak suların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin esası; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır. Laboratuvar çalışmaları, organik asitler, aminler, fenol türevleri, klorlu alkan ve alkenler ve aromatik bileşikler gibi bir çok organik maddenin yakın ultraviyole ışık ve TiO_2 yarı iletkeni bir arada kullanılarak degrade edilebileceğini göstermiştir (Selçuk 2003; Selçuk 2004a; Selçuk 2004b; Selçuk 2004c).

Fotokatalitik bir sistem; sıvı fazda asılı bulunan yarı iletken partiküllerden ve bu süspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşur. Bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandına (VB) ve bos enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına (CB) sahiptir. Sekil 2.2.’de küresel bir yarı iletken partikül gösterilmiştir. Kullanılan ışığın $h\nu$ enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, E_g den daha büyük olduğunda, yarı iletken partikülü foton ($h\nu$) ile etkileşerek valens bandında bulunan bir

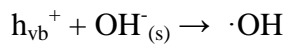
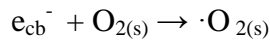
elektronun iletkenlik bandına uyarılmasını ve geride pozitif bir boşluk (h_{vb}^+) bırakarak partikül içinde elektron/boşluk, e_{cb}^-/h_{vb}^+ çiftlerinin oluşmasını sağlar.



Şekil 2.2. Bir Küresel Yarı İletken Partikülü



Oluşan bu elektron/boşluk çiftleri, yarı iletken yüzeyinde redoks reaksiyonlarının başlamasına neden olur. Adsorbanmış hidroksil iyonlarının OH^- veya H_2O moleküllerinin oluşan pozitif boşluklar ile oksidasyon reaksiyonları, farklı organik bileşiklerin bozunmasını sağlayacak hidroksil radikallerini (OH^\bullet) oluşturur. Hidroksil radikallerinin oksitleme gücü 2.80 eV' dur.



Fotokatalitik bozunmada, ışık kaynağı olarak UV lambalarının yanı sıra güneş ışığından da yararlanılmaktadır. Güneş ışığı etkisiyle fotokatalizör varlığında kirleticilerin bozunumu ile ilgili en azından son 30 yıldır bilimsel araştırmalar gerçekleştirilmesine rağmen, prosesin endüstriyel ve ticari uygulamaları ve mühendislik projelendirme sistemleri yalnızca son

yıllarda gelişme göstermiştir. Bu yöntemle su ve atıksuların arıtımı, halen birkaç deneysel işletme ile sınırlıdır. Bu tesislere örnek olarak, Almanya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde 1-6 m³/saatlik akış hızları ile işletilen tesisler örnek verilebilir (Balkaya ve Arslan 2004).

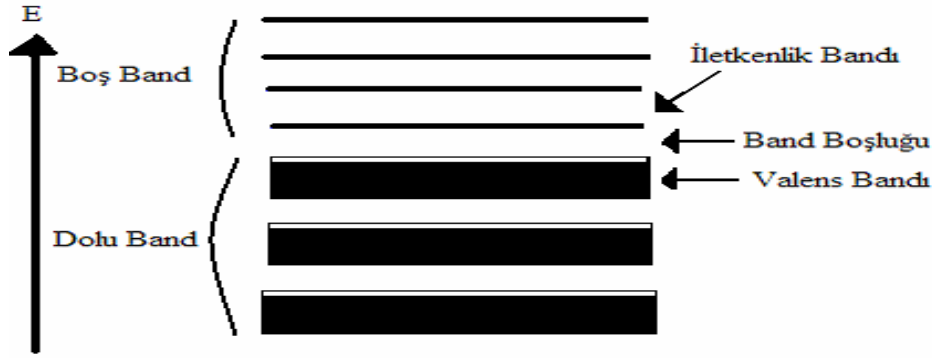
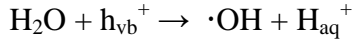
Güneş ışığından yararlanarak sulardaki kirleticilerin bozunumu diğer arıtım teknolojileri ile kıyaslandığında, dikkate değer ölçüde düşük enerji gereksinimi ve yerinde arıtım imkânı gibi avantajlara sahiptir (Mehos ve Turchi 1993). Çeşitli araştırmacılar tarafından arazide pilot ölçekte gerçekleştirilen çalışmalarda, laboratuvarında UV lambası ile gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma çalışmalarında elde edilen verimlere ulaşıldığı literatürden bilinmektedir. Bu çalışmalarda ayrıca, doğal ortamda katalizör varlığında güneş ışığı etkisiyle kirleticilerin bozunumunun yalnızca Akdeniz ülkeleri gibi bol güneş alan ülkelerde etkin olmadığı, güneşten az veya çok yararlanabilen tüm alanlarda etkili olduğu ifade edilmektedir (Balkaya ve Arslan 2004).

Şimdilerde en önemli çevre problemlerinden birisi atıksu arıtımıdır. J.Araña (2002)'de gerçek bir atıksuya solar TiO₂- fotokataliz uygulayarak organik maddenin fotokatalitik bozunmasını ozon ve bazı fosfat gibi bazı iyonlar varlığında incelemiştir. Kataliz olarak aktif karbon ve titanyum dioksit karışımını ve ozon kullanarak dezenfeksiyon süresinin 60 dakikadan daha az olduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca 24-48 saat içinde bakterilerin tekrar gözlenmemesi ve ek olarak toplam organik karbonun giderilmesi gözlenmiştir. UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunumu yani fotokatalitik bozunma son yıllarda pek çok organik kirleticide olduğu gibi pestisit gideriminde de ümit verici bir yöntem olarak görünmektedir(Devipriya ve Yesodharan 2004).

2.3.1. Yarı iletken fotokatalizörler

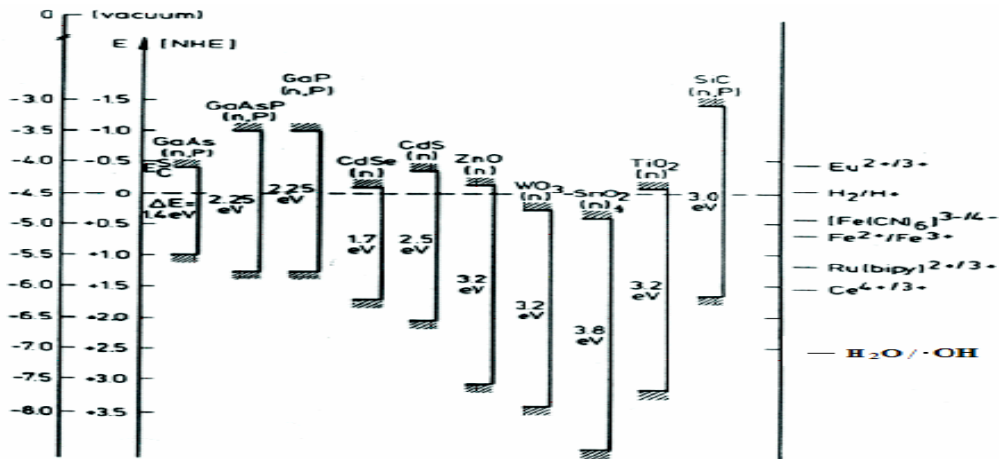
Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri kullanılır. Bunun nedeni, Şekil 2.3.'de açıkça görüldüğü gibi, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Yarı iletken metal oksitlerin h_{vb}^+ nin tamamıyla pozitif oksidasyon potansiyeline sahip oluşu ve bütün kimyasal maddeleri oksitleyici bir özellikleri vardır. Suyun bir elektronlu oksidasyonu

sonucunda $\cdot\text{OH}$ radikalleri meydana gelir. Bir yarı iletken maddenin bant yapısı Şekil 2.3.'deki gibidir.



Şekil 2.3. Bir Yarı İletken Maddenin Bant Boşluğu

Fotokatalitik degradasyon yöntemi için en uygun fotokatalizör TiO_2 'dir. Fotokatalizör olarak TiO_2 'nin tercih edilmesinde birçok faktör etkilidir. Bu faktörler şu şekilde sıralanabilir; TiO_2 'nin kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, zehirsiz olması, valens band boşluğunun kuvvetli oksitleyici özelliğe sahip olması ve ucuz olması.



Şekil 2.4. Çeşitli Metal Oksitlerin Valens Band Boşluklarının Enerji Değerleri

TiO_2 sahip olduğu tüm üstün özelliklerine rağmen, fotokatalitik aktivitesini düşüren iki önemli özelliğe daha sahiptir. İlk olarak, TiO_2 yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3.0-3.2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV A ışık (λ 387nm) veya görülmür ışık ile

uyarılabilir. Bu ışık tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. İkincil olarak, TiO_2 partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO_2 fotokatalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır. Son yıllarda yarı-iletken ve metallerin yüzey kimyası, partikül boyutunun ve partikül düzenlerinin kontrolü, kimyasal reaktivitelerinin ve katalitik aktivitelerinin artırılması 2 bakımından büyük ilgi görmektedir. TiO_2 'nin anataz formu da, yukarıda sayılan nedenlerden dolayı, bu konuda en geniş ilgiyi gören fotokatalitik maddedir.

2.3.2. Foto-katalizör olarak TiO_2

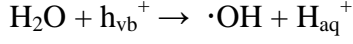
TiO_2 ucuz, stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlaması altında oksijen, su ve CO_2 gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle literatürde en çok kullanılan yarı iletken madde olup Avrupa ve ABD'nde içme suyunda dezenfeksiyon ve organik madde arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

Titanyum dioksit su dezenfeksiyonunda ileri oksidasyon süreçlerinde katalizör olarak kullanılır. TiO_2 'in tehlikeli organik kimyasalları ve bazı inorganik kirleticileri azaltımı araştırılmıştır. TiO_2 anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Optik özellikleri, donukluk, dayanıklılıktan dolayı anataz ve rutil yapıda olanlar fotokatalitik amaçlarda kullanılmaktadırlar.

Titanyum dioksit özellikle anataz formundadır ve ultraviyole ışık altında fotokatalizör olarak davranır. Titanyum dioksitin pozitif hollerinin güçlü yükseltgeyici potansiyeli suyu oksitleyerek hidroksil radikalini oluşturur. Aynı zamanda, direk olarak organik maddeyi ve oksijeni oksitleyebilir.

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri kullanılır. Bunun nedeni, aşağıdaki şekilden de açıkça görüldüğü gibi, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Yarı

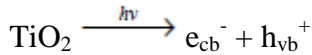
iletken metal oksitlerin h_{vb}^+ nin tamamıyla pozitif oksidasyon potansiyeline sahip oluşu ve bütün kimyasal maddeleri oksitleyici bir özellikleri vardır. Suyun bir elektronlu oksidasyonu sonucunda $OH\cdot$ radikalleri meydana gelir.



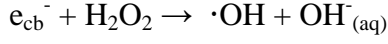
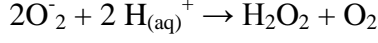
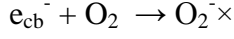
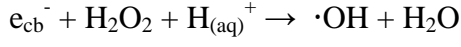
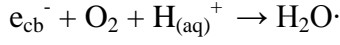
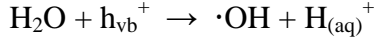
Yukarda da belirtildiği gibi fotokatalitik degradasyon yöntemi için en uygun fotokatalizör TiO_2 'dir. Fotokatalizör olarak TiO_2 'nin tercih edilmesinde birçok faktör etkilidir. Bu faktörler şu şekilde sıralanabilir; TiO_2 'nin kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, zehirsiz olması, valens band boşluğunun kuvvetli oksitleyici özelliğe sahip olması ve ucuz olması.

2.3.3. Foto-katalitik degradasyon mekanizması

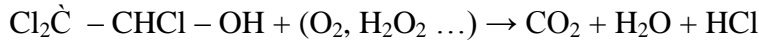
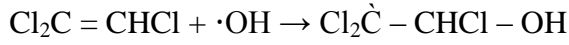
Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde, yarı iletken yüzeyinde ve çözeltide meydana gelen reaksiyonlar üç gruba ayrılır. Birinci grup aktif taneciklerin oluştuğu reaksiyonlardan meydana gelir. İlk aşamada yarı iletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile elektron-boşluk(e^-/h^+) çiftleri oluşturulur.



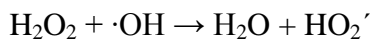
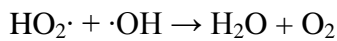
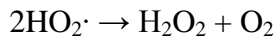
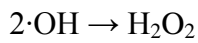
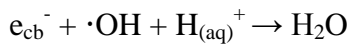
İkinci aşamada yarı iletken yüzeyinde oluşan e^-/h^+ çiftleri aktif taneciklere dönüştürülür. Oluşan boşluklar (h^+) H_2O molekülleri veya yüzeyde adsorbe olmuş OH^- iyonları ile reaksiyona girerek aktif $OH\cdot$ radikallerini oluşturur. İletkenlik bandındaki elektronlar ise, partikül yüzeyindeki bozuk bölgelerde (Ti^{3+}) hapsolür ve ortamda bulunan O_2 molekülleri ile reaksiyona girerek oksijen anyon radikalinin oluşmasına neden olurlar (Selcuk 2003; Selcuk 2004a; Selcuk 2004b; Selcuk 2004c).



İkinci grup organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları içerir. Bu grupta yer alan reaksiyonlar esas olarak organik bileşiğin CO₂ ve H₂O'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. İkinci grupta yer alan organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme reaksiyonu meydana getirerek bir aktif hidroksil radikali oluşturur.



Üçüncü grup ise radikal reaksiyonlarını içermektedir. Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar, yöntem açısından oluşması istenmeyen reaksiyonlardır. Bu aşamadaki reaksiyonlarda fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici taneciği olan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin harcanması sonucunda sistemdeki konsantrasyonları azalır (Selcuk 2003; Selcuk 2004a; Selcuk 2004b; Selcuk 2004c).



2.3.4. TiO₂ 'in Foto-katalizör olarak kullanımı ve verimini etkileyen faktörler

TiO₂ nin yüksek bir band genişliği değeri bulunmaktadır ve aktifleşme için UV ışığı gereklidir. Foton etkisiyle oluşan $e_{cb}^{-1} - h_{vb}^{+}$ çiftlerinin yüksek yeniden eşleşme oranları (recombination rate), TiO₂ 'in fotokatalitik verimini olumsuz etkilemektedir. Bu amaçla, görünür ışık ile uyarılabilir fotokatalizörlerin hazırlanması önemli bir yaklaşımdır. (Fujishima vd. 2000).

Birçok yarı iletken arasında TiO₂'nin çok tercih edilmesi, düşük maliyeti, yüksek fotostabilitesi, yakın UV-dalgaboyu ve güneş ışığının UV kısmı ile aktive edilebilmesinden kaynaklanmaktadır. TiO₂ 3 kristal fazdan oluşmaktadır. Anataz, rutil ve brookite fazlar arasında anataz faz en yüksek etkinliğin sağlandığı faz olarak belirlenmiştir.

TiO₂'nin anataz ve rutil fazları benzer band genişliği değerlerine sahiptir (3,2 ve 3,0 eV) ve fotoaktiviteleri arasındaki farklılığın yalnızca bununla açıklanabilmesi mümkün değildir. Foton etkisiyle oluşan elektron ve hole yapılarının rekombinasyon oranları iki faz için oldukça farklıdır ve rutil fazda bu oran çok daha yüksektir. Bu oran arttıkça fotondan alınan enerji redoks reaksiyonlarını oluşturmak yerine ısı oluşumuna sebep olmaktadır. (Schiavello, 1997) Bu oran yüksek oldukça TiO₂ yüzeyine adsorplanan türler için alınacak iletim bandı elektronu ve h_{vb}^{+} redüksiyon etkisi azalmaktadır.

- pH Etkisi

Sucul ortamda fenol giderimi çalışmasında, yüksek pH, OH⁻ iyonları üzerinde süpürücü etkisi olan karbonat iyonlarının oluşumuna ortam sağlayarak bozunma oranını düşürdüğü görülmüştür. TiO₂ için izoelektrik noktası 6.8 pH olduğundan, bu değer altında yüzeyin +, üzerinde ise (-) yüklü olacağı belirtilmiştir. (Qamar, vd. 2006)

- TiO₂ konsantrasyonu

TiO₂ partikül miktarının artmasının, adsorplanan foton miktarını ve kirletici moleküllerini arttıracak, aşırı TiO₂, opaklık ve perdeleme etkisiyle fotonlara karşı bir kalkan etkisi yaratarak verimi düşürdüğü rapor edilmiştir. (Lea, vd. 1998)

- İnorganik anyonların etkisi

Tüm anyonların TiO₂ üzerine adsorplanarak fotokatalizi inhibe ettiği sonucuna varılmıştır.

h_{vb}^+ ve OH radikali anyonlarla reaksiyona girecektir. SO₄⁻² örneğinde inhibisyon etkisinin, bileşiğin kendi oksidasyon etkisi sebebiyle daha düşük seviyede olduğu ifade edilmiştir. (Hu, vd. 2003)

- Metal iyonlarının etkisi

(+) yüklü metal iyonları TiO₂ yüzeyine adsorplanır ve e_{cb}^{-1} tarafından indirgenir, yük dağılımını arttırmaktadır. Fe⁺³ ile bozunma hızının artması, elektron yakalayıcı etkisi ile e_{cb}^{-1} + h_{vb}^+ kombinasyonunun azalmasıdır. (Chen, vd. 2007)

Aynı zamanda TiO₂ yüzeyinde OH ve O₂⁻ oluşumun arttığı vurgulanmıştır. Diğer metallerin düşük redüksiyon potansiyeli sebebi, örnek olarak Cu⁺² nin e_{cb}^{-} ile Cu'ya indirgenme reaksiyonu, e_{cb}^{-} 'nin süperoksit oluşturma redüksiyon reaksiyonu ile rekabet etmesi olarak açıklanmıştır. (Zainal, vd. 2006).

TiO₂ nin metal dopant ile birlikte kullanımında görülebilir ışık fotoaktivitesi, TiO₂ nin band boşluğunda oluşan yeni enerji seviyesi ile açıklanabilmektedir. TiO₂ nin metal dopantların kullanımı ile modifikasyonu 3 farklı şekilde yorumlanmaktadır; band boşluğunun daraltılması, katışıklık enerji seviyeleri ve oksijen boşluklarıdır.

- Elektron alıcı etkisi

Elektron/hole rekombinasyonunda harcanan enerji önemlidir ve elektron alıcı ilavesiyle (H₂O₂, S₂O₈⁻², BrO⁻³) rekombinasyon oranı azalmaktadır. Elektron alıcılar tarafından e_{cb}^{-} alınır ve rekombinasyon engellenir. OH radikali konsantrasyonu artar, SO₄⁻² gibi ara ürünlerle oksidasyon oranı artar. BrO₃⁻ için en yüksek seviyededir. (Poulios, vd. 1999)

2.3.5. Sol-Gel Hazırlanması Esasları

Heterojen çalışmalarda TiO_2 'nin işlenmiş sudan ayrımı maliyetli ve zahmetli bir iş olduğundan TiO_2 'nin bir yüzeye sabitlenmesi fikri birçok uygulama alanı bulmuştur. Silika-jel, quartz optik lifler, cam lifler, seramik, selülozik membran, polimer film gibi birçok malzeme ile bu doğrultuda çalışmalar yürütülmüştür. (Pozzo, vd. 1999)

Çeşitli yüzeylerde TiO_2 filmi oluşturmak kaplama ve aktivasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir. İlk kaplama aşaması titanyumun çeşitli yüzeylere tutturulması ile gerçekleşirken ikinci aşamada ise yüzeylere tutturulmuş titanyumun oksitlenerek TiO_2 oluşturulmasıyla aktivasyonu gerçekleşmektedir. Bundan dolayı pek çok araştırma yüzey kaplama metotları geliştirilerek fotokatalitik oksidasyon veriminin iyileştirilmesine odaklanmıştır. Bunlar arasında daldırma kaplama, sol-gel metodu , Teflon reaktörde film oluşturma, katalitik buhar yöntemi ile oksit tabakası oluşturma, elektrokimyasal, termal, elektroforetik, spray kaplama, lazer kaplama, hidrotermal kaplama literatürde geliştirilen kaplama yöntemlerdir (Mathews vd. 1988; Zeltner vd. 1993; Mikula vd. 1992; Fernandez vd. 1995).

Kullanılan farklı yöntemler hazırlanan filmlerin optik karakterizasyonu sonuçlarına yansıyan değişik özellikler yaratmaktadır. Değişik özellikler daha çok yöntem ve uygulama koşullarındaki katışıklık, dopant bileşik türü, stokiyometri, fazlar arası etkileşimler, kristal boyutları, yapısal hatalar, yüzey sertliği ve film kalınlığı ile gözenekliliğindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. (Iijima, vd. 2008; Sankar, vd. 2009; Chrysicopoulou, vd. 1998; Mathews, vd. 2009)

Film hazırlanmasında optik ve diğer özelliklerin kontrolünün, çözeltini içeriğindeki değişiklikler ile sağlanabildiği sol-jel yöntemi anataz filmlerin elde edilmesinde başlıca yöntem haline gelmiştir. Ekipman maliyetleri açısından da avantajlıdır. Filmin homojen optik özelliklere sahip olması, kristal yapı boyutlarının, gözenekliliğin, yüzey ve yüzeyler arası sertliğin kullanılacak ışık kaynağının length scale değeri altında kalacak şekilde, kontrollü olarak hazırlanmasıdır.

Titanyum alkoksitlerin eldesi genellikle su ilavesi ile gerçekleşir. Suya karşı yüksek reaktivliğe sahip yarı-iletken precursor kullanımını durumunda, stabil sol çözeltisi elde etmek zorlaşmaktadır. Sucul olmayan sol-gel kimyası kullanımı ile, su eklenmeden bu sorunun üstesinden gelinebilmiştir. Bu koşulda ihtiyaç olan su havadaki nemden karşılanmaktadır. (Avcı, vd. 2009; Legrand, vd. 2002).

SOL jel yöntemi TiO_2 nanopartiküllerinin kullanımında, yüksek homojenlik, düşük işletme sıcaklığı, stabilite gibi avantajlara sahip olduğu belirtilmiştir. (Behnajady, vd. 2011)

Farklı precursorlar ve çözücüler ile değişen sentezleme koşullarında sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan TiO_2 nanopartiküllerindeki farklılıkların araştırıldığı çalışmalar mevcuttur. Precursor olarak Titanyum tetra-isopropoxide (TTIP) ve Titanium N-butoxide (TBOT) kullanılmıştır. Solvent olarak ise etanol ve metanol ve isopropanol kullanılmıştır.

Çizelge 2.8. Sol-jel hazırlanmasında içeriksel ve ara işlemler ile yaratılan farklı koşullar (Behnajady, vd. 2011)

Precursor	TTIP, TBOT
Çözücü	Metanol, etanol, isopropanol
Çözücü molar yüzdesi	1, 5, 10, 15, 20
Su molar yüzdesi	10, 20, 40, 65, 70, 80
Reflux sıcaklığı	50, 65, 80
Reflux süresi	1, 3, 6
Sol kurutma metodu	Termal, donma noktası
Kalsinasyon sıcaklığı	350, 450, 750

TBOT tan üretilen nanopartikül tamamen anataz fazda iken, TTIP’de %5 rutile. TBOT’tan saf anataz faz elde edilmesinin direkt olarak fotokatalitik aktivitesinin de artmasına neden olduğu belirtilmiştir. Valence band’dan iletim bandına elektron taşınımının, anataz fazda rutile göre daha yüksek oranda gerçekleştiği sonucun varılmıştır.

Metanol, etanol ve isopropanol için sırasıyla %95, 44, 35 oranlarında anataz faz eldesi sağladığı, bunun da solventin fazlar arası dağılımı etkilediği sonucunu yarattığı rapor edilmiştir. Reflux sıcaklığı $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye yükseldikçe Anataz fazın bulunma oranında %56’dan %95’e yükselme kaydedildiği ifade edilmiştir.

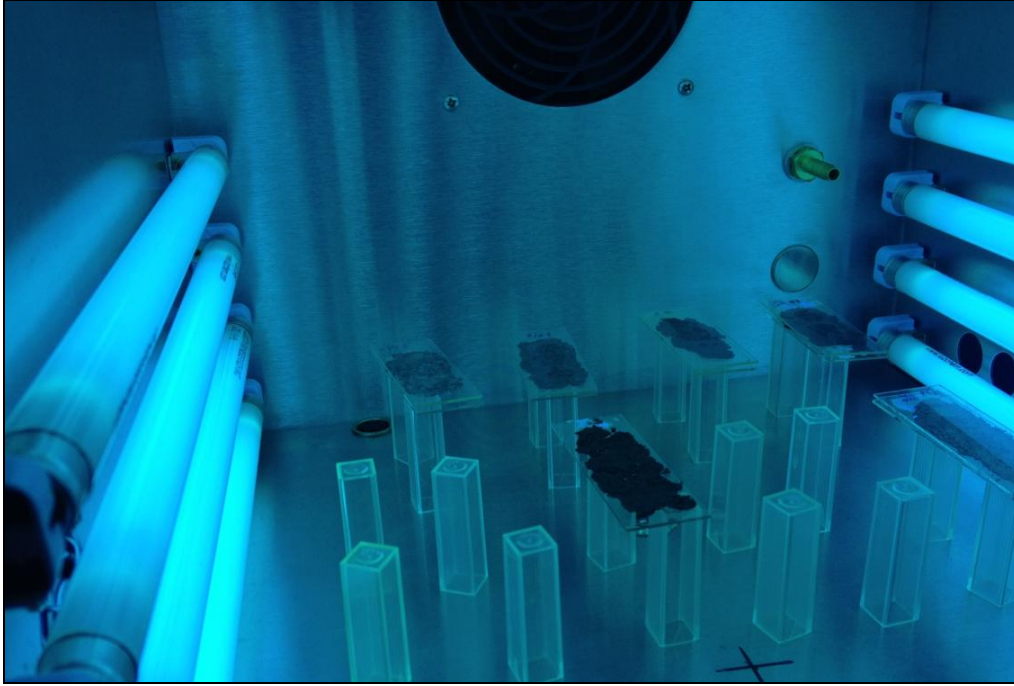
3 saat boyunca farklı sıcaklıklarda kalsinasyona tabi tutulan örneklerde, 350 °C'de maksimuma ulaşan anataz faz oranının (%100) sıcaklık arttıkça rutile dönüşümünün gerçekleştiği ve 750 °C'de tamamen baskın hale geldiği sonuçlarına varılmıştır. (Behnajady, vd. 2011)

2.4. Deneysel Çalışmalar ve Yöntemleri

Heterojenik foto-katalizör uygulamalarında, arıtma çamuru numunelerine direk olarak toz foto-katalizör (TiO₂) eklenmiştir. Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesi (ÇOSB) Atıksu Arıtma Tesislerinden (AAT) alınan endüstriyel nitelikli arıtma çamurları, tezin yürütüldüğü Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Laboratuvarlarına getirilerek kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. Gerek heterojenik gerekse de İFKTL yöntemlerinde öncelikle numune ön hazırlık işlemleri uygulanmıştır. Bu uygulama çalışma için oldukça önemlidir. Çamur numunesinin çeşitli bölgelerinden alınan eşit ağırlıklı örnekler, toplam ağırlık 10 gr olacak şekilde cam numune ön hazırlık kaplarında cam bağetler kullanılarak karıştırılmış ve homojenize edilmiştir. Tesisten alınan çamur numuneleri homojen değildir ve bu nedenle gerek fiziksel gerekse de kimyasal özellikleri değişkenlik gösterebilmektedir. Bu açıdan numune ön hazırlık işlemleri, çalışmaların hassasiyeti açısından oldukça önemlidir.

Heterojenik foto-katalizör uygulamasında numune ön hazırlık işlemlerinden sonra çamur kuru madde muhtevası ve organik içeriği deneysel olarak ölçülmüştür. Çamur kuruma kinetikleri ve kuru madde/nem oranları, proje kapsamında temin edilen nem analizörü kullanılarak belirlenmiştir. Organik madde içeriği ise 550 °C sıcaklıkta (kül fırını) yakma yöntemi ile belirlenmiştir. Tüm ölçümler standart yöntemlere uygun olarak yapılmıştır. Hazırlanan çamur numunelerine katı maddenin (KM) 20%'si oranında toz TiO₂ partikülleri eklenerek UV A, UV B, UV C, ışınlarına maruz bırakılmıştır. Her bir oranda mutlaka şahit numuneleri de kullanılmıştır. (TiO₂ ilave edilmemiş çamur numuneleri de aynı UV ışınlarına maruz bırakılmıştır). Heterojenik foto-katalizör uygulamalarında standart olarak 75mmx25mmx1mm lik taşıyıcı levhalar (quartz) kullanılmıştır. Her bir deneyde toplam 16 adet 8 W'lık UV A, UV B, UV C, lambaları aktif halde tutulmuştur. Fotokimyasal reaksiyonlar proje kapsamında

temin edilen Foto-reaktörde gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.5.' de Foto-reaktör içerisinde taşıyıcı levhaların yerleşimi gösterilmiştir.

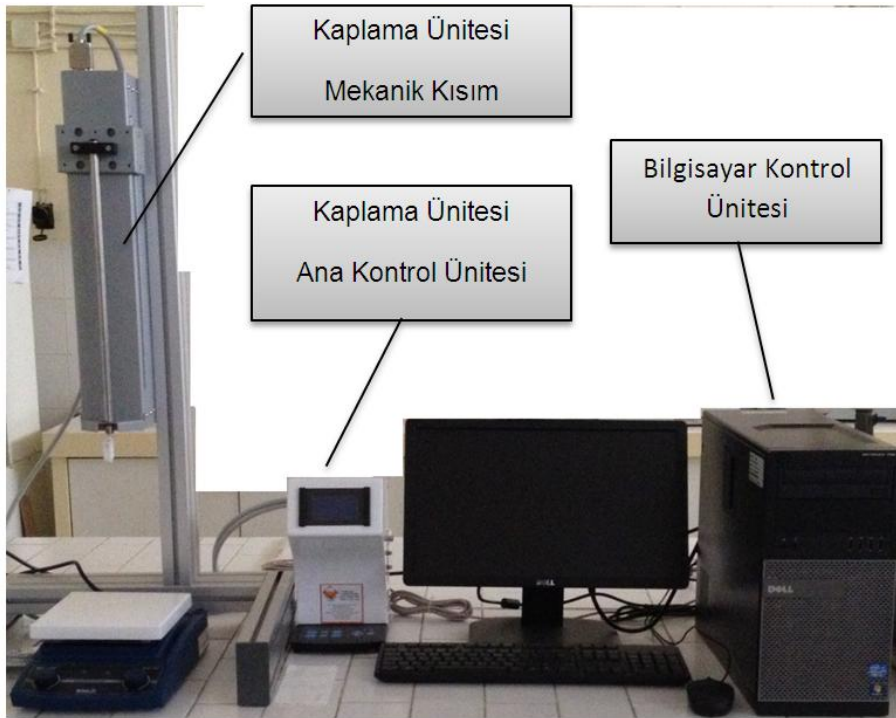


Şekil 2.5. Foto-reaktör içerisinde taşıyıcı levhaların yerleşimi

Her bir taşıyıcıya 1.5 gr çamur numunesi ince bir katman olarak serilmiştir. Bu çalışmalarda fotokalizör performansını etkileyebilecek nem ve pH gibi faktörlerin etkileri de araştırılmıştır. Özellikle nem, $\cdot\text{HO}$ radikallerinin oluşumunu sınırlayabileceği için çalışmalarda hem tek hem de çift katmanlı taşıyıcılar kullanılmış ve bu şekilde çamur dezentegrasyon ve stabilizasyon verimleri optimize edilmeye çalışılmıştır. Çift katmanın amacı nem kontrolü ve reaksiyon yüzey alanının artırılmasıdır. Daha öncede belirtildiği üzere, bu çalışma döneminde dezentegrasyon ve stabilizasyon verimliliklerinin belirlenmesinde çamur kuruma hızında oluşan değişimler, endüstriyel nitelikli çamurdan birim hacim su uzaklaştırılması için gerekli enerji miktarı ve toplam organik madde oranındaki (yüzdese) değişimler esas alınmıştır. Güç ve enerji hesapları için foto-reaktörde lamba sayısı ve konumlarına bağlı olarak oluşan fotokimyasal güç (w m^{-2} olarak) proje kapsamında temin edilen UV güç ölçer kullanılarak belirlenmiştir. Heterojenik – Foto-katalitik çamur dezentegrasyonu/stabilizasyonu çalışmalarında pH'ın etkilerinin belirlenmesinde ise 0.1 N standart NaOH ve H_2SO_4 çözeltileri kullanılmıştır.

Yüksek lisans tezinin son aşamasında heterojenik çalışmalara ek olarak ince film yönteminin mekanik susuzlaştırılmış arıtma çamurlarına uygulanabilirliği deneysel olarak araştırılmıştır.

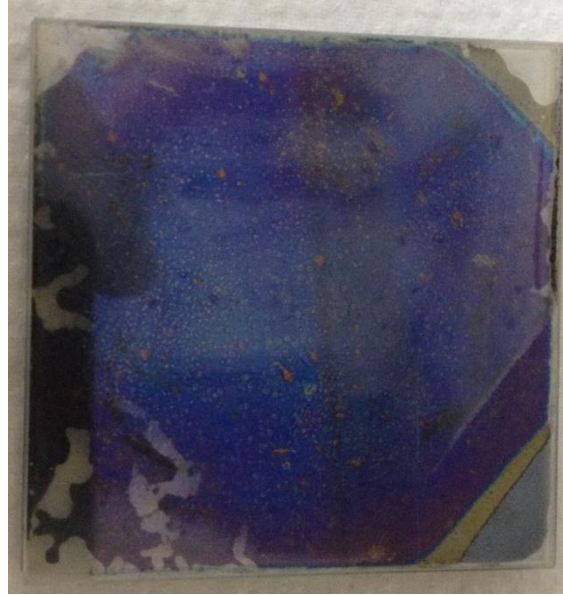
Bu çalışmalarda taşıyıcı levha olarak 50mmx50mmx3mm quartz levhalar kullanılmıştır. Quartz levhalar sol-jel tabanlı daldırma yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplama işlemlerinden önce levhalar öncelikle asetonla yıkanmış ve daha sonra ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Bu işlemlerden sonra tekrar saf aseton ile temizlenmiş ve inert azot gazı ile kurutulmuştur. Temizlik işlemlerinin son aşaması olarak levhalar ultra saf su ile yıkanarak 105°C etüvde kurutulmuştur. Kaplama işlemlerinden önce ise levha sıcaklığı oda sıcaklığına düşürülmüştür. Sol-gel hazırlama yöntemi olarak Pitoniak vd. (2003) tarafından geliştirilen nano yapıli silika jeline TiO₂ eklenmesi yöntemi kullanılmış ancak hızlı jelleşme ve oluşan solün kararsız olması nedeni ile bu yöntem kullanılamamıştır. Sol-Gel hazırlanmasında (Haimi vd. 2011) tarafından önerilen Titanium (IV) n-butoxide (Fluka) precursoru kullanılmıştır. Solvent olarak ise etanol kullanılmıştır. Termal işlemlerden sonra gerekli yüzey alanının oluşumu için ise Glasiel Asetik Asit kullanılmıştır. İFKTL yönteminin optimizasyonu için sol gel içerisindeki Titanium (IV) n-butoxide oranı değişken olarak tutulmuştur. Kaplama işlemlerinde proje kapsamında satın alınan KSV Nima Marka dipcoater (daldırma) ünitesi (Şekil 2.6.'da verilmiştir) kullanılmıştır.



Şekil 2.6. Dip coater ünitesi ve yardımcı ekipmanları

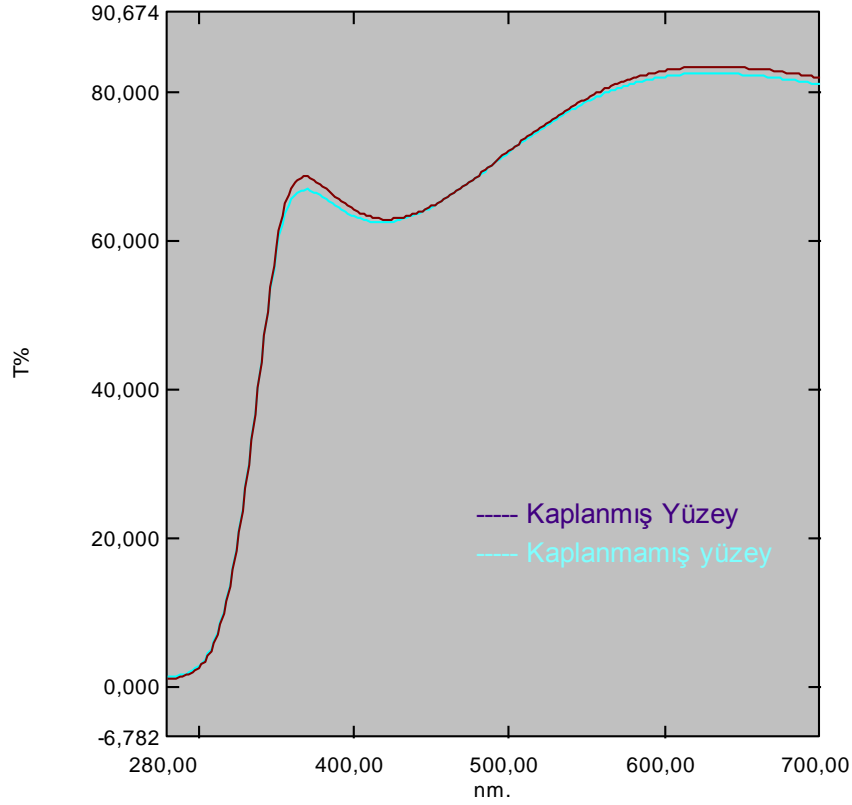
50mmx50mmx3mm lik substratlar için gerekli kotlar ve döngüler cihazla birlikte temin edilen yazılıma girilerek kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemlerinde göreceli olarak

düşük dalma ve çekme hızları (60mm dk^{-1}) kullanılmıştır. Her bir kat kaplama işleminden sonra (incelenen literatür çalışmaları ışığında) substratlar $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 10 dakika kurutulmuştur. Bu işlem substrat yüzeyindeki hidrokarbonların uzaklaştırılması ve yüzey alanının artırılması için uygulanmıştır. Substrat yüzeyleri 3 kat kaplanmıştır.



Şekil 2.7. TiO_2 kaplanmış $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 'lik taşıyıcı quartz levhalar

3. kat kaplama işleminden sonra substratlar (taşıyıcı quartz levhalar- Şekil 2.7.'de verilmiştir) yüksek sıcaklıklarda kalsinasyona tabi tutulmuşlardır. Kalsinasyon sıcaklığının foto-katalitik etki (yüzeydeki anataz / rutil faz oranları) üzerine pek çok araştırma yapılmıştır. Ancak bu konudaki veriler çelişkilidir. Genel olarak artan kalsinasyon sıcaklıklarının ($300\text{-}1100^{\circ}\text{C}$) ince film katmanında bulunan TiO_2 nano parçacıklarının anataz fazdan rutil fazına geçmesine neden olabileceği rapor edilmiştir. Bu nedenle çalışmanın ilk 6 aylık döneminde kalsinasyon sıcaklığı olarak $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de çalışılmıştır. Elde edilen kaplamaların son derece stabil olduğu (zamana bağlı olarak bir atma meydana gelmediği), yüzeyde kabarcıkların olmadığı ve en önemlisi oldukça transparan oldukları gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 2.8.'de görülebileceği üzere ince film kaplanmış yüzeyin transmittans değerleri ile kaplanmamış yüzeylerin transmittans değerleri bir biri ile oldukça örtüşmektedir.



Şekil 2.8. TiO₂ ile kaplanmış ve kaplanmamış quartz levhaların transmitans spektralleri

İnce film yönteminin başarısı da yukarıda açıklanan heterojenik foto-katalizör uygulamasında izlenen algoritmaya benzer şekilde ölçülmüştür. Çamur dezentegrasyon ve stabilizasyon verimliliklerinin belirlenmesinde çamur kuruma hızında oluşan değişimler, endüstriyel nitelikli çamurdan birim hacim su uzaklaştırılması için gerekli enerji miktarı ve toplam organik madde deki değişimler esas alınmıştır. Güç ve enerji hesapları için foto-reaktörde lamba sayısı ve konumlarına bağlı olarak oluşan fotokimyasal güç ($w m^{-2}$ olarak) proje kapsamında temin edilen UV güç ölçer kullanılarak belirlenmiştir.

3.ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. Fotokatalitik Çamur Bertarafı İçin Heterojen ve İnce Film Uygulamalarının Karşılaştırılması

Yapılan çalışma kapsamında yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Bu bölümde sırası ile heterojenik ve İFKTL yöntemlerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Her bir deneysel çalışma ise kendi içerisinde kuruma ve organik madde giderimi olarak yürütülmüş ve değerlendirilmiştir.

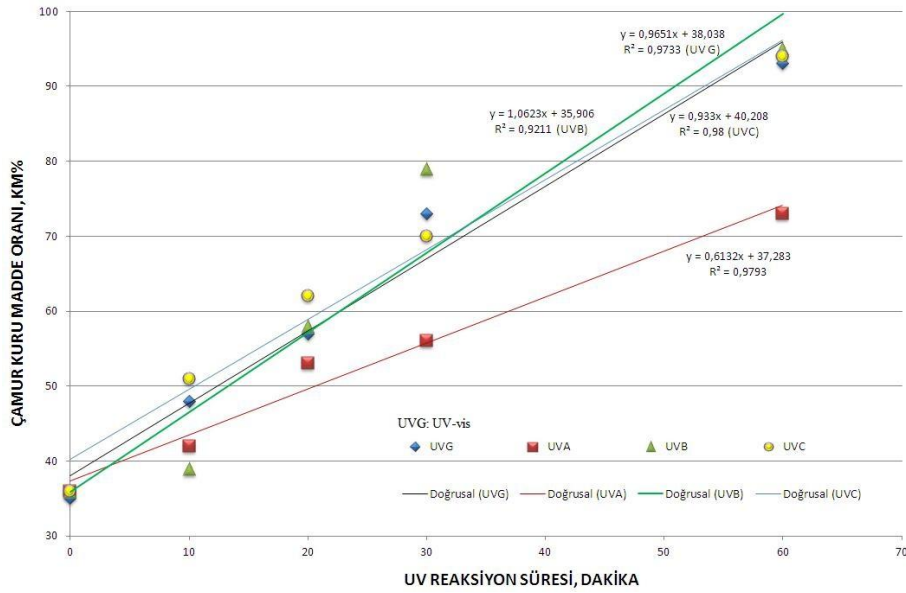
3.1.1. Heterojenik foto-katalitik oksidasyon yönteminin arıtma çamurlarının kuruma/stabilizasyonunda etkinliği

3.1.2. Heterojenik foto-katalitik oksidasyon yöntemi ile endüstriyel nitelikli arıtma çamurlarının kurutulabilirliği

Deneysel çalışmalarda UV spektrumunda yer alan UV vis, UVA, UVB, UVC dalga boylarındaki ışınların çamurun kurutma etkileri ayrı ayrı araştırılmıştır. Bu ışınların her birinin yaratmış olduğu (UV C ışınları hariç) enerji akısı $w \text{ saat}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak ölçülerek kurumu süresine bağlı olarak harcanan ışık enerjisi Joule olarak belirlenmiştir. Harcanan enerji değerleri uzaklaştırılan su miktarlarına oranlanarak birim enerji gereksinimleri (BSE) belirlenmiştir.

Hem kuruma hem de organik madde giderim (OMG) miktarlarının belirlenmesine yönelik yapılan testlerde quartz levhalar tek tabaka (açık üst yüzey) ve çift tabaka olarak çalışılmıştır. Bu çalışmalarda etkin nem kontrolü hedeflenmiştir. Nem kontrolü TiO_2 'nin foto-katalitik etkisi açısından son derece önemlidir. Beklenildiği üzere UV ışınları kullanılarak arıtma çamurları etkin bir şekilde kurutulabilmektedir. UV uygulama süresine bağlı olarak çamur nem içeriği doğrusal olarak azalmaktadır. UV ışınlarının yarattığı enerji akısı dikkate alındığında en güçlü ışınlar (çalışma kapsamında denenen spektrumlar) sırası ile UV vis, UV A, UV B ve UV C'dir. Şekil 3.1.'de görüleceği üzere UV vis, UV B ve UV C ışınlarının daha

etkin ve hızlı bir kuruma sağladığı görülmektedir. UV A ışınları ise göreceli olarak daha yavaş bir kuruma sağlamıştır. Bu durumun muhtemel nedeni TiO₂ nano parçacıklarının 400 nm'den daha düşük dalga boyundaki fotonları (UV A) absorblaması oluşan ışık enerjisinin büyük bölümünün ısınma yerine kimyasal reaksiyonlarda kullanılmadığıdır. Bu açıdan bakıldığında UV vis da yüksek kuruma hızlarının ölçülmesi son derece normaldir. Ancak UV B ve UV C ışınlarının dalga boyları da 400 nm'den düşüktür ve TiO₂ parçacıkları tarafından absorblanması beklenebilir. Ancak elde edilen deney sonuçları göstermiştir ki UV B ve UV C ışınları da büyük oranda ısınma etkisi (ısı enerjisi yayımı - konveksiyon) yaratmıştır. Başka bir deyişle tek katman taşıyıcı levhalarda (heterojenik) UV B ve UV C ışınları foto katalitik etki yaratmamaktadır. Sonuçların genel değerlendirilmesi göstermiştir ki, söz konusu teknolojinin gerçek boyutlu uygulanması durumunda süreç iki aşamadan oluşmalıdır. İlk aşama etkin nem kontrolünün yapıldığı çift taşıyıcı katmanından oluşan ve OMG sağlandığı bölüm olmalıdır. İkinci aşama ise kurumanın olduğu tek katman taşıyıcıdan oluşmalıdır. Ancak ikinci aşamada kullanılacak olan taşıyıcı sistem de TiO içermelidir. Bant genişliği enerjisinden daha düşük (3.20 eV) fotonların yaratacağı ısıtma etkisi de önemlidir.



Şekil 3.1. Çalışılan UV spektrumlarının kurutma etkileri

3.1.3. Foto-katalitik oksidasyon yöntemi ile endüstriyel nitelikli arıtma çamurlarının stabilizasyonu (Organik Madde Giderimi - OMG Açısından)

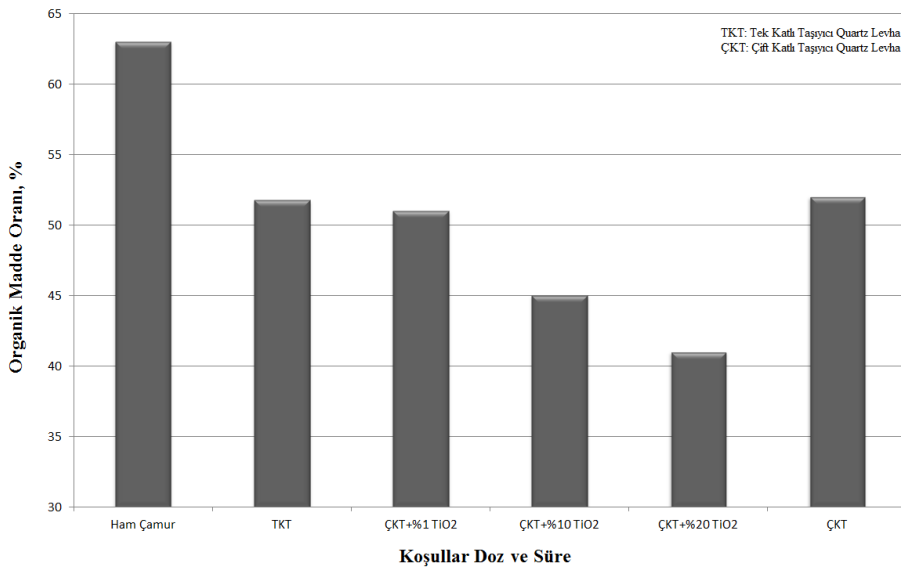
Yapılan deneysel çalışmalarda endüstriyel arıtma çamurlarının evsel nitelikli çamurlara nazaran daha düşük organik madde içermekle birlikte %65±5 oranında organik maddeden oluştuğu görülmüştür. Çamur stabilizasyonunda pek çok hedef var olmakla birlikte en önemlisi organik maddenin azaltılmasıdır. Yüksek organik madde içeren atıklar doğada bozunmaya başlarlar ve ikincil çevre kirliliği yaratırlar. TiO₂ tabanlı fotokatalitik oksidasyon ile arıtma çamurlarının organik madde içeriğinin azaltılması deneysel çalışma periyodu süresince farklı koşullar altında incelenmiştir. Heterojenik yöntem ile mekanizmanın anlaşılabilmesi için temelinde nem kontrolünün yattığı ve farklı UV spektrumlarının kullanıldığı çeşitli deneyler yapılmıştır. Bu çalışmalarda şahit numunesi olarak TiO₂ içermeyen numunelerin yanı sıra, çeşitli oranlarda TiO₂ içeren çamur-katalizör karışımları kullanılmıştır. Bu çalışmalarda yarı iletkenin uyarılması için UV vis, UV A, UV B ve UV C ışınları kullanılmıştır.

UV vis ışınlarının kullanıldığı deneylerde OMG verimliliğinin diğer dalga boyu aralıklarına göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum UV vis bandındaki fotonların birim enerjilerinin yetersizliği ile açıklanabilmektedir. Şekil 3.2.'den de görülebileceği üzere UV ışınları ile OM konsantrasyonu %40 oranına kadar indirilebilmektedir. Gerekli reaksiyon süresi ise 5 saat olarak belirlenmiştir. Bu testlerde, UV A ışınlarının tek başına (TiO₂ olmaksızın) çok az da olsa çamur OM miktarını azaltabildiğini göstermiştir.



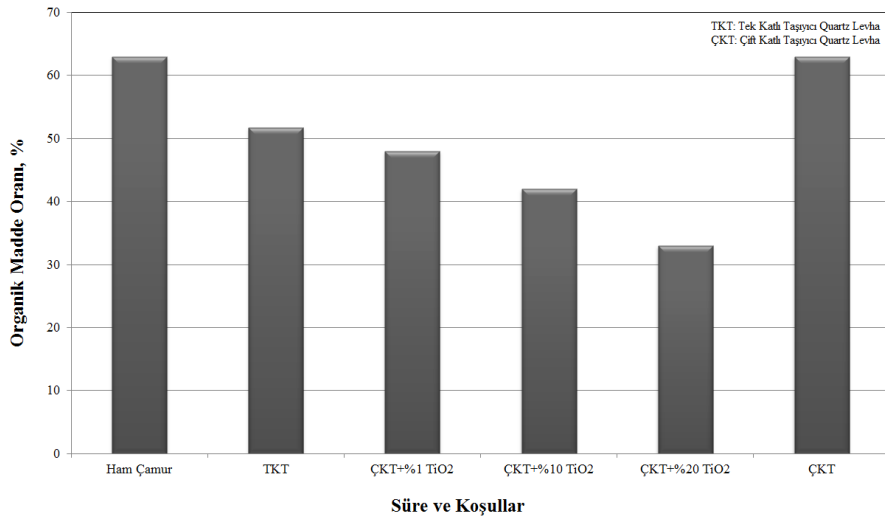
Şekil 3.2. UV A Işınlının ve foto-katalizör oranının OMGH etkisi

Deneysel çalışma sonuçları UV B ışınlarının foto-katalizör kullanılmadan da %15-20 arasında OM giderimi sağlayabileceğini göstermiştir. Şekil 3.3.'de değişen deneysel koşullar altında (reaksiyon süresi sabit 5 saattir.) gözlemlenen OMG değerleri verilmiştir. UV B ışınlarının OMG etkisinin düşük olmasına rağmen çamur TOK değerinin 70 000 - 200 000 mg kg⁻¹ mertebesinde olduğu düşünülürse UV B ışınları tarafından giderilen organik madde miktarı önemlidir. Artan TiO₂ oranı OMG'ni önemli ölçüde etkilemektedir. Ancak %30 oranının aşıldığı durumlarda TiO₂ partiküllerinin bloklama etkisi nedeni ile reaksiyonları olumsuz (ya da önemli ölçüde arttırmadığı) gözlemlenmiştir.



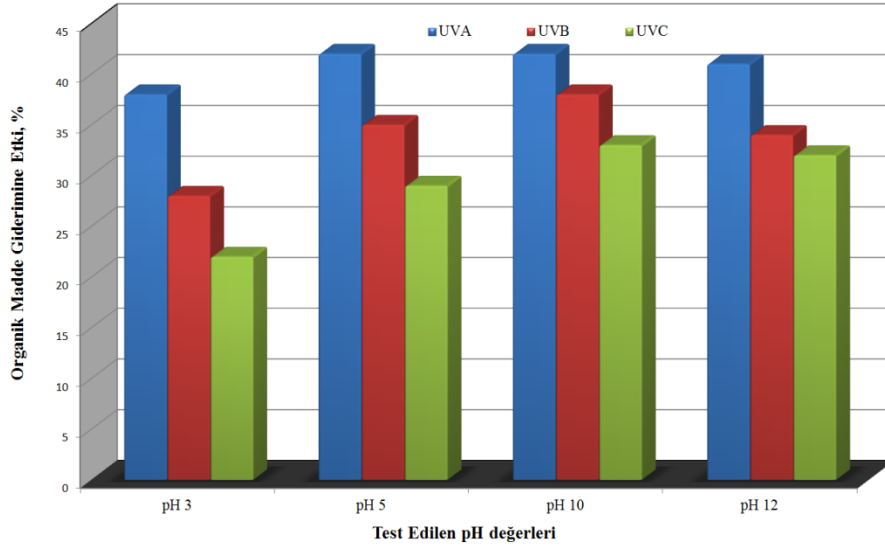
Şekil 3.3. UV B Işınlının ve foto-katalizör oranının OMG etkisi

Şekil 3.4.' de UV C ışınlarının değişken deney koşulları altında OMG etkisi gösterilmiştir. UV C ışınlarının direk olarak OMG etkisinin çok sınırlı olduğu ancak yarı iletkenle birlikte bu etkinin önemli ölçüde geliştirebileceği belirlenmiştir. Gerek UV B gerekse de UV C ışınlarının katı maddeler içerisinde penetrasyonu son derece sınırlıdır. Bu nedenle gerçek boyutlu uygulamalarda kullanımları da oldukça sınırlı olacağı düşünülmektedir. Ancak polimer hazırlama tekniklerinin gelişmesine paralel olarak çeşitli polikarbonat tabanlı taşıyıcıların kullanımı mümkün olabilecektir. UV A ışınları için bu durum söz konusu değildir. Bu ışınlar katı cisimler içerisinde rahatlıkla geçebilmektedir. UV A bölgesinde salınan fotonların enerjileri de TiO_2 'yi uyarabilecek seviyededir. UV A ışınlarının akı enerjisi, UV B ve UV C ışınlarından çok daha yüksektir. Ancak UV B ve UV C bölgesinden salınan fotonların enerjisi UV A ya göre oldukça yüksektir. UV A bölgesi için foton enerjisi 3.2 eV düzeyinde iken bu değer UV C için 12 eV değerine kadar çıkabilmektedir. Başka bir deyişle UV B ve UV C nin TiO_2 nano parçacıklarını uyarma ihtimali daha yüksektir. Ancak bu durumda kullanılacak taşıyıcının ışık geçirimsizliği çok önemlidir. Örneğin sıradan bir cam kullanılması durumunda UV B ve UV C ışınlarının tümü cam tarafından absorblanacak ve foto-katalitik oksidasyon gerçekleşmeyecektir. Çamurdan OMG ile ilgili olarak elde edilen sonuçlar UV-vis bölgesinde salınan fotonların foto-katalitik reaksiyonları başlatabilecek düzeyde olmadıklarını ya da OMG verimlerinin düşük olduğu görülmüştür. Bu nedenle OMG çalışmalarında UV-vis dalga boyu kullanılmamıştır. Bu sonuç nihayetinde literatür ile uyuşmaktadır. Tekrar edilmek gerekirse UV vis ışınlarının kurutma amaçlı kullanımı ise diğer test edilen dalga boylarına oranla daha uygundur.



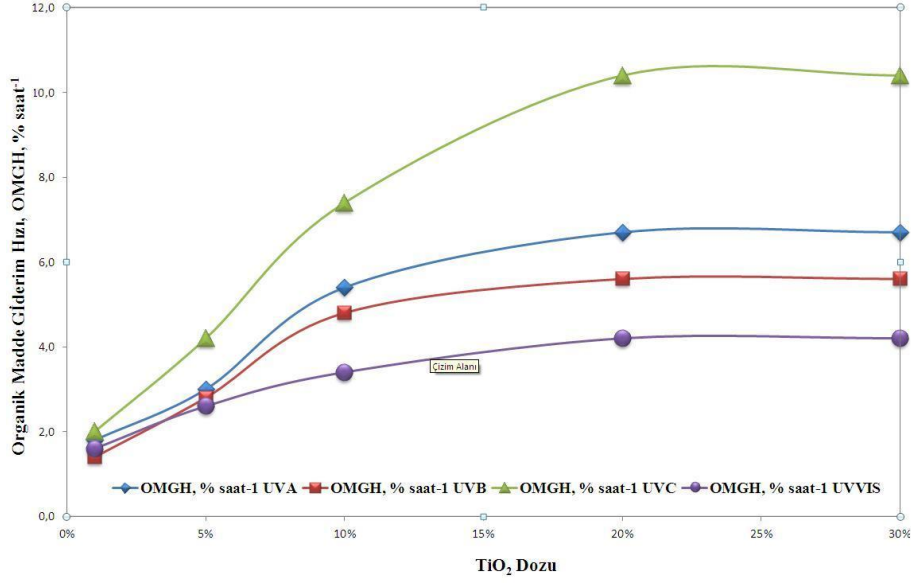
Şekil 3.4. UV C ışınlarının ve foto-katalizör oranının OMGH etkisi

Çamur pH değerinin foto-katalitik OMG etkisi de deneysel olarak gözlemlenmiştir. Şekil 3.5.'te asidik ve bazik pH seviyelerinin foto-katalitik oksidasyon verimine etkisi özetlenmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere çamur pH'sı OMG hızını önemli ölçüde etkilemiştir. Özellikle UV A ışınları diğer dalga boylarına oranla daha fazla değişim göstermiştir. Genel olarak UV B ve UV C ışınlarının verimliliği nötral pH değerlerine göre azalırken UV A etkinliği artmıştır. OMG hızındaki negatif yöndeki değişimler karışım ışık geçirgenliğindeki azalmadan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. UV A bölgesindeki verim artışı ise $\cdot\text{HO}$ radikali oluşumunun desteklenmesinden kaynaklanmaktadır. Genel olarak bir değerlendirme yapılırsa, kuvvetli asidik ya da bazik pH değerlerinin oksidasyon hızını önemli ölçüde değiştirmedeği gözlemlenmiştir (nötral pH seviyelerine oranla). Gerçek ölçekli bir çalışma için çamur pH ayarının çok önemli olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 3.5. pH'nın foto-katalitik oksidasyon verimliliğine etkileri

TiO_2 dozuna bağlı olarak oluşan OMG profilleri tüm test edilen dalga boyları için hazırlanarak Şekil 3.6.'da verilmiştir. OMG hızı artan TiO_2 dozuna bağlı olarak birinci derece reaksiyon profili göstermiştir. UVA, UV B ve UV C için OMGH' ları sırası ile 1.8 \% saat^{-1} - 6.7 \% saat^{-1} ; 1.4 \% saat^{-1} - 5.6 \% saat^{-1} ; 2.0 \% saat^{-1} - $10.4 \text{ \% saat}^{-1}$ arasında değişim göstermiştir.



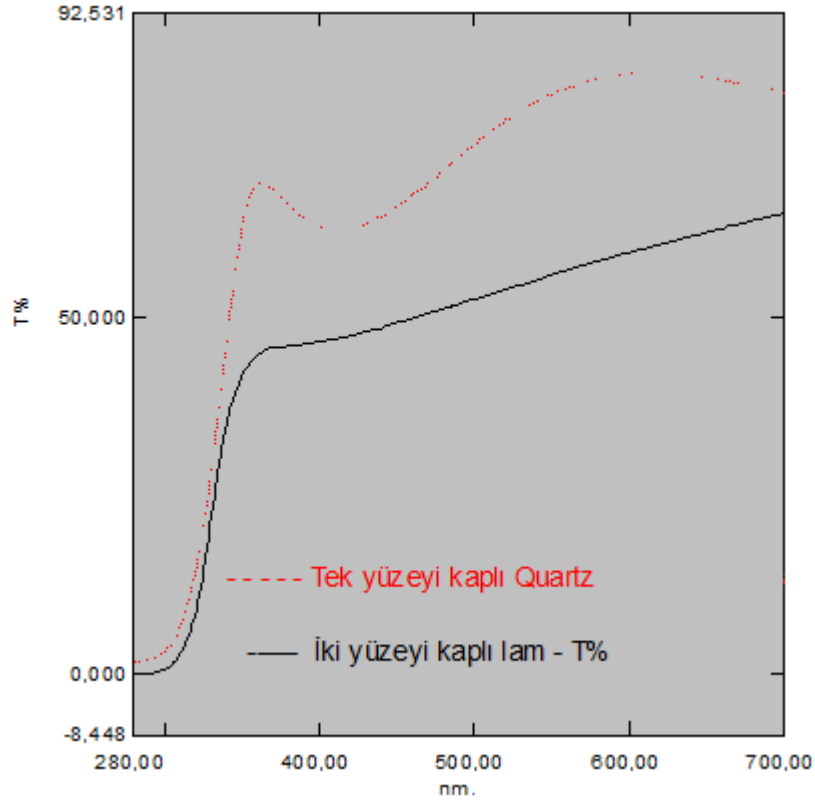
Şekil 3.6. TiO₂ dozunun OMGH'na etkisi

Şekilden de görülebileceği üzere UV C ışınları diğer dalga boylarına oranla daha yüksek bir OMG etkisi göstermektedir. UV B ışınlarının foto-katalitik giderim hızları belirlenirken bu dalga boyunun direk OMG etkisi göz önüne alınmıştır. Bu etki de hesaplara dahil edildiğinde UV B ışınlarının da etkin bir OGM sağlayabileceği görülmektedir.

3.1.4. İFKTL Yöntemi kullanılarak endüstriyel arıtma çamurlarının kurutulması ve stabilizasyonu (OMG)

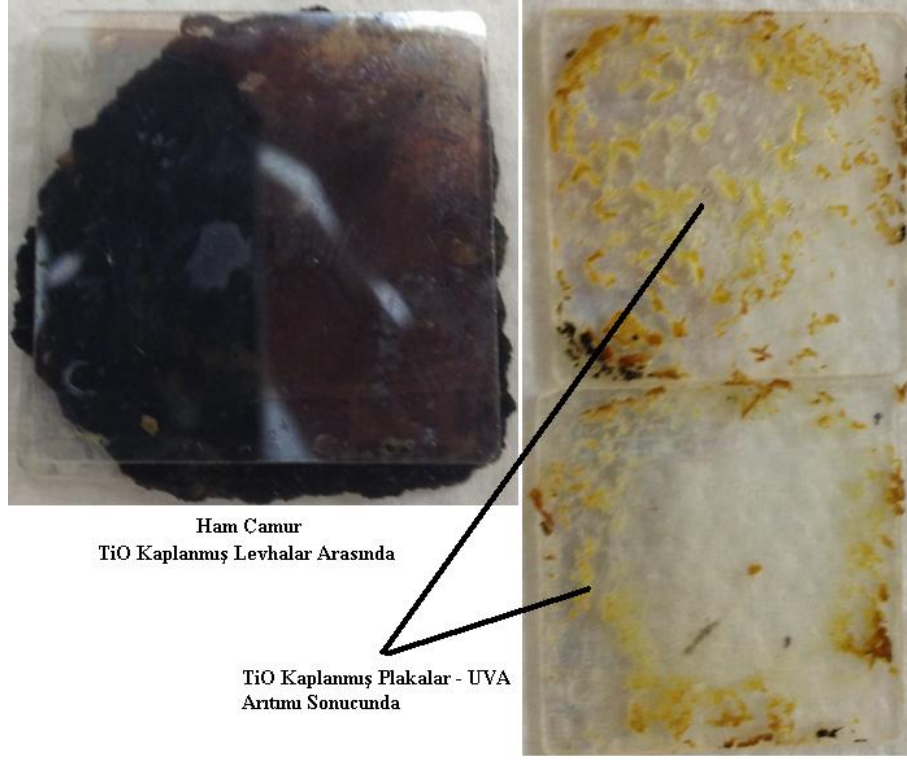
İFKTL yönteminde quartz taşıyıcı levhalar ince film ile kaplanmıştır ve levhalar arasına ince bir katman olarak serilen arıtma çamurunun kuruma özellikleri ve OMG deneysel olarak araştırılmıştır. İlk çalışmada quartz levhaların her iki yüzü de sol-gel ile kaplanmıştır. Ancak yapılan deneysel çalışmalardan OMG açısından pozitif bir sonuç elde edilememiştir. Bu durumun ortaya çıkmasındaki olası nedenlerin ekarte edilmesi için deneysel tasarım yöntemindeki ilk değişiklik taşıyıcıların tasarımında yapılmıştır. Bu nedenle ikinci grup deneylerde taşıyıcı levhaların sadece bir yüzeyleri kaplanmıştır. Burada şüphelenilen durum, foto-katalitik oksidasyon reaksiyonlarında bir etkisi olmayan dış katmanların TiO₂ kaplı olması nedeniyle fotonları absorblaması ve levhaların transmittanslarının azalmasıdır. Sonuç olarak foto-katalitik oksidasyonun gerçekleştiği iç yüzeye ulaşan fotonların önemli ölçüde enerjilerini kaybetmeleri veya enerjili olarak (enerjisi 3.20 eV'dan daha büyük olan fotonlar) ulaşan foton aksının OMG sağlayacak ölçüde olmadığı düşünülmüştür. Şekil 3.7.'den de

görülebileceği üzere tek yüzeyi kaplı taşıyıcı levha transmittans (T) değeri önemli ölçüde artmaktadır.



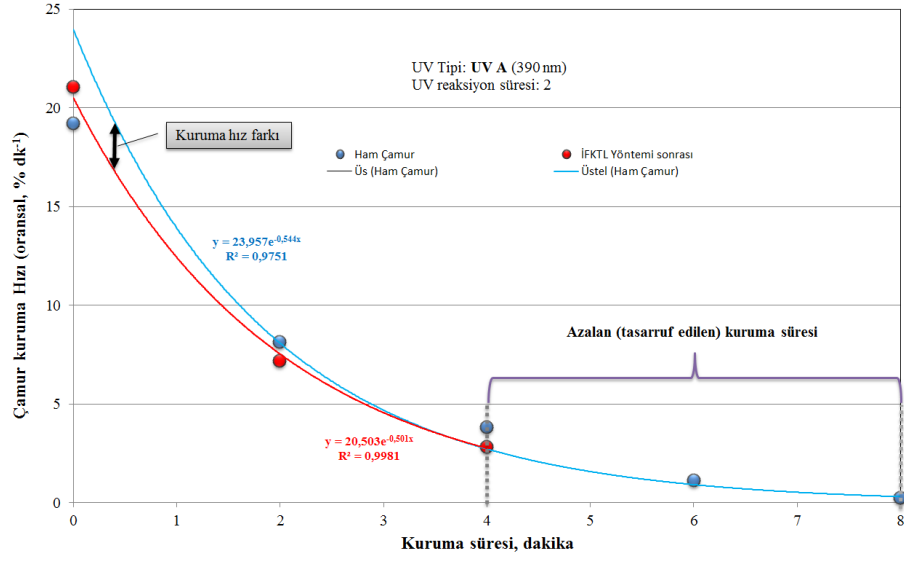
Şekil 3.7. Taşıyıcı levhaların değişken dalga boylarında gözlenen transmittans değerleri

Nitekim taşıyıcı yüzeylerin sadece çamur ile temas eden yüzeylerinin kaplandığı çalışmalarda OMG oranı %2'ye ulaşmıştır. Bu oranın da son derece düşük olması nedeni ile sol-gel hazırlanmasında kullanılan etkin madde (Titanium n-butoxide) molar oranı üç katına çıkarılmıştır. Bu son değişimden sonra ise OMG verimi %30±5 mertebesine ulaşmıştır. UV dozlama süresi ise 5 saat olarak ayarlanmıştır. (Çamura 5 saat süresince UV A ışınları verilmiştir. Ancak oksidasyonun kaçınıcı saatte belirtilen değere çıktığı henüz belirlenmemiştir). Şekil 3.8.'de, oksidasyon öncesi ve sonrası taşıyıcı levhalar arasındaki çamurda oluşan fiziksel değişimler gösterilmiştir.



Şekil 3.8. İFKTL yöntemi öncesi ve sonrası çamurda oluşan değişimler

Şekil 3.9.'dan da görülebileceği üzere İFKTL yönteminin uygulanması sonucunda (2 saat reaksiyon süresinde) çamur kuruma hızında (ÇKH) ortalama $\%22\pm 2$ bir iyileşme gözlemlenmiştir. Birim çamur susuzlaştırma enerjisi (BSE: çamurdan bir birim suyu buharlaştırma için gerekli enerji Joule olarak) ham çamur için $1433 \text{ joule gr}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ iken bu değer İFKTL yönteminde $1100 \text{ joule gr}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ nun altına inmiştir. 2 saatlik süre boyunca organik madde giderimi sınırlı olmasına rağmen gerek UV ışınları gerekse de foto-katalitik reaksiyonlar nedeni ile ÇKH ve BSE değerlerinde önemli ölçüde iyileşme sağlanmıştır.



Şekil 3.9. İFKTL yöntemi öncesi ve sonrası çamurda oluşan değişimler

Çizelge 3.1.'de farklı dalga boylarında test edilen heterojenik foto-katalitik oksidasyon ve İFKTL yöntemlerinden elde edilen veriler özet olarak sunulmuştur. Çizelge'den de görülebileceği üzere İFKTL yöntemi 400 nm'den küçük dalga boylarında ham çamur suyunu verme özelliklerinde iyileşme sağlamaktadır. UV vis spektrumunda ise (390 nm'den büyük dalga boylarında) negatif bir etki (NE) gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı spektrumlarda ölçümlenen önemli işletme parametreleri

Spektrum Dalga Boyu	Parametre	Ham Çamur	Heterojenik FO	İFKTL
UV A	ÇKH (oransal)	8,06	9,59	10,34
	BSE (Joule gr H ₂ O)	1433	1535	1120
	UV Enerjisi (Joule)	-	1410	1410
	Enerji Verimliliği, %	-	20	22
UV B	ÇKH (oransal)	8,06	7,59	10,53
	BSE (Joule gr H ₂ O)	1433	1505	1075
	UV Enerjisi (Joule)	-	714	714
	Enerji Verimliliği, %	-	NE	24
UV C	ÇKH (oransal)	8,06	7,25	10,40
	BSE (Joule gr H ₂ O)	1433	1512	1374
	UV Enerjisi (Joule)	NA	NA	NA
	Enerji Verimliliği, %	-	NE	23
UV vis	ÇKH (oransal)	8,06	9,51	7,66
	BSE (Joule gr H ₂ O)	1433	1550	1508
	UV Enerjisi (Joule)	-	1586	1586
	Enerji Verimliliği, %	-	15	NE

ÇKH: Çamur kuruma Hızı; BSE: Birim Susuzlaştırma Enerjisi; NE: Negatif Etki; NA: UV C bölgesinde UV akı verisi yoktur

3.2. Foto-katalitik Çamur Bertarafında pH Etkisi

Elimizde mevcut olan çamur numunemizden 1,5 gr alınmış ve kuru maddesine bakılmıştır. Kuru maddesi ölçüm cihazında %36,75 olarak okunmuştur. Kuru maddenin %20 si oranında (0,072 gr) TiO₂ çamura dozlanmıştır. Toplamda 20 gr olacak şekilde %20 TiO₂ içeren çamur hazırlamak için; 1,4 gr TiO₂ tartılmış ve 18,6 gr çamur ile iyice karıştırılmıştır. Oluşan %20 TiO₂ içeren çamur 4 adet 5 er gr'lık olmak üzere ayrı kaplara ayrılmıştır. Şekil 3.10.' da dozlanmış çamur numuneleri verilmiştir.



Şekil 3.10. %20 TiO₂ içeren çamurun pH denemeleri

Çamur numunelerin pH'ları 0,1 N NaOH ve H₂SO₄ ikullanılarak ayarlanmış olup kullanılan dozlar ve ulaşılan pH değerleri Çizelge 3.2 ve 3.3'de verilmiştir. İlave gerçekleştikten sonra cam çubuklar ile numuneler homojenlik kazandırılacak şekilde karıştırılmıştır.

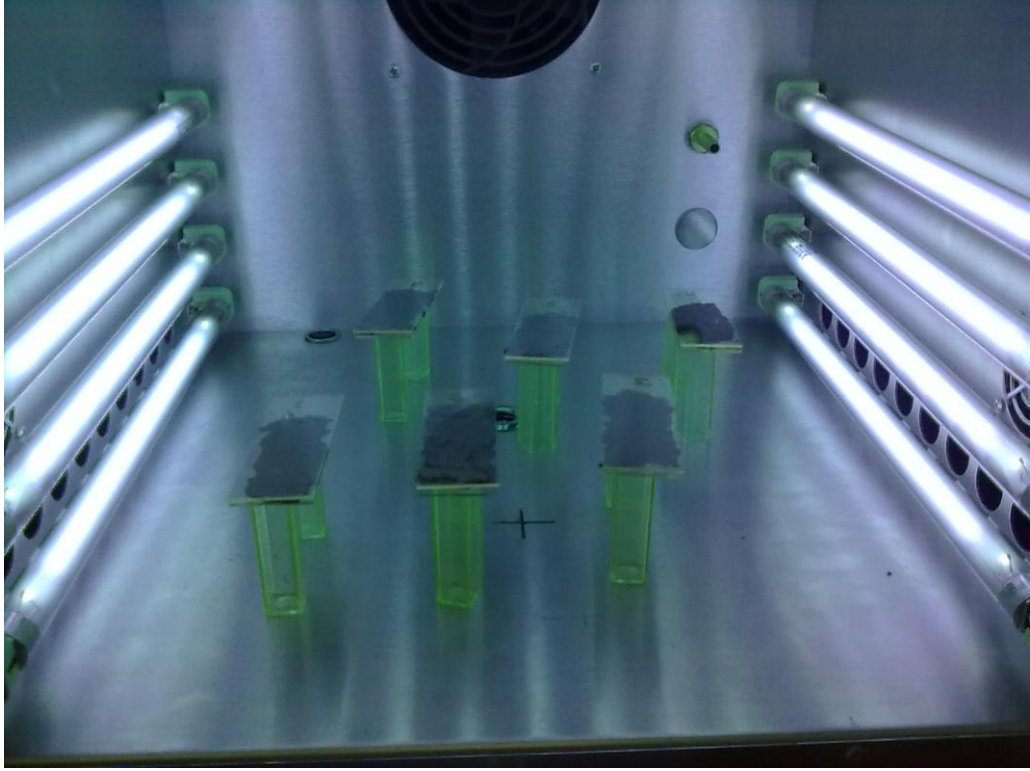
Çizelge 3.2. 0,1 N NaOH'ın pH aralıkları

NaOH mL	pH
1	10,1
2	10,8
3	11,6
3,5	11,9

Çizelge 3.3. 0,1 N H₂SO₄'ın pH aralıkları

H ₂ SO ₄ mL	pH
1	5,3
1,4	4,3
1,6	3,5
1,8	3,1
2	2,5

4 adet %20 TiO₂ içeren çamur karışımları ve 2 adet pH değeri 3 ve 5 olarak ayarlanmış TiO₂ (fotokatalizör) içermeyen şahit numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çamurlar hassas terazide tartılarak 1,5 gr olacak şekilde ince film kaplı quartz taşıyıcı levhalar arasına muntazam bir şekilde yayılmıştır. Çamur cam levha üzerine yayılırken eşit kalınlıklarda olmasına dikkat edilmiştir. Numuneler UVA, UV B ve UV C ışınlarına 3 er saat maruz bırakılmıştır. Çamur numunelerinin fotoreaktör içersindeki yerleşimleri Şekil 3.11' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar 3.1 ve 3.2 alt başlıklı bölümlerde detaylı olarak verilmektedir.



Şekil 3.11. Foto-reaktör içerisinde numune yerleşimi

3.2.1. UV A Bölgesinde pH etkinliği

Bu çalışmada pH değerleri 3, 5, 10 ve 12 olarak ayarlanmıştır. Çamur fotokatalizör içeriği %20 oranında ve reaksiyon süresi 3 saatte sabit tutulmuştur. Tüm numunelerin fotokatalitik oksidasyondan sonra kuruma değerleri nem tayin cihazı ile ölçülmüştür. Ölçülen değerlerin zamana bağlı değişimleri Çizelge 3.4.'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. % Kuru madde oranları ve Zamanla Ağırlığın Yüzdesel olarak Değişimi

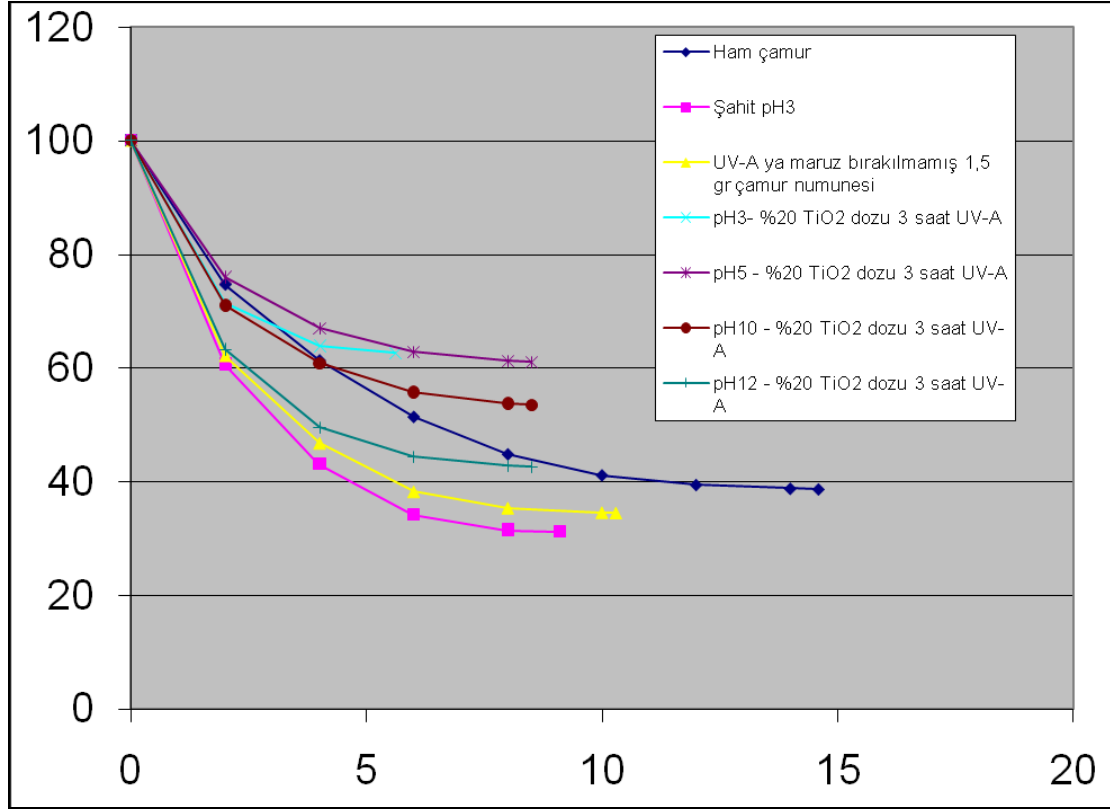
Süre (dk)	Ham Çamur	Şahit pH3	Şahit pH5	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄
0	100	100	100,00	100	100	100,00	100
2	74,68	60,62	62,13	71,38	75,95	71,03	63,26
4	61,35	43,15	46,71	63,95	66,95	60,88	49,53
5,6	-	-	-	62,71	-	-	-
6	51,42	34,15	38,19	-	62,82	55,80	44,38
6,1	-	-	-	-	-	-	-
6,6	-	-	-	-	-	-	-
8	44,84	31,46	35,32	-	61,23	53,80	42,80
8,5	-	-	-	-	61,04	53,58	42,64
9,1	-	31,23	-	-	-	-	-
9,6	-	-	-	-	-	-	-
10	41,14	-	34,52	-	-	-	-
10,3	-	-	34,45	-	-	-	-
12	39,44	-	-	-	-	-	-
13,5	-	-	-	-	-	-	-
14	38,77	-	-	-	-	-	-
14,6	38,67	-	-	-	-	-	-

Çizelge 3.5.'den görülebileceği gibi şahit numunelerin ortalama kuru madde değerleri 34,7 iken fotokatalitik işleme tabi tutulmuş numunelerin (N₁, N₂, N₃, N₄) ortalama kuru madde değeri 55'tir. Başka bir deyişle kuru madde oranı % 60 oranında artmıştır. pH 12'de yapılan çalışmada kuru madde muhtevasında önemli bir değişme olmadığı görülmektedir. Bunun en temel nedenlerinden bir tanesi yüksek pH değerlerinde hidroksil radikali oluşumunun baskılanması ve dolayısı ile oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmemesidir.

Çizelge 3.5. Numunelerin ayrıntılı açıklaması

Ham Çamur	UV A ya maruz bırakılmamış 1,5 gr çamur numunesi
Şahit pH 3	UV A ya maruz bırakılmamış 1,5 gr çamur numunesi
Şahit pH 5	UV A ya maruz bırakılmamış 1,5 gr çamur numunesi
N ₁	pH3- %20 TiO ₂ dozu 3 saat UV A
N ₂	pH5 - %20 TiO ₂ dozu 3 saat UV A
N ₃	pH10 - %20 TiO ₂ dozu 3 saat UV A
N ₄	pH12 - %20 TiO ₂ dozu 3 saat UV A

Numunelerin kuruma hızları Şekil 3.12.' de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere fotokatalitik olarak artırılmış numunelerin kuru madde muhtevası artarken kuruma süreleride kısalmıştır.



Şekil 3.12. Numunelerin 3 saat UV A sonrası zamana bağlı kuruma hızları

Çamur numunelerinin kuruma özellikleri belirlendikten sonra organik madde içeriğinde oluşan değişimler de deneysel çalışmalarla ayrıntılı bir şekilde irdelenmiştir. Deney sonuçları ve kül fırınından çıkıştaki tartım sonuçları Çizelge 3.6' da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Numunelerin 3 saat UV A ve kül fırını sonrası tartım değerleri

UÇUCU ORGANİK MADDE			
Numune	Dara	Dara + Numune	Kalan Kısım 550°C'den Sonra
pH3 - %20 TiO2 3 saat UV A	22,139	22,616	22,448
pH5 - %20 TiO2 3 saat UV A	20,442	20,969	20,789

TiO₂ dozlaması yapılan numunelerde organik madde giderim verimi hesaplamasında eklenen TiO₂ miktarı dikkate alınmıştır. Elde edilen verilere Çizelge 3.7. ' de özetlenmiştir.

Çizelge 3.7. Organik madde giderim verimleri

Numune	OM %	OMG %
Şahit Ph3	-	-
Şahit Ph5	-	-
pH3 - %20 TiO ₂ 3 saat UV A	35	44
pH5 - %20 TiO ₂ 3 saat UV A	34	46
pH10 - %20 TiO ₂ 3 saat UV A	-	-
pH12 - %20 TiO ₂ 3 saat UV A	-	-

Değerlerden de görüleceği üzere fotokatalitik arıtma işlemleri neticesinde önemli miktarda OMG sağlanmıştır. Bu şekilde çamur tehlikeli atık niteliğini (TOK parametresi bakımından) kaybetmiştir. Çalışmalar göstermiştir ki nötral pH değerlerinde (asit yada baz eklenmeden) elde edilen OMG ler ile asidik koşullarda elde edilen OMG ler arasında önemli bir fark görülmemiştir. Özetle fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları için pH ayarlaması gerekli değildir.

Çizelge 3.8. Numunelerin ayrıntılı açıklaması

1. numune	Şahit pH 3
2.numune	Şahit pH5
3.numune	pH3 - %20 TiO ₂ 3 saat UV A
4.numune	pH5 - %20 TiO ₂ 3 saat UV A
5.numune	pH10 - %20 TiO ₂ 3 saat UV A
6.numune	pH12 - %20 TiO ₂ 3 saat UV A

3.2.2. UV B Bölgesinde pH etkinliği

Çamur numunelerinin pH değerleri sırası ile 3, 5, 10 ve 12 olarak ayarlanmıştır. Fotokatalizör içeriği %20 oranında ve reaksiyon süresi 3 saatte sabit tutulmuştur. Tüm numunelerin fotokatalitik oksidasyondan sonra kuruma değerleri nem tayin cihazı ile ölçölmüştür. Ölçölen değerlerin zamana bağlı değişimleri Çizelge 3.9.' da verilmiştir.

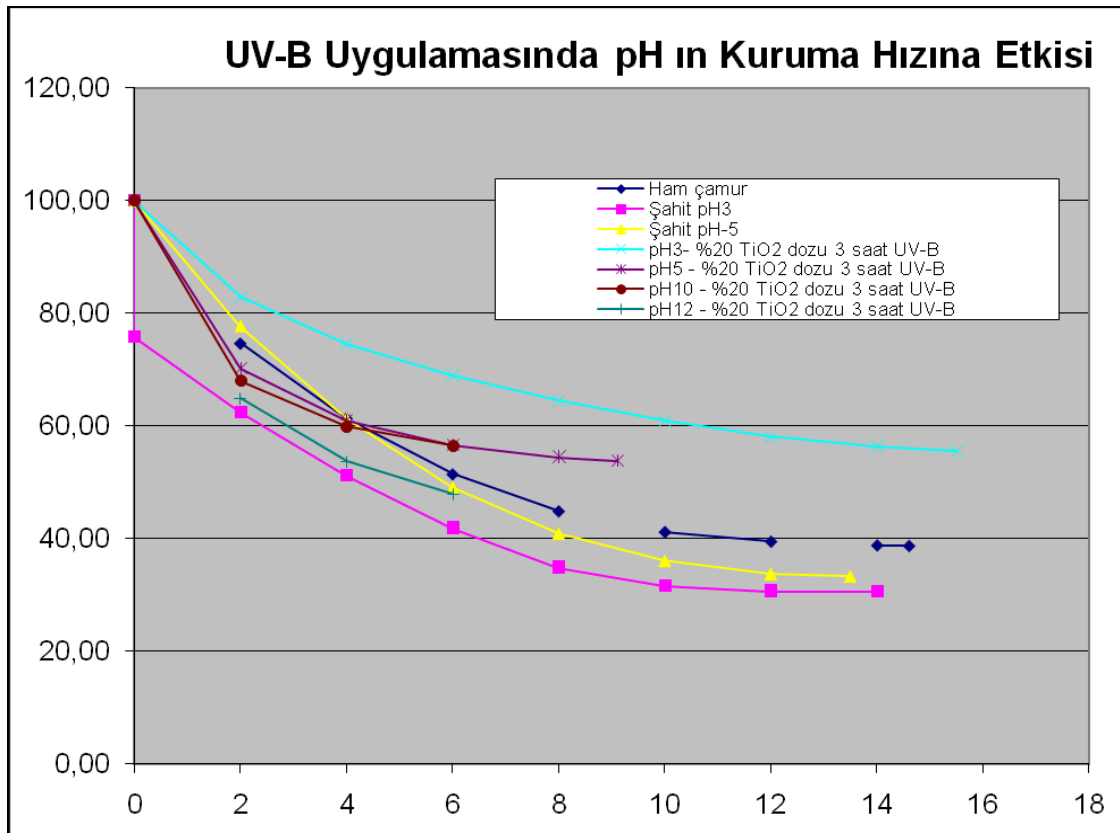
Çizelge 3.9. % Kuru madde oranları ve Zamanla Ağırlığın Yüzdesel olarak Değişimi

Süre (dk)	Ham çamur	şahit pH3	şahit pH5	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄
0	100	100	100	100	100	100	100
2	74,68	75,83	77,77	82,91	70,26	68,04	64,89
4	61,35	62,45	61,30	74,59	60,95	59,91	53,69
6	51,42	51,26	49,16	68,96	56,65	56,53	47,86
8	44,84	41,88	40,95	64,48	54,49	55,06	45,13
8,5	-	-	-	-	-	55	-
9,1	-	-	-	-	53,83	-	-
9,6	-	-	-	-	-	-	44,44
10	41,14	34,93	36,12	60,90	-	-	-
12	39,44	31,64	33,79	58,14	-	-	-
13,5	-	-	33,36	-	-	-	-
14	38,77	30,69	-	56,36	-	-	-
14,6	38,67	-	-	-	-	-	-
15,5	-	-	-	55,54	-	-	-
16	-	30,64	-	-	-	-	-

Çizelge 3.9.' dan da görölebileceği gibi şahit numenelerin ortalama kuru madde değerleri 34,2 iken fotokatalitik işleme tabi tutulmuş numunelerin (N₁, N₂, N₃, N₄) ortalama kuru madde değeri 52,2'dir. Başka bir değişle kuru madde oranı % 52 oranında artmıştır. pH 12'de yapılan çalışmada kuru madde muhtevasında önemli bir değişme olmadığı görölmektedir. Bunun en temel nedenlerinden bir tanesi yüksek pH değerlerinde hidroksil radikali oluşumunun baskılanması ve dolayısı ile oksidasyon reaksiyonlarının gerçekteşmemesidir.

Çizelge 3.10. Numunelerin ayrıntılı açıklaması

Ham çamur	UV B ya maruz bırakılmamış 1,5 gr çamur numunesi
Şahit pH 3	UV B ya maruz bırakılmamış 1,5 gr çamur numunesi
Şahit pH 5	UV B ya maruz bırakılmamış 1,5 gr çamur numunesi
N₁	pH 3- %20 TiO ₂ dozu 3 saat UV B
N₂	pH 5 - %20 TiO ₂ dozu 3 saat UV B
N₃	pH 10 - %20 TiO ₂ dozu 3 saat UV B
N₄	pH 12 - %20 TiO ₂ dozu 3 saat UV B



Şekil 3.13. Numunelerin 3 saat UV B sonrası zamana bağlı kuruma hızları

UV B'den çıkarıp kuru madde baktığımız numuneleri organik madde giderim verimleri ile alakalı sonuç almak için kül fırını (550 °C) aşamasına geçildi. Bu aşamada numunelerin sıra ile hassas terazide tartım işlemleri gerçekleştirildi. Bu tartım ilk olarak krozeler, sonra ise numune ile krozenin tartımı olarak gerçekleştirilmiştir. Tartım sonuçları ve kül fırınından çıkıştaki tartım sonuçları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.11. Numunelerin 3 saat UV B ve kül fırını sonrası tartım değerleri

UÇUCU ORGANİK MADDE			
Numune	Dara	Dara + Numune	Kalan Kısım 550 C'den sonra
Şahit pH3	22,226	22,685	22,457
Şahit pH5	21,107	21,651	21,379
pH3 - %20 TiO2 3 saat UV B	22,138	22,678	22,454
pH5 - %20 TiO2 3 saat UV B	20,441	20,931	20,731

TiO2 kalan kısımda olacağından, kütleli olarak organik madde giderim verimi hesaplaması üzerine etkisini minimize etmek için kalan kısımdan dozlanan TiO2 ağırlığı çıkarılmıştır.

Çizelge 3.12. Organik madde giderim verimleri

Numune	OM	OMG %
Şahit Ph3	50	21
Şahit Ph5	41	34
pH3 - %20 TiO2 3 saat UV B	41	35
pH5 - %20 TiO2 3 saat UV B	41	35
pH10 - %20 TiO2 3 saat UV B	-	-

Organik madde giderim grafikleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.13. Numunelerin ayrıntılı açıklaması

1 numune	Şahit pH 3
2.numune	Şahit pH5
3.numune	pH3 - %20 TiO2 3 saat UV B
4.numune	pH5 - %20 TiO2 3 saat UV B
5.numune	pH10 - %20 TiO23 saat UV B
6.numune	pH12 - %20 TiO2 3 saat UV B

3.2.3. UV C Bölgesinde pH etkinliği

Bu çalışmada da diğer UV A ve UV B de olduğu gibi pH3, pH5, pH10, pH12 ve %20 TiO₂ içeren amurun UV C’de 3 saat maruz bırakılmıştır. Daha sonra bulunan kuru madde ve organik madde verimlerine bakılmıştır.

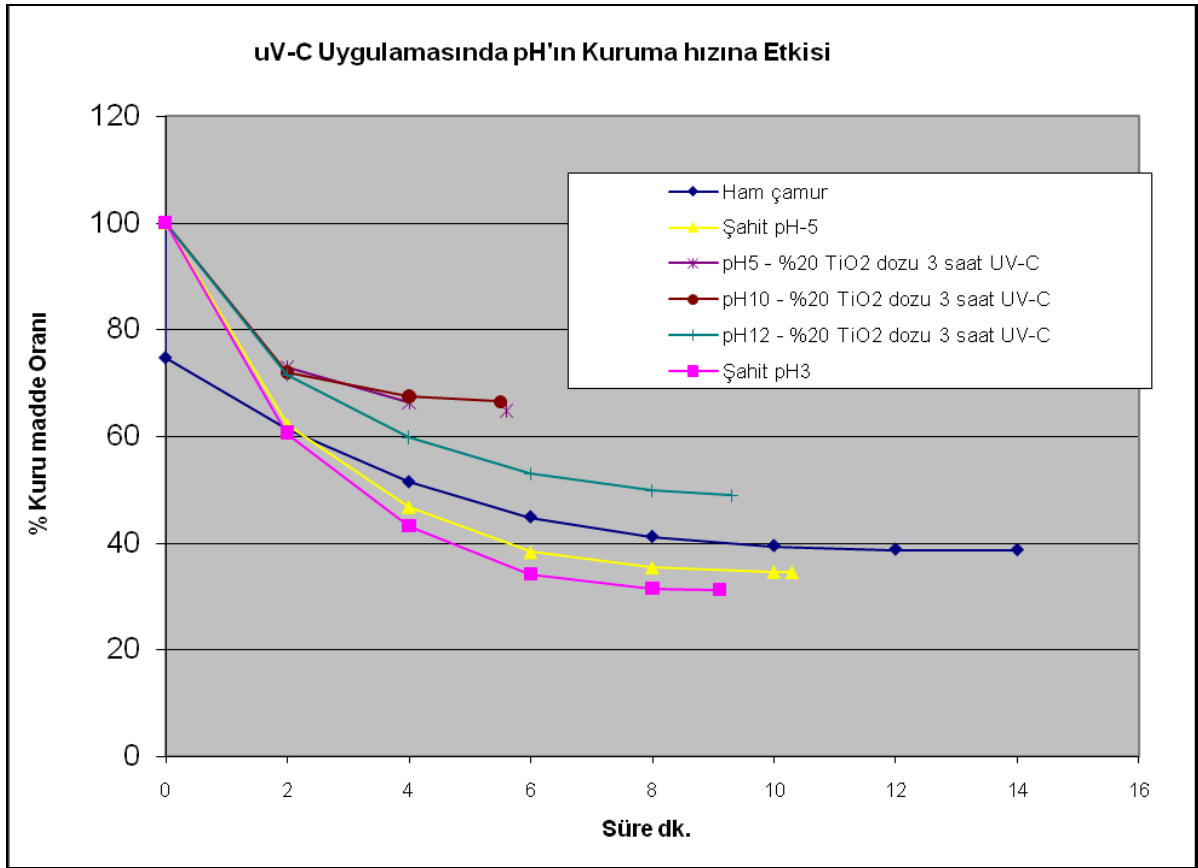
Hazırlanan numuneler UV C’den çıkarıldıktan sonra sıra ile kuru maddelerine bakılmıştır. ölülen değerlerin zamana bağlı değişimleri izelge 3.14’ te verilmiştir.

Çizelge 3.14. % Kuru madde oranları ve Zamanla Ağırlığın Yüzdesel olarak Değişimi

Süre (dk)	Ham amur	şahit pH3	şahit pH5	1.numune	2.numune	3.numune	4.numune
0	100	100	100,00	100	100	100,00	100
2	74,68	60,62	62,13	72,98	72,92	71,96	71,53
4	61,35	43,15	46,71	65,86	66,25	67,47	59,86
5,5	-	-	-	-	-	66,53	-
5,6	-	-	-	-	64,80	-	-
5,8	-	-	-	64,18	-	-	-
6	51,42	34,15	38,19	-	-	-	53,00
6,1	-	-	-	-	-	-	-
6,6	-	-	-	-	-	-	-
8	44,84	31,46	35,32	-	-	-	49,84
9,1	-	31,23	-	-	-	-	-
9,3	-	-	-	-	-	-	49,01
9,6	-	-	-	-	-	-	-
10	41,14	-	34,52	-	-	-	-
10,3	-	-	34,45	-	-	-	-
12	39,44	-	-	-	-	-	-
14	38,77	-	-	-	-	-	-
14,6	38,67	-	-	-	-	-	-

Çizelge 3.15. Numunelerin ayrıntılı açıklaması

Ham çamur	UV A ya maruz bırakılmamış 1,5 gr çamur numunesi
Şahit pH-3	UV A ya maruz bırakılmamış 1,5 gr çamur numunesi
Şahit pH-5	UV A ya maruz bırakılmamış 1,5 gr çamur numunesi
1.numune	pH3 - %20 TiO ₂ dozu 3 saat UV C
2.numune	pH5 - %20 TiO ₂ dozu 3 saat UV C
3.numune	pH10 - %20 TiO ₂ dozu 3 saat UV C
4.numune	pH12 - %20 TiO ₂ dozu 3 saat UV C



Şekil 3.14. Numunelerin 3 saat UV C sonrası zamana bağlı kuruma hızları

UV C'den çıkarıp kuru madde baktığımız numuneleri organik madde giderim verimleri ile alakalı sonuç almak için kül fırını (550 °C) aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada numunelerin sıra ile hassas terazide tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu tartım ilk olarak krozeler, sonra ise numune ile krozenin tartımı olarak gerçekleştirilmiştir. Tartım sonuçları ve kül fırınından çıkıştaki tartım sonuçları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.16. Numunelerin 3saat UV C ve kül fırını sonrası tartım değerleri

UÇUCU ORGANİK MADDE			
Numune	Dara	Dara+Numune	Kalan Kısım 550 °C'den sonra
Şahit pH3	21,109	21,602	-
Şahit pH5	22,228	22,728	-
pH3 - %20 TiO ₂ 3 saat UV C	22,226	22,665	22,509
pH5 - %20 TiO ₂ 3 saat UV C	21,108	21,634	21,447
pH10 - %20 TiO ₂ 3 saat UV C	22,139	22,680	22,490
pH12 - %20 TiO ₂ 3 saat UV C	20,442	20,877	20,726

TiO₂ kalan kısımda olacağından, kütleli olarak organik madde giderim verimi hesaplaması üzerine etkisini minimize etmek için kalan kısımdan dozlanan TiO₂ ağırlığı çıkarılmıştır.

Elde edilen verilere göre organik madde giderim yüzdeleri aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.17. Organik madde giderim verimleri

Numune	OM %	OMG %
Şahit Ph3	42	-
Şahit Ph5	36	-
pH3 - %20 TiO ₂ 3 saat UV C	36	44
pH5 - %20 TiO ₂ 3 saat UV C	35	44
pH10 - %20 TiO ₂ 3 saat UV C	35	45

4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında mekanik susuzlaştırılmış arıtma çamurlarının foto-katalitik oksidasyon yöntemi ile bağlı su oranının dezentegrasyon yöntemleri ile azaltılarak enerji tasarrufu sağlanması, düşük sıcaklıklarda (≤ 45 °C) termal çamur stabilizasyonu (çamur organik madde içeriğinin azaltımı) ve eş zamanlı termal kurumanın mümkün olup olmadığı bilimsel olarak araştırılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar maddeler halinde özetlenmiştir.

Endüstriyel nitelikli arıtma çamurlarının yüksek metal ve toksik madde içeriği nedeni ile konvansiyonel biyolojik çamur stabilizasyon yöntemlerinin uygulanması teorik açıdan istenilen çamur stabilizasyon hedeflerine ulaşım açısından yeterli değildir. Yapılan çalışmalarda foto-katalitik oksidasyon yöntemi ile endüstriyel arıtma çamurlarının başarılı bir şekilde çamur içerisindeki bileşiklerden etkilenmeden stabilize edilebildiği görülmüştür.

Foto-katalitik reaksiyonlar neticesinde organik maddenin büyük bölümü CO₂ ve H₂O ya dönüştürülür. Ancak tamamlanmayan oksidasyon reaksiyonları sonucunda tehlikeli poli-araomatik hidrokarbonlar (PAH) ve klorlu organik bileşikler (PCB) oluşabilmektedir. Çalışma kapsamında bu bileşikler ölçülemediği. Bundan sonra yapılacak yüksek lisan çalışmalarında bu bileşiklerin varlığı veya foto-katalitik oksidasyonlar esnasında oluşumları incelenebilir.

Mevcut çamur bertaraf teknolojilerinde organik madde giderimi ve stabilizasyon ayrı süreçlerle sağlanabilmektedir. Mekanik susuzlaştırılmış arıtma çamurundaki organik madde miktarı azaltılırken (stabilizasyon) eş zamanlı olarak termal kurumanın da sağlanabileceği görülmüştür

Susuzlaştırılmış arıtma çamurlarının dezentegre edilerek kuruma hızının artırılması ve buharlaştırılarak uzaklaştırılacak su miktarının azaltılması sonucunda, termal susuzlaştırma tesislerinin ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin azaltılabileceği görülmüştür.

Mevcut teknoloji ile oldukça yüksek sıcaklıklarda (100 °C - 1200 °C) ulaşılabilen kuruma ve organik madde giderim hedeflerine çok daha düşük sıcaklıklarda (≤ 45 °C) ulaşılması işletme maliyetlerinde azalmanın yansıması, yakma neticesinde oluşan kanserojenik gazların oluşumunun engellenmesi de söz konusu yöntem ile mümkün olabilecektir Sürdürülebilir bir

çamur bertaraf modelinin oluşturulması. Yukarıda anlatılan çalışma bulgularının yanı sıra bu konuda literatürde çok az çalışma bulunduğu da belirlenmiştir. Bu nedenle arıtma çamurlarının foto-katalitik bertarafı üzerine yapılan bilimsel çalışma sayısı artırılarak yöntemin etkinliği daha pek çok farklı koşul için deneysel olarak irdelenmelidir. Yöntemin direk saha uygulamaları ile desteklenmesi de önem arz etmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu alıőma 111Y209 Nolu 1001 Kodlu Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında da TÜBİTAK tarafından desteklenmiőtir. Bu bağlamda projeye vermiő olduğu destekten dolayı TÜBİTAK' a teőekkürlerimizi sunarız.

5.KAYNAKLAR

- Aksu, T, (2008). Isparta Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisinde Oluşan Çamurun Bertaraf Stratejilerinin Araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- APHA, AWWA, WEF; (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18. Baskı.
- Araña J., Herrera Melián J.A., Doña Rodríguez J.M., González Díaz O., Viera Avcı, N., Smet, P., F., Poelman, H., Van de Velde, Poelman, J., (2009). Sol-Gel Sci. Technol. 52 424.
- Balkaya N. Ve Arslan A. (2004). “Sulu Çözeltilerdeki Pestisitlerin Güneş Işığı Etkisiyle Bozunumu”, Ekoloji Dergisi, 14, 53:18-24.
- Behnajady, M. A., Eskandarloo, H; Modirshahla, N; Shokri, N; (2011). Investigation of the effect of sol–gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles, Desalination 278: 10–17.
- Biyu, S. ve Xiaofei, C., (2009). Effect of *Aeolosoma hemprichi* on excess activated sludge reduction, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 300-304.
- Bougrier, C., Albasi, C. ve Delgenés, J.P., (2005). Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment, *Chemical Engineering Journal*, 106, 163-169.
- Bougrier, C., Albasi, C., Delgenés, J.P. ve Carrère, H., (2006). Effect of ultrasonic, biodegradability, *Chemical Engineering and Processing*, 45, 711- 718.
- Cheesman C. R. and Knight J. (1998). “New Stabilization/ Solidification Technologies for the Prevention of Underground Water Contamination from Industrial Wastes”, EU Report Under The AVICENNE Programme, London.
- Chen, S., F., Liu, Y., Z., (2007). Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere*, 67(5): 1010–1017.
- Chrysicopoulou, P., Davazoglou, D., Chr. Trapalis, G. Kordas, *Thin Solid Films* (1998). 323 188.
- Chu, C.P., Chang, B.V., Liao, G.S., Jean, D.S. ve Lee, D.J., (2001). Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge, *Water Research*, 35, 4, 1038-1046.
- Conner J.R. (1990). “Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes”, Van Nostrand Reinhold, Newyork, ISBN 0-442-20511-2, 682 p.
- Devipriya S. ve Yesodharan S. “Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water” *Solar energy materials and solar cells* 86/3: 309-348.

- Dewil, R., Baeyen, J., Neyens, E., (2005). Fenton peroxidation improves the drying performance of waste activated sludge, *Journal of Hazardous Materials*, B117, 161-170.
- Fernandez, A., Lassaletta, G., Jimenez, V.M., Justo, A., Gonzalez-Eliphe, A.R., Herrmann, J.M., Tahiri, H., Ait-Ichou, Y., *Appl. Catal. B*, (1995). 7 49-63.
- Fijushima, A., Rao, T., N., Tryk, D., A., (2000). Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1e21.
- Filibeli, A., (1998). Arıtma çamurlarının işlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları No:225, ISBN 975-441-117-4.
- Filibeli; (1996). Arıtma Çamurlarının İşlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 255.
- Gonze, E., Fourel, L., Gonthier, Y.; Boldo, P.; Bernis, A., (1999). Wastewater pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity, *Chemical Engineering journal*, 73, 93-100.
- Gonze, E., Pilot, S., Valette, E., Gonthier, Y. Ve Bernis, A., (2003). Ultrasonic treatment of an aerobic activated sludge in a batch reactor, *Chemical Engineering and Processing*, 42, 965-975.
- Hu, C., Yu, J., Hao, Z., Wong, P., (2003). Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46: 35–47.
- Iijima, K., Goto, M., Enomoto, S., Kunugita, H., Ema, K., Tsukamoto, M., Ichikawa, N., Sakama, H; Lumin, J; , (2008). 128 911.
- Lagrega M. D., Buchingam P.L., Evans J. C. And The Environmental Resources Group (1994). *Hazardous Waste Management*, Mc Graw Hill Inc., 1103 p.
- Lea, J., Adesina, A., (1998). The photo-oxidation of sodium dodecyl sulfate in aerated aqueous TiO₂ suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 118: 111–122.
- Legrand-Buscema, C., Malibert, C., Bach, S., (2002). *Thin Solid Films* 418 79.
- Lens, P., Pol, L. H., Wilderer, P. and Asano, T. (2002). *Water Recycling and Resource Recovery in Industry*, IWA Publishing, London, UK.
- Mathews, N., R., Morales, E., R., Corte's-Jacome, M., R., Toledo Antonio, J,A; (2009). *Sol. Energy* 83 1499.
- Mathews, R.W., (1987). Solar-Electric Water Purification Using Photocatalytic Oxidation with Titanium Oxide as a Stationary Phase, *Solar Energy* 38, 405-413.

- Mehos MS, Turchi CS (1993). Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater. *Environ. Prog.* 12:194-199.
- Metcalf&Eddy (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill, Inc., New York.
- Mikula, M., Blecha, J., Ceppan, M., (1992). Photoelectrochemical properties of anodic TiO₂ layers prepared by various current densities, *Electrochem. Soc.* 139 3470-3474.
- Muller, J.A., Winter, A. ve Strükmann, G., (2004). Investigation and assessment of sludge pretreatment processes, *Water Science and Technology*, 49, 10, 97-104.
- Nickel, K. ve Neis, U., (2007). Ultrasonic disintegration of biosolids for improved biodegradation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 450-455.
- Nickel, K., Tiehm, A., Neis, U., (Eds.) (1999). Ultrasound in environmental engineering, *TUHH Reports on Sanitary Engineering*, 25, 205-216.
- Pham, T.T.H., Brar, S.K., Tyagi, R.D. ve Surampalli R.Y., (2009). Ultrasonication of wastewater sludge-Consequences on biodegradability and flowability, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 891-898.
- Poulios, I., Aetopoulou, I., (1999). Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions. *Environmental Science and Technology*, 20: 479–487.
- Pozzo, R., L; Baltana's, M., A., Cassano, A., E., (1997). Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. *Catal Today*, 39:219 –231.
- Prof. Dr. İzzet Öztürk, (2010). Atık Sektörü Mevcut Durum Değerlendirmesi Raporu- Eylül .
- Qamar, M., Muneer, M., Bahnemann, D., (2006). Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management*, 80: 99–106.
- Riesz, P., Berdahl, D. ve Christman, L., (1985). Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions, *Environmental Health Perspectives*, 64, 233-252.
- Sankar, S., (2009). Gopchandran, K., G., *Cryst. Res. Technol.* 44 989.
- Schiavello, M., (1997). *Heterogenous photocatalysis*, Wiley, New York USA.
- Selcuk, H., Sene, J.J. ve Anderson, M.A. (2003). “Photoelectrocatalytic humic acid degradation kinetics and effect of ph, applied potential and inorganic anions,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 979-984.
- Selcuk, H., Sene, J.J., Bekbolet, M., Sarikaya, H.Z., ve Anderson, M.A. (2004a). “Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Performance of 1% Pt Doped TiO₂ for the Detoxification of Water,” *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 653–658.

- Selcuk, H., Sene, J.J., Sarikaya, H.Z., Bekbolet, M. ve Anderson, M.A. (2004b). "An Innovative Photocatalytic Technology in The Treatment of River Water Containing Humic Substances" *Water Science and Technology*, 49, 153 – 158.
- Selcuk, H., Sene, J.J., Zanoni, M.V.B., Sarikaya, H.Z. ve Anderson, M.A. (2004c). "Behavior of bromide in the photoelectrocatalytic (PEC) process and bromine generation using nanoporous TiO₂ thin-film electrodes," *Chemosphere*, 54, 9-974.
- Show, K.Y., Mao, T. ve Lee, D.J., (2007). Optimisation of sludge disruption by sonication, *Water Research*, 41, 4741-4747.
- Taşatar, B. , (1997). "Endüstriyel Nitelikli Arıtma Çamurlarının Bazı Toprak Özelliklerine Etkileri", Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Ankara.
- Tiehm, A., Nickel, K., Neis U., (1997). The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge, *Water Science and Technology*, 36, 11, 121–128.
- Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M. ve Neis, U., (2001). Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization, *Water Research*, 35, 8, 2003-2009.
- Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M., Neis U., (2001). Ultrasonic waste Activated Sludge Disintegration for Improving Anaerobic Stabilization, *J. Water Res.*, 35, 8 123 - 130.
- Tunçal T (a).,(2011). Termal Susuzlaştırma Proseslerinde Enerji Minimizasyonu: Susuzlaştırılmış Çamurların Alkaline Disentegrasyonu, Tekirdağ İli Arıtma Çamurlarının Değerlendirilmesi Çalışmayı, Çorlu Tekirdağ.
- Tunçal T (b)., (2011). Improving Thermal Dewatering Characteristics of Mechanically Dewatered Sludge: Response Surface Analysis of Combined Lime-Heat Treatment. *Water Environment Research*. 83(5), 405-410.
- Tunçal T; Jangam, S.V; Güneş, E (d). Abatement of organic pollutant concentrations in residual treatment sludges: A review of selected treatment technologies including drying, *Drying Technology*, DOI: 10.1080/07373937.2011.602307, (In pres).
- US EPA (1987). Design manual dewatering wastewater municipal wastewater sludges, Office of research and development, Washington DC 20460, EPA/625/1-87-014.
- USEPA (1989). Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes, EPA/625/6-89/022, Cincinnati, 7-12.
- Vranitzky, R., Lahnsteiner, J., (2005). Sewage sludge disintegration using ozone – A method of enhancing the anaerobic stabilization of sewage sludge, VA TECH.
- WABAH, R&D Process Engineering, Siemensstrasse 89, A-1211 Vienna, Austria.

- Wang, F., Wang, Y., Ji, M., (2005). Mechanisms and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration., *Journal of Hazardous Materials*, B123, 145–150.
- Wang, Q., Kuninobu, M., Kokimoto, K., Ogawa, H. I., Kato, Y., (1999). Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment, *Bioresource Technol.*, 68, 309 – 313.
- Weemaes, M. ve Verstraete, W., (2001). Other treatment techniques, *Sludge into Biosolids Processing, Disposal and Utilization*, Spinosa, L. ve Vesilind, P.A., eds, London, IWA Publishing: 364-383.
- Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F., Huysmans, A., Verstraete, W., (2000). Ozonation of sewage sludge prior to anaerobic digestion, *Water Science and Technology*, 42, 9, 175–178.
- Xie, B., Liu, H. ve Yan, Y., (2009). Improvement of the activity of anaerobic sludge by low-intensity ultrasound, *Journal of Environmental Management*, 90, 260-264.
- Zainal, Z., Lee, C., Hussein, M., Z., Kassim, A., Yusof, N., A., (2005). Effect of supporting electrolytes in electrochemically-assisted photodegradation of an azo dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172: 316–321.
- Zawieja, I., Wolny, L. ve Wolski, P., (2008). Influence of excessive sludge conditioning on the efficiency of anaerobic stabilization process and biogas generation, *Desalination*, 222, 374-381.
- Zeltner, W.A., Hill, C.H., Anderson, M.A., (1993). *Chemtech* 21-28.
- Zhang, P., Zhang, G., Wang, W., (2006). Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation, *BioresourceTechnology*, In Press, Corrected Prof.
- (<http://www.bhrgroup.co.uk>).
- (www.lenntech.com).
- (www.dsi.gov.tr).
- (www.belgeler.com).
- (www.dsi.gov.tr).

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Çanakkale’de doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Çanakkale’de tamamladıktan sonra 2006-2010 eğitim-öğretim yılında Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Lisans eğitimine başladı. 2010 yılında Çevre Mühendisliği bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Lisans eğitimini tamamladıktan sonra iş hayatına katılmış ve şuan Embil İlaç Sanayi’ de görevine devam etmektedir.