

**MEKANİK SUSUZLAŞTIRILMIŞ ARITMA
ÇAMURLARININ KURUMA POTANSİYELLERİNİN
VE STABİLİZASYONUNUN
FENTON-FOTOFENTON YÖNTEMİ İLE
İYİLEŞTİRİLMESİ**

Nurten UÇAR

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ**

2014

T.C.

**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MEKANİK SUSUZLAŞTIRILMIŞ ARITMA ÇAMURLARININ
KURUMA POTANSİYELLERİNİN VE STABİLİZASYONUNUN
FENTON-FOTOFENTON YÖNTEMİ İLE İYİLEŞTİRİLMESİ**

Nurten UÇAR

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. ELÇİN GÜNEŞ

TEKİRDAĞ-2014

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ danışmanlığında Nurten UÇAR tarafından hazırlanan “Mekanik Susuzlaştırılmış Arıtma Çamurlarının Kuruma Potansiyellerinin ve Stabilizasyonunun Fenton-FotoFenton Yöntemi İle İyileştirilmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Tolga TUNÇAL

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Aylin YILDIZ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MEKANİK SUSUZLAŞTIRILMIŞ ARITMA ÇAMURLARININ KURUMA POTANSİYELLERİNİN VE STABİLİZASYONUNUN FENTON-FOTOFENTON YÖNTEMİ İLE İYİLEŞTİRİLMESİ

Nurten UÇAR

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ

Arıtma çamurları son yıllarda Türkiye’de ve dünyada önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Arıtma çamurlarının kaynağı evsel ve endüstriyel atıksulardır. Bu suların arıtımı sırasında oluşan çamur miktarı çevre standartları arttıkça artmaktadır. Son yıllarda arıtma çamurunu uzaklaştırma yöntemi yerine yeniden kullanım çalışmaları üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmanın amacı, arıtma çamurlarının stabilizasyonunun ve dezentegrasyonunun sağlanarak çevreye daha az zarar verecek hale getirilmesinin sağlanmasıdır.

İleri oksidasyon yöntemleri, çamur içindeki organik maddeleri oksitleyerek, bozunma eğilimi daha az bir bileşen haline getirir. İleri oksidasyon yöntemlerinden en çok kullanılan proseslerden biri de Fenton prosesidir. Fenton prosesinin UV ışık ile kombine edildiği Foto-Fenton prosesi de kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesinden (ÇOSB), gıda ve tekstil endüstrisinden alınan arıtma çamurları kullanılmıştır. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 miktarı, pH, reaksiyon süresi, çamurda bulunan su içeriği gibi parametreler değiştirilerek en yüksek UKM ve KOİ giderimi elde edilmeye çalışılmıştır. Bunun yanında çamur kuruma hızı da stabilize çamur elde etmede etken olduğu için, bu parametre de dikkate alınmıştır. En yüksek UKM ve KOİ gideriminin sağlandığı Fenton reaksiyonu koşulları gıda endüstrisi çamuru için 0,791 g H_2O_2 -4,188 mg Fe^{+2} /g çamur, 3 mL distile su ilavesi ve 6 saat reaksiyon süresiyle sağlanmıştır. ÇOSB çamuru için, 0,989 g H_2O_2 -4,188 mg Fe^{+2} /g çamur, pH 3, 3 mL su ilavesi, 6 saat reaksiyon süresi ve 30°C sıcaklık değerinde sağlanmıştır. Tekstil endüstrisi çamuru için, 6,026 mg Fe^{+2} -1,384 g of H_2O_2 /g çamur, pH 3, 2 mL distile su ilavesiyle sağlanmıştır. UV ışığın etkisini gözlemlemek için UVA, UVB, UVC ışıkla Fenton reaksiyonu uygulanmıştır. Foto-Fenton reaksiyonu Fenton reaksiyonuna göre daha etkili bir uygulamadır. Foto-Fenton işleminde UKM, KOİ gidermede en etkili UVC ışık bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Arıtma çamuru, Fenton, Foto-Fenton, Dezentegrasyon

2014, 104 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

THE POTENTIAL OF DRYING AND STABILIZATION OF THE MECHANICALLY DEWATERED SLUDGE IMPROVEMENT BY THE METHOD OF FENTON-PHOTOFENTON

Nurten UÇAR

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

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Elçin GÜNEŞ

Sewage sludge has become an important environmental issue in recent years for Turkey and the world. The sources of sewage sludge are domestic and industrial wastewaters treatment plants. The amount of sludge formed during the treatment of wastewater increases with increasing severity of environmental standards. In recent years, the efforts has focused on reuse of sludges instead of disposal. The purpose of this study is stabilisation and disintegration of the wastewater treatment sludges to ensure that gives less damage to environment.

Advanced oxidation processes provide to oxidize organic matter in sludge and the components in the sludge becomes less degradable. Fenton and photo-Fenton processes are the most widely used processes in advanced oxidation methods. In photo-Fenton process, Fenton process is combined with UV light.

In this study the sludges of Cerkezköy Organized Industrial Zone (COSB), food industry and textile industry were used. In the study we changed the concentration of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 , pH, reaction time and water content to obtain the highest volatile solids (VS) and chemical oxygen demand (COD) removal rates. Additionally, we examined the sludge drying rates as a factor of obtaining the stabilized sludge. The highest VS and COD removal rates resulting in Fenton reaction conditions for food sludge were 0,791 g H_2O_2 -4,188 mg Fe^{+2} /g sludge, 3 mL distilled water and 6 hours reaction time. For COSB sludge, 0,989 g H_2O_2 -4,188 mg Fe^{+2} /g sludge, pH 3, 3mL of water, 6 hours reaction time and 30°C temperature were provided. For textile industry sludge, 6,026 mg Fe^{+2} -1,384 g of H_2O_2 /g sludge, pH 3 by the addition of 2 mL distilled water were provided. To observe the effect of UV light UVA, UVB, UVC light was applied with Fenton reactions. Photo-Fenton reaction by the Fenton reaction was more effective application. UVC light was found the most effective for VS and COD removal rates in photo-Fenton process.

Keywords: Sewage sludge, Fenton, Photo-Fenton, Disintegration

2014, 104 pages

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	2
2.1 Arıtma Çamuru	2
2.1.1 Arıtma çamuru nedir.....	2
2.1.2 Arıtma çamuru kaynakları.....	3
2.1.2.1 Birincil arıtma çamuru.....	4
2.1.2.2 İkincil arıtma çamuru.....	5
2.1.2.3 İleri arıtma çamuru	5
2.2 Arıtma Çamuru İçeriği	5
2.2.1 Katı madde içeriği	5
2.2.2 Organik madde içeriği	6
2.2.3 Azot ve fosfor içeriği.....	7
2.2.4 Kalsiyum içeriği	7
2.2.5 Ağır metal içeriği.....	8
2.2.6 Organik kirleticiler	9
2.2.7 Patojenler	10
2.2.8 Çamurun ısııl değeri	11
2.3 Atıksu Arıtımının Arıtma Çamuru Bileşimine Etkisi.....	11
2.4 Çamur Arıtım Prosesleri.....	12
2.4.1 Şartlandırma	13
2.4.2 Yoğunlaştırma	14
2.4.3 Susuzlaştırma.....	14
2.4.3.1 Mekanik olmayan susuzlaştırma yöntemleri	15
2.4.3.2 Mekanik susuzlaştırma yöntemleri.....	16
2.4.4 Stabilizasyon ve/veya dezenfeksiyon	18
2.4.4.1 Biyolojik prosesler.....	18
2.4.4.2 Kimyasal prosesler	22
2.4.4.3 Fiziksel prosesler	23
2.4.5 Kurutma	24
2.4.5.1 İndirek kurutucular	24
2.4.5.2 Direk kurutucular.....	25
2.5 İleri Oksidasyon Prosesleri.....	25
2.5.1 Fotokimyasal olmayan ileri oksidasyon prosesleri.....	27
2.5.1.1 Fenton prosesleri	27
2.5.1.2 Ozon–hidrojen peroksit prosesi	35
2.5.1.3 Yüksek pH'ta ozonlama (pH>11)	35
2.5.1.4 Elektro-Fenton yöntemi.....	36
2.5.1.5 Fenton benzeri proses	38

2.5.1.6 Islak hava oksidasyon prosesi.....	39
2.5.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri	39
2.5.2.1 Homojen proses	40
2.5.2.2 Heterojen ileri oksidasyon prosesleri	44
2.6 Dezentegrasyon Prosesi.....	47
2.6.1 Kimyasal dezentegrasyon	48
2.6.1.1 Ozon arıtımı.....	48
2.6.1.2 Bazik ortamda çamur dezentegrasyonu.....	48
2.6.1.3 Fenton prosesi.....	48
2.6.2 Mekanik dezentegrasyon	49
2.6.2.1 Karıştırıcı bilyeli değirmenler	49
2.6.2.2 Yüksek basınçlı homojenizasyon ünitesi.....	49
2.6.2.3 Ultrasonik homojenizasyon ünitesi	49
2.6.3 Termal dezentegrasyon.....	50
2.6.4 Biyolojik dezentegrasyon	50
2.6.4.1 Enzim kullanımı	50
2.7 Arıtma Çamuru Bertaraf Yöntemleri.....	50
2.7.1 Arazide bertaraf yöntemleri.....	50
2.7.2 Yakma.....	51
2.7.3 Arıtma çamurlarının kurutulması	51
2.7.4 Arıtma çamurlarının havalı /havasız çürütülmesi.....	52
2.7.5 Kompostlaştırma.....	52
2.7.6 Denize yada okyanusa boşaltma.....	53
2.7.7 Solidifikasyon/stabilizasyon prosesi.....	53
2.8 Arıtma Çamuru İle İlgili Yasal Düzenlemeler	54
2.9 Literatür Özetleri	55
3.MATERYAL ve YÖNTEM	70
3.1 Çamur Kaynakları ve Özellikleri.....	70
3.2 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler	70
3.3 Deneysel Metot.....	71
3.4 Analiz Metodu	72
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	74
4.1 Gıda Endüstrisi Çamuru	74
4.1.1 Tek başına pH değişimi ve reaksiyon süresinin etkisi.....	74
4.1.2 Tek başına H ₂ O ₂ ilavesinin etkisi	76
4.1.3 Farklı Fe ²⁺ ve H ₂ O ₂ miktarlarının etkisi	77
4.1.4 Suyun etkisi	78
4.2 Organize Sanayi Bölgesi Çamuru.....	80
4.2.1 H ₂ O ₂ dozunun etkisi	80
4.2.2 FeSO ₄ 7H ₂ O dozunun etkisi	82
4.2.3 Reaksiyon süresinin etkisi	83
4.2.4 Sıcaklığın etkisi	84
4.2.5 pH değişiminin etkisi.....	85
4.3 Tekstil Çamuru	87
4.3.1 H ₂ O ₂ miktarının etkisi	87
4.3.2 Su miktarının etkisi.....	88
4.3.3 FeSO ₄ 7H ₂ O miktarının etkisi	90
4.3.4 pH değişiminin etkisi.....	91
4.3.5 Foto-Fenton reaksiyonu.....	92
5.SONUÇ ve ÖNERİLER	95

6.KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	104

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Arıtma çamurlarının genel özellikleri	6
Çizelge 2.2 : Çamurun organik içeriğinin karşılaştırılması	6
Çizelge 2.3 : Arıtma çamurlarındaki azot ve fosfor içeriğinin karşılaştırılması	7
Çizelge 2.4 : Arıtma çamurundaki ağır metal konsantrasyonları	8
Çizelge 2.5 : Tarımsal amaçlı kullanılacak arıtma çamurlarında maksimum ağır metal değeri	8
Çizelge 2.6 : Toprakta kullanılacak stabilize arıtma çamurundaki organik bileşiklerin konsantrasyonlarının ve dioksinlerin sınır değerleri	10
Çizelge 2.7 : Çeşitli çamurlara ait ısı değerleri	11
Çizelge 2.8 : Arıtma çamurunun bileşimine arıtma yöntemlerinin etkisi.....	12
Çizelge 2.9 : Çamur arıtımında farklı yöntemler.....	13
Çizelge 2.10 : Susuzlaştırma yöntemleri	17
Çizelge 2.11 : Anaerobik bozunmanın giriş ve performans parametreleri.....	19
Çizelge 2.12 : Suda bulunan bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri.....	26
Çizelge 2.13 : İleri oksidasyon prosesleri.....	27
Çizelge 2.14 : Fotokimyasal spektral sınırlar	40
Çizelge 2.15 : AB’de kullanılan ve deşarj edilen çamur miktarı.....	54
Çizelge 2.16 : Bertaraf yöntemlerine göre endüstriyel arıtma çamuru miktarları.....	55
Çizelge 2.17 : Yoğunlaştırılmış ve demirce zengin arıtma çamurunun özellikleri	62
Çizelge 4.1 : Gıda çamuru karakterizasyonu	74
Çizelge 4.2 : pH değişimi ve reaksiyon süresine bağlı olarak UKM giderimi.....	75
Çizelge 4.3 : H ₂ O ₂ ilavesinin zamana bağlı olarak UKM giderimi.....	76
Çizelge 4.4 : Farklı oranlarda H ₂ O ₂ ve FeSO ₄ 7H ₂ O’ın UKM ve KOİ giderimine etkisi.....	77
Çizelge 4.5 : UKM ve KOİ gideriminde çamurun su içeriğinin etkisi.....	79
Çizelge 4.6 : Çerkezköy Organize Sanayi bölgesi çamurunun karakterizasyonu	80
Çizelge 4.7 : H ₂ O ₂ ilavesinin UKM ve KOİ giderimine etkisi.....	81
Çizelge 4.8 : FeSO ₄ 7H ₂ O miktarının UKM ve KOİ giderimine etkisi	82
Çizelge 4.9 : Reaksiyon süresinin UKM ve KOİ giderimine etkisi	84
Çizelge 4.10 : Sıcaklık değişiminin Fenton prosesinde UKM ve KOİ giderimine etkisi	85
Çizelge 4.11 : pH’ın UKM ve KOİ giderimine etkisi	86
Çizelge 4.12 : Tekstil çamuru karakterizasyonu	87
Çizelge 4.13 : H ₂ O ₂ ilavesinin UKM ve KOİ giderim verimine etkisi	88
Çizelge 4.14 : Farklı hacimlerde su ilavesinin UKM ve KOİ giderimine etkisi	89
Çizelge 4.15 : FeSO ₄ 7H ₂ O miktarının çamurdan UKM ve KOİ giderim verimine etkisi	90
Çizelge 4.16 : pH değişiminin UKM ve KOİ giderim verimine etkisi.....	91
Çizelge 4.17 : Foto-Fenton reaksiyonunda ışık türünün UKM ve KOİ giderimine etkisi	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Değişik özellikte arıtma çamurları	2
Şekil 2.2 : Atıksu arıtımı ve çamur oluşumu	4
Şekil 2.3 : Fenton reaksiyonunun tipik pH profili	30
Şekil 2.4 : Ozonlama düzeneği	36
Şekil 2.5 : Yarı iletken parçacıkta OH• oluşum mekanizması	46
Şekil 2.6 : Fenton reaksiyonunun laboratuvarında çalışma düzeneği	65
Şekil 3.1 : Fenton yöntemi uygulanmış çamurların karışma anı	72
Şekil 3.2 : KOİ analizinde titrasyon numuneleri	73
Şekil 4.1 : pH değişimi ve temas süresinin UKM giderim verimine etkisi	75
Şekil 4.2 : pH değişimi ve temas süresinin çamur kuruma hızına etkisi	75
Şekil 4.3 : H ₂ O ₂ ilavesinin zamana bağlı UKM giderimi	76
Şekil 4.4 : Tek başına H ₂ O ₂ kullanılarak çamur kuruma hızının değişimi	77
Şekil 4.5 : H ₂ O ₂ ve Fe ⁺² oranlarındaki farkın UKM ve KOİ giderimine etkisi	78
Şekil 4.6 : H ₂ O ₂ ve Fe ⁺² oranlarındaki farkın çamur kuruma hızına etkisi	78
Şekil 4.7 : Fenton reaksiyonlarında çamurun su içeriğinin UKM ve KOİ giderimine etkisi ...	79
Şekil 4.8 : Fenton reaksiyonlarında çamurun su içeriğinin kuruma hızına etkisi	79
Şekil 4.9 : H ₂ O ₂ miktarındaki değişimin UKM ve KOİ giderimine etkisi	81
Şekil 4.10 : FeSO ₄ 7H ₂ O miktarının UKM ve KOİ giderimine etkisi	82
Şekil 4.11 : FeSO ₄ 7H ₂ O miktarının çamur kuruma hızına etkisi	83
Şekil 4.12 : Reaksiyon süresinin UKM ve KOİ giderim verimine etkisi	84
Şekil 4.13 : Sıcaklık değişiminin Fenton prosesinde UKM ve KOİ giderimine etkisi	85
Şekil 4.14 : pH'ın UKM ve KOİ giderimine etkisi	86
Şekil 4.15 : H ₂ O ₂ ilavesinin UKM ve KOİ giderim verimine etkisi	88
Şekil 4.16 : Farklı hacimlerde su ilavesinin UKM ve KOİ giderimine etkisi	89
Şekil 4.17 : Farklı hacimlerde su ilavesinin çamur kuruma hızına etkisi	89
Şekil 4.18 : FeSO ₄ 7H ₂ O miktarının çamurdan UKM ve KOİ giderim verimine etkisi	90
Şekil 4.19 : FeSO ₄ 7H ₂ O miktarlarının kuruma hızlarına etkisi	91
Şekil 4.20 : pH değişiminin UKM ve KOİ giderim verimine etkisi	92
Şekil 4.21 : Foto-Fenton reaksiyonunda ışık türünün UKM ve KOİ giderimine etkisi	93
Şekil 4.22 : Foto-Fenton reaksiyonunda ışık türünün çamur kuruma hızına etkisi	94
Şekil 4.23 : Foto-Fenton reaksiyonunun çamur renginde meydana getirdiği değişimler	94

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AB (EC)	: Avrupa Birliği (European Community)
AKM	: Askıda katı madde
AOX	: Adsorplanabilir halojenli organik maddeler
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
CST	: Kapiler emme süresi
ÇOSB	: Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesi
DEHP	: 2-etileksil ftalat
DS	: Kuru katı
$[\text{Fe}^{+2}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: Fenton reaktifinin başlangıç molar oranı
hV	: Kuantumun sahip olduğu enerji
İOP	: İleri oksidasyon prosesleri
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
kW h/t KM	: Kilowatt saat/ton katı madde
LAS	: Lineer alkil benzen sülfonatlar
L/S	: Sıvı/katı oranı
MGP	: Gaz üreten tesis
MLSS	: Çözelti karışımında askıda katılar
MLVSS	: Uçucu askıda katıların çözelti karışımı
m/s	: Hız birimi
NPE	: Nonilfenol ve nonil fenol etoksilatlar
ODS	: Organik kuru katı
OFMSW	: Belediye katı atıklarının organik kısmı
ONA	: O-nitroanilin
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PCB	: Poliklorlanmış bifeniller
PCDD	: Poliklordibenzodioxinler
PCDD/F	: Poliklordibenzodioxinler/furanlar
R•	: Organik radikaller
ss	: Sediment numuneleri
SSFP	: Yarı katı Fenton prosesi
TOC	: Toplam organik karbon
UKM	: Uçucu katı madde
VSS	: Uçucu askıda katı
WS	: Atıksu çamuru

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleriyle her daim yanımda olup beni yönlendiren, hiçbir zaman yardımını esirgemeyen ve çalışmalarımın her aşamasını büyük bir özveri ve titizlikle takip eden değerli hocam ve danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ'e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca, tezimin hazırlanması aşamasında teknik ve bilimsel açıdan yardımcı olan sayın Doç. Dr. Tolga TUNÇAL, Yrd. Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ, Prof. Dr. Ali Rıza DİNÇER ve Arş. Gör. Can Burak ÖZKAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda proje kapsamında görev aldığım TÜBİTAK'a maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Maddi ve manevi yardımlarını hiç eksik etmeyen, benim bu günlere gelmeme vesile olan aileme teşekkür ederim.

Mart, 2014

Nurten UÇAR
Kimyager

1.GİRİŞ

Atıksuların arıtılması sırasında, kendiliğinden çökebilen katı maddeler ile biyolojik ve kimyasal işlemler sonucunda çökebilir veya yüzebilir hale getirilen katı maddeler çökeltilecek veya yüzdürülerek atıksudan ayrılırlar. Böylece konsantre hale getirilmiş olarak ayrılan kirliliğin oluşturduğu arıtma çamurlarının da yeni çevre kirlenmelerine neden olmaması için tedbirler alınması gerekmektedir (Azman 2005).

Arıtma işlemi sonunda çıkan çamur genellikle sıvı veya katı formda olup kullanılan prosese ve işletmeye bağlı olarak %25-12 oranında katı içermektedir. Çıkan çamur hacimce büyük olup, işlenmesi ve bertarafı atıksu arıtma alanında oldukça karmaşık bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle biyolojik arıtma işleminden oluşan arıtma çamurlarının organik madde içeriği çok yüksek olduğu için bu tip çamurlar bozunma ve kokuşma eğilimindedir. Çamur probleminin karmaşık olmasının başlıca sebepleri; arıtılmış atıksu içinde önemli miktarlarda koku veren maddelerin olması; 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; akıcılığının yüksek olması sebebiyle sahada tutulamayıp diğer alanlara yayılması olarak özetlenebilir (Yıldız ve ark. 2009).

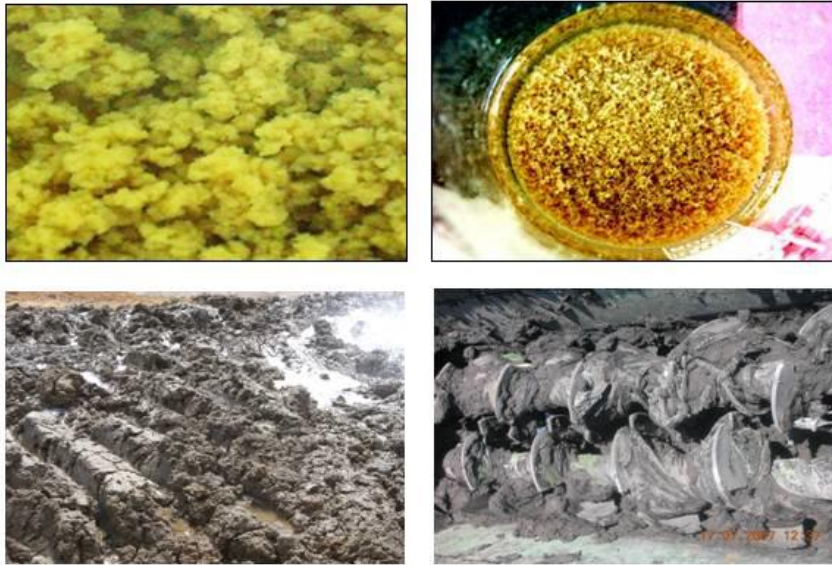
Çamurun ortadan kaldırılması konusunda uzun yıllardan beri çeşitli yöntemler denenmiş ve çok sayıda araştırma yürütülmüştür (Özyazıcı ve Özyazıcı 2012). Günümüzde uygun özellikler taşıyan arıtma çamurunun tarım alanlarına uygulanması oldukça yaygındır. Büyük kentlerde kanalizasyon sistemi ile toplanan kanalizasyon atıklarına özel işlemler uygulanmakta; organik ve mineral maddelerinden arıtılan su, filtre edilip klorlanarak derelere, akarsulara ve göllere bırakılmakta, geri kalan arıtma çamuru ise toprağı ıslah edici materyal olarak kullanılmaktadır (Demir ve Çimrin 2011). Organik gübre ve toprak düzenleyici olarak uygun özellikler taşıyan arıtma çamurlarının tarımda kullanılmaları ile hem çamur bertarafı gerçekleştirilmekte hem de tarımsal üretimde ekonomik kazanç sağlanabilmektedir (Özyazıcı ve Özyazıcı 2012).

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1 Arıtma Çamuru

2.1.1 Arıtma çamuru nedir?

Atıksu arıtımında, fiziksel ve kimyasal arıtma süreçlerinde atıksu içinden yüzdürülerek veya çöktürülerek uzaklaştırılan maddeler ile biyolojik arıtma sonunda çözünmüş haldeki maddelerin (kirliliklerin) mikroorganizma bünyesine geçirilmesiyle mikroorganizmaların sistemden yüzdürülerek veya çöktürülerek alınması sonucu ortaya çıkan %95–99,5 oranında su içeren akışkan özellikteki atıklar ‘arıtma çamuru’ olarak isimlendirilir (Anonim 2011). Şekil 2.1’de çeşitli arıtma çamuru örnekleri görülmektedir (Yıldız ve ark. 2009).



Şekil 2.1. Değişik özellikte arıtma çamurları (Yıldız ve ark. 2009)

Bilgin ve ark. (2002) atık suların arıtım işleminden sonraki çözünmeyen kalıntı kısmı olan ham çamurların alıcı ortamlara verilebilmeleri için stabilize edilmeleri gerektiğini bildirmişlerdir. Ham çamurların stabilize edildikten sonraki aldığı isim biyokatıdır. “Biyokatı” tanımı, “arıtma çamuru” ve “işlenmiş arıtma çamuru” ile eş anlamlı olarak kullanılmaktadır (Akyarlı ve Şahin 2005).

✓ **Avantajları:**

- Biyokatılar bünyelerinde dirençli organik bileşikleri ve bitki gelişimi için gerekli makro ve mikro besin elementlerini bulundurmaktadırlar.

- Azot ve fosfor içerikleri biyokatıların gübre değerini ortaya koymakta, organik madde değeri de bu maddenin toprak ıslah etme açısından ayrı bir önem taşıdığını göstermektedir.
- Gözenekli ve geçirgen toprak yüzeyi oluşur ve bu da filtrasyonu arttırarak yüzey akışını azaltır. Kurak alanlarda sulama sıklığı azaltılarak, toprağın daha fazla su tutması sağlanır.
- Toprak erozyonu azalır.
- Katyon değişim kapasitesi artar.

✓ **Dezavantajları:**

Çevreye zararlı olabilecek potansiyel toksik elementleri, patojen mikroorganizmaları ve patojenik mikroorganizmaların yumurtalarını içerebilmektedir. Yüksek miktarda potansiyel toksik element içerebilen biyokatıların gübre olarak tarım arazilerinde kullanılmaları kısıtlanmaktadır. Ayrıca patojenleri giderilmemiş biyokatıların kullanımı ile, halk sağlığı açısından olası risklerin görülmesi söz konusu olabilir (Akyarlı ve Şahin 2005).

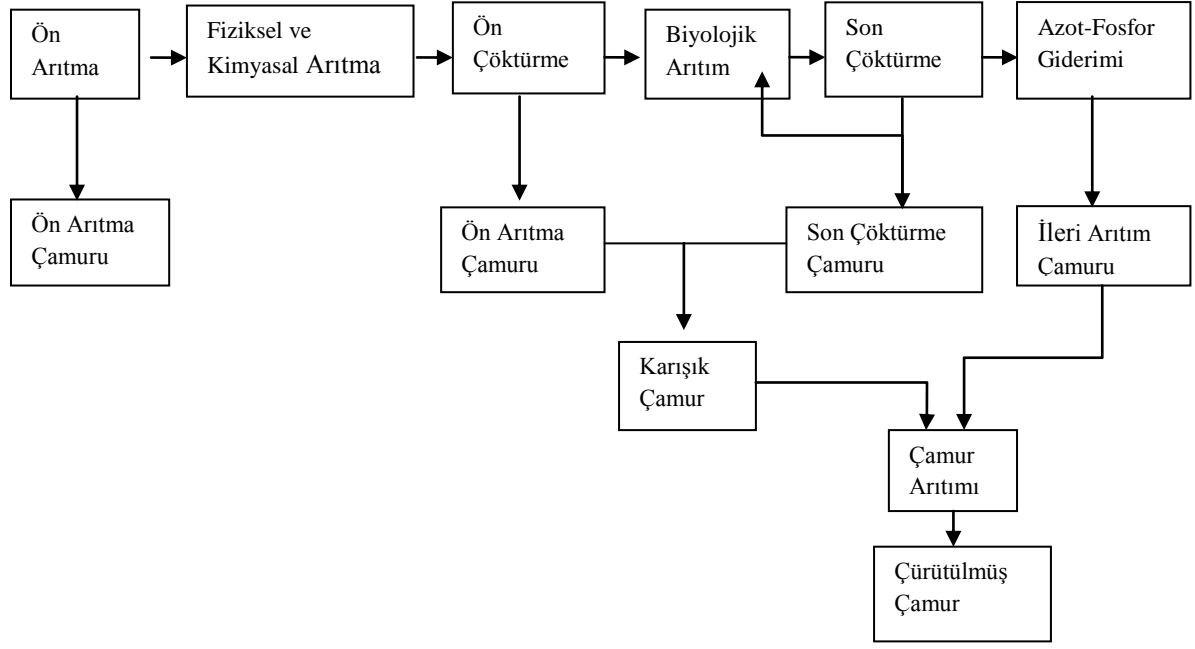
2.1.2 Arıtma çamuru kaynakları

Arıtma çamurları çıkış kaynaklarına göre üç başlıkta incelenebilir:

- İçme suyu arıtma tesislerinden gelen arıtma çamurları
- Atıksu arıtma tesislerinden gelen arıtma çamurları
- Endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurlarıdır (Yıldız ve ark. 2009).

Arıtma çamurlarının yapısı, arıtılan sudaki temel kirletici yüklere ve tesiste uygulanan teknik koşullara bağlıdır. Bu çamurlar, çökebilen katı maddelerin oluşturduğu ön çökeltme çamurları, kimyasal arıtma ve koagülasyon sonucu oluşan kimyasal çamurlar, biyolojik arıtma prosesleri sonucu oluşan biyolojik çamurlar ve içme suyu arıtma proseslerinden kaynaklanan alum çamurları gibi arıtımın tipine ve amacına bağlı olarak da sınıflandırılabilir.

Klasik atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurları, birincil, ikincil ve ileri arıtma proseslerinden çekilmektedir. Her bir arıtma prosesi, atıksu kirlilik yükü üzerinde farklı etkilere sahiptir. Buna bağlı olarak oluşan çamurlarda farklı yapıdadır. Çamur oluşum prosesleri Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Aydın 2004).



Şekil 2.2. Atıksu arıtımı ve çamur oluşumu (Aydın 2004)

2.1.2.1 Birincil arıtma çamuru

Bu yöntem daha çok fiziksel yöntemleri kapsar ve özellikle büyükşehirlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ön arıtmanın temel ilkesi, çökebilir haldeki katı maddelerin atık sudan uzaklaştırılmasıdır. Ön arıtma sistemleri ile oksijen gereksinimi olan maddelerin giderilmesi temel değildir ancak biyolojik oksijen ihtiyacının (BOİ) bir kısmı çökebilir katı maddeler ile birlikte giderilir. Kendiliğinden çökebilir nitelikli katı maddeler kum tutucularda tutulur. Ön çöktürme havuzu kendiliğinden çökebilecek katı maddelerin tabanda, yüzebilen maddelerin ise yüzeyde toplanmasını sağlar. Yüzebilen katı maddelerin miktarı önemli değildir. Bunlar köpük olarak isimlendirilir; ya çökebilir katı maddeler ile birlikte uzaklaştırılır ya da herhangi bir arıtma işlemine sokulmadan en yakın giderilme sahasına iletilir. Çöktürme havuzu tabanında toplanan maddeler ise ‘ham ön çöktürme çamuru’ olarak isimlendirilir ve su içeriği oldukça yüksektir (Anonim 2011).

Ham çöktürme çamuru olarak isimlendirilen bu çamurların organik madde içeriği %60-80 arasındadır. Ön arıtmada etkili bir çöktürme sağlamak gerektiğinde koagülasyon ve flokülasyon gibi kimyasal arıtma yöntemleri de kullanılmaktadır. Koagülasyon yönteminde, çökmeyi engelleyen koloidal partiküllerin nötralizasyonu için bir koagülant ilavesi ve hızlı karıştırma uygulanır. Flokülasyonda ise, koagülasyondan sonra koloidal partiküllerin topaklaşması sağlanmaktadır (Aydın 2004).

2.1.2.2 İkincil arıtma çamuru

İkincil arıtmada temel, çözünebilir nitelikteki BOİ giderimidir. BOİ, biyokimyasal yollarla giderilir fakat fiziksel ve kimyasal arıtma işlemleri de bu amaç için kullanılabilir (Anonim 2011).

Biyolojik sistemlerde aktif ajanlar mikroorganizmalardır ve lagünler, aktif çamur ve damlatmalı filtre veya biofiltrasyon prosesleri gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Aydın 2004).

2.1.2.3 İleri arıtma çamuru

İleri arıtma sistemlerinden kaynaklanan çamurlar, kimyasal prosesler ve bakteriyel faaliyet nedeniyle oluşan istenmeyen nütrientlerin (azot ve fosfor) giderilmesi için ikincil arıtma proseslerine ek olarak kurulan sistemlerde oluşmaktadır. İleri arıtım, alıcı ortam deşarj standartlarının sağlanması için gereklidir. Ortamda amonyak ve nitratin oluşumu toksiktir ve azot giderimi, azot oluşumu ile gelişen biyolojik bir prosestir. Her bir adım spesifik bakteriler ile yürütülür ve gelişimi için farklı şartlara ihtiyaç vardır.

Fosfor giderimi ise kimyasal ve biyolojik proseslerin birlikte kullanılması ile uygulanır. Fosforun fiziksel-kimyasal giderimi ile aktif çamur tesislerinde üretilen çamur miktarı %30 oranında artar. Biyolojik arıtma fosfor giderimine uygun spesifik mikroorganizmalar ile yürütülür. Arıtma sırasında bakteri bünyesinde biriken fosfor, atılan çamurun arıtımını zorlaştırmaktadır (Aydın 2004).

2.2 Arıtma Çamuru İçeriği

Arıtma çamurları, kirleticilerin yanısıra tarımsal değere sahip bileşikleri içermektedir. Tarımsal değeri olanlar organik maddeler, azot, fosfor ve potasyum ile birlikte az miktarda kalsiyum, sülfür ve magnezyum, kirleticiler ise, ağır metaller, organik kirleticiler ve patojenlerdir (Aydın 2004).

2.2.1 Katı madde içeriği

Çamurun katı ve sulu kısımları arasındaki oran, katı madde konsantrasyonu olarak tanımlanır ve mg/L veya % katı madde olarak belirtilir. Örneğin özgül ağırlığı 1 olan bir çamur için; 10 000 mg/L katı madde konsantrasyonu, %1 oranında katı maddeyi ifade eder. Askıda ve çözülmüş katı maddelerin toplamı toplam katı maddeler olarak tanımlanmaktadır. Çeşitli arıtma işlemlerinde beklenen çamurların genel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir (Aydın 2004).

Çizelge 2.1. Arıtma çamurlarının genel özellikleri (Aydın 2004)

Parametre	Arıtılmamış Birincil Çamur		Çürütülmüş Birincil Çamur		Aktif Çamur
	Aralık	Tipik	Aralık	Tipik	Aralık
Toplam Katı, %	2,0-8,0	5,0	6,0-12,0	10,0	0,83-1,16
Uçucu Katı, %	60-80	65	30-60	40	59-88
Yağ ve Gres, %	6,0-35,0	-	5,0-20,0	18	5,0-12,0
Protein, %	20-30	25	15-20	18	32-41
Azot, %	1,5-4	2,5	1,6-6,0	3	2,4-5,0
Fosfor, %	0,8-2,8	1,6	1,5-4,0	2,5	2,8-11,0
Potasyum, %	0-1	0,4	0-3,0	1	0,5-0,7
Selüloz, %	8,0-15,0	10	8,0-15,0	10	-
Demir, %	2,0-4,0	2,5	3,0-8,0	4	-
Silisyum, %	15,0-20,0	-	10,0-20,0	-	-
pH, %	5,0-8,0	6	6,7-7,5	7	6,5-8,0

2.2.2 Organik madde içeriği

Çamurdaki organik içerik çoğunlukla hidrokarbonlar, aminoasitler, küçük proteinler ve yağlar gibi çözünmüş maddelerden oluşmaktadır. Evsel özellikteki arıtma çamurların inorganik içeriği çamura uygulanan şartlandırma ve arıtma yöntemlerine göre değişmekle birlikte genellikle kuru bazda %50'den fazladır. Çizelge 2.2'de evsel arıtma çamurlarının organik içeriği evsel atıklar ve hayvansal gübreler ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Aydın 2004).

Çizelge 2.2. Çamurun organik içeriğinin karşılaştırılması (Aydın 2004)

Atık Türü	Organik Madde İçeriği % Kuru Madde
Evsel Çamur	
• Aerobik Çürütme	60-70
• Anaerobik Çürütme	40-50
• Termal Yöntemler	<40
• Kireçle Arıtma	<40
• Kompost	50-85
Evsel Kompost	40-60
Tarım Atık vb. Kompost	30-60
Hayvansal Gübre	45-85

2.2.3 Azot ve fosfor içeriği

Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde yapılan incelemelerde, arıtma çamuru içerisindeki azotun 0,02-80 g/kg kuru madde ve fosforun 0,01-90 g/kg kuru madde aralığında değiştiği belirlenmiştir. Çamur için uygulanan arıtma işlemleri, özellikle çamurun azot ve fosfor içeriğini etkilemektedir. Örneğin, çamurun sulu kısmında bulunan amonyakın büyük bir kısmı, susuzlaştırma ve çürütme adımları sırasında giderilmektedir. Çizelge 2.3’de, arıtma çamurunun içerdiği azot ve fosfor, hayvansal gübre ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir (Aydın 2004).

Çizelge 2.3. Arıtma çamurlarındaki azot ve fosfor içeriğinin karşılaştırılması (Aydın 2004)

Atık Türü	Toplam N	NH ₄ -N	P
	% Kuru Madde	% Kuru Madde	% Kuru Madde
Evsel Çamur			0,9-5,2
• Sulu	1-7	2-70	
• Yarı-sulu	2-5	<10	
• Katı	1-3,5	<10	
• Kompost	1,5-3	10-20	0,2-1,5
Evsel Kompost	0,96		0,39
Tarım Atık vb Kompost	1,0-2,4		0,04-0,44
Ot, Saman vb.	2,2-4,4	10	0,61-1,61
Gübre	4-7	50-70	0,91-3,3

Azot çoğunlukla çamurda organik bileşikler halinde ve az da olsa amonyak formunda bulunur. Bitkilerin yalnızca mineral azotu kullanmaları nedeniyle, arıtma çamurunun tarımsal değeri mineralize olacak organik azotun miktarı ile orantılıdır

Fosfor, bitkilerin büyümesi, hücre duvarlarının yapısı ve kök sisteminin gelişimi için kullandıkları temel bileşenlerdendir. Çamurdaki fosfor çoğunlukla mineral formda bulunur ve çamur tipine bağlı olarak toplam fosforun %30-98’i mineral fosfor olabilir. Azot için olduğu gibi, çamur içindeki fosforun miktarı da uygulanan arıtma yöntemine bağlı ve toplam fosforun oranından bağımsızdır (Aydın 2004).

2.2.4 Kalsiyum içeriği

Arıtma çamuruna kireç ilavesi çamurun stabilizasyonu için uygulanmaktadır. Uygun seviyede bir stabilizasyon elde etmek için, kuru maddenin %30’u oranında kireç ilavesi tavsiye edilmektedir (Filibeli 2002).

2.2.5 Ağır metal içeriği

Ağır metaller, bitkilerin yaşaması, büyümesi ve mikroorganizmaların gelişimi için olumsuz etkilere sahiptir ve canlı, insan ve çevrede birikmektedir. Çizelge 2.4’de, arıtma çamurlarında bulunan ağır metaller ve sınır değerleri verilmiştir (Aydın 2004). Çizelge 2.5’de de Dünya’da ve ülkemizde tarımsal amaçlı kullanılacak arıtma çamurlarında müsaade edilen maksimum ağır metal değeri verilmiştir (Uzun ve Bilgili 2011).

Çizelge 2.4. Arıtma çamurundaki ağır metal konsantrasyonları (Aydın 2004)

Ağır Metaller	Ağır Metal Konsantrasyonları mg/kg Kuru Madde	AB Direktifi, 86/278/EEC mg/kg Kuru Madde
Cd	0,4-3,8	20-40
Cr	16-275	1 000-1 750
Cu	39-641	1 000-1 750
Hg	0,3-3	16-25
Ni	9-90	300-400
Pb	13-221	750-1 200
Zn	142-2 000	2 500-4 000

Çizelge 2.5. Tarımsal amaçlı kullanılacak arıtma çamurlarında maksimum ağır metal değeri (Uzun ve Bilgili 2011)

Üst Limit (mg/kg)*							
Kirlenici	ABD	Kanada	AB	İsveç	Danimarka	Almanya	Türkiye
Arsenik	75	75	-	-	-	-	-
Kadmiyum	85	20	20-40	2	0,5	1,5	20
Krom**	3 000	-	1 000-1 750	100	-	-	1 200
Bakır**	4 300	-	1 000-1 750	600	40	60	1 200
Kurşun**	840	500	750-1 200	100	40	100	1 200
Cıva	57	5	16-25	2,5	-	-	25
Molibden	75	20	-	-	-	-	-
Nikel**	420	180	300-400	50	15	50	1 200
Selenyum	100	14	-	-	-	-	-
Çinko**	7 500	1 850	2 500-4 000	100	100	200	3 000
PCB	8,6	-	-	-	-	-	-

*Kuru ağırlık

**İşlenmiş arıtma çamurunun topraklarda kullanılması ile hasadın alınması arasında en az 3 ay süre varsa ilgili kuruluşların görüşü alınarak Bakanlıkça cıva ve kadmiyum hariç olmak üzere bu değerler %5’e kadar artırılabilir.

2.2.6 Organik kirleticiler

Aşağıda verilen organik kirleticiler çamurda önemli miktarlarda bulunurken, bunlar dışındaki organik maddeler iz miktardadır. Bu bileşikler (Aydın 2004);

- PAH: polisiklik aromatik hidrokarbonlar
- PCB: poliklorlanmış bifeniller
- PCDD/F: poliklordibenzodioxinler/furanlar
- AOX: adsorplanabilir halojenli organik maddeler
- LAS: lineer alkilbenzen sülfonatlar
- NPE: nonil fenol ve nonil fenol etoksilatlar
- DEHP: 2-tilheksil ftalat

✓ PAH'ların olası kaynakları:

- Hidrokarbon içeren kaynaklar (fosilden türeyen yakıtlar, organik atıklar ve odun, özellikle yanma veya pirolizin tamamlanmamış ürünleri)
- Endüstri makineleri (fabrikaların yakma atıkları, alüminyum üretimi, petrol rafinerileri)
- Yiyecekler
- Kentsel alanlar (araç emisyonları, odun fabrikaları, fosil yakıt güç fabrikaları) (Yang 2009).

✓ PCDD ve PCDD/F olası kaynakları:

Ana kaynağı klorlu bileşiklerle yanma proseslerinden veya klorlu ilgili materyallerin üretiminden gelen endüstriyel proseslerdir. Aynı zamanda evsel ve endüstriyel yakma veya hastane atıkları PCDD/F'in olası kaynaklarıdır (Yang 2009).

✓ PCB

Karışım olarak üretilmekte ve geniş aralıkta uygulamalar (örneğin soğutma sıvıları, kaplamalar, mürekkepler, yanmaz izolatörler ve en önemlisi elektronik aletlerde) için sentezlenmektedir ve en önemlisi ısı transfer sistemleri, hidrolik sıvılar ve yumuşatıcılarda kullanılmaktadır (Yang 2009).

✓ NPE

Bunlar biyolojik olarak hızla parçalanabilmeleri nedeniyle temizleme, kozmetik, boya ve hijyenik ürünlerde yüzey aktif madde olarak ve aynı zamanda testil ve kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılır (Yang 2009).

✓ LAS

Lineer alkilbenzen sülfonatlar temizleyici ve deterjanlarda anyonik sürfaktan olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Evsel deterjanların uygulamalarında üretilir (çamaşır tozları, çamaşır suları, bulaşık deterjanları ve genel amaçlı temizleyiciler) (Yang 2009).

✓ DEHP

Di-(2-etilhekzil)-ftalat(DEHP), genellikle bilinen adı ftalat esterleri, esnek polivinil klorür ürünlerini üretmek için yumuşatıcı olarak kullanılır. İmalat sektöründe yaygın olarak kullanılan DEHP'nin diğer kullanım alanları, boyalar, yapıştırıcılar, mürekkepler, oyuncak kapları ve medikal materyallerde katkı maddeleridir (Yang 2009).

✓ AOX

Tarımda yaygın olarak uygulanır ve çoğu, insan ve çevre için potansiyel risk taşır, yasaklanmıştır (Yang 2009). AOX'un ana kaynağından bir tanesi, halojenlerin oluşumuna yol açan kağıt hamurunun beyazlatılması işlemidir. Polivinil klorür üretiminde ve atık yakmada oluşur (Langenkamp ve Part 2002). Yukarıda bahsedilen organik kirleticilerin, toprakta kullanılacak stabilize arıtma çamurundaki konsantrasyonları Çizelge 2.6'da verilmiştir (Anonim 2010).

Çizelge 2.6. Toprakta kullanılacak stabilize arıtma çamurundaki organik bileşiklerin konsantrasyonlarının ve dioksinlerin sınır değerleri (Anonim 2010)

Organik Bileşikler	Sınır Değerler (mg kg⁻¹ Kuru Madde)
AOX (Adsorblanabilen organik halojenler)	500
LAS (Lineer alkilbenzen sülfonat)	2 600
DEHP (Diftalat(2-etilhekzil))	100
NPE (Nonil fenol ile 1 ve 2 etoksi grubu olan nonil fenol etoksilatların toplamını içerir)	50
PAH (Polisiklik aromatik hidrokarbon veya poliaromatik hidrokarbonların toplamı)	6
PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 sayılı poliklorlu bifenil bileşiklerinin toplamı)	0,8
Dioksinler	mg Toksik Eşdeğer. kg⁻¹ Kuru Madde
PCDD/F Poliklorludibenzodioksin/dibenzofuranlar	100

2.2.7 Patojenler

Çamurdaki patojenlerin varlığı nüfusun gelişmişlik seviyesi ve bölgedeki endüstri tipleri ile ilgilidir. Arıtma çamurunda, virüsler, bakteriler, protozoalar ve helmintler gibi

patojen çeşitleri bulunmaktadır ve miktarları zamanla değişmektedir. Ham ön çökeltme çamuru çok sayıda ve değişik türde organizma içerir. Patojen organizma konsantrasyonu oldukça yüksektir. Aktif çamurda çok çeşitli organizmalar vardır.

Çürümüş çamurda organizma türleri çürütme yöntemine bağlıdır. Çürütme işlemi ile patojenik mikroorganizmalar büyük oranda yok edilirler (Aydın 2004).

2.2.8 Çamurun ısı değeri

Çamurun ısı değeri, çamur tipine ve içeriğindeki uçucu katı madde (UKM) miktarına 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 muhtevası yüksek olacaktır. Çürümüş çamur, ham çamurdan daha düşük ısı değere sahiptir. Çeşitli çamurlara ait ısı değerler Çizelge 2.7’de özetlenmektedir (Aydın 2004).

Çizelge 2.7. Çeşitli çamurlara ait ısı değerler (Aydın 2004)

Çamur Tipi	Isıl Değer cal/g Kuru Madde	
	Aralık	Tipik Değer
Ham ön çökeltme çamuru	5 550-6 925	6 100
Aktif Çamur	3 885-5 550	5 000
Anaerobik çürümüş çamur	2 220-3 330	2 775
Kimyasal madde ilave edilmiş ön çökeltme çamuru	3 330-4 440	3 775
Biyolojik filtre çamuru	3 880-5 550	4 715

2.3 Atıksu Arıtımının Arıtma Çamuru Bileşimine Etkisi

Arıtma çamurlarının işlenmesi ve bertarafında en önemli konu arıtma işlemleri sonucu oluşan çamur ve katı maddelerin karakterinin bilinmesidir. Çamurun özellikleri, çamur ve katı maddenin kaynağına ve uygulanan arıtma prosesine bağlı olarak değişir. Su ve atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının fiziksel özellikleri Çizelge 2.8’de özetlenmektedir. Ham ön çökeltme çamurunun katı madde içeriği %4-8’dir, kokusu fazla, drenaj kabiliyeti zayıftır. Kurutma yataklarında zor drene olur fakat mekanik olarak suyunu almak mümkündür. Filtre humusu ise atık aktif çamur gibi hafif, yumuşak bir çamurdur. %0,5 ile %1,5 katı madde içerir, rengi sarıdan siyaha değişir.

Aktif çamur tesislerinde oluşan çamurun türü, işletme yöntemine, giriş atıksu özelliklerine ve sistemde bulunan mikroorganizma türüne bağlıdır. Anaerobik çürütülmüş çamurun kurutma yataklarında suyunu almak mekanik olarak suyunu gidermekten daha

kolaydır. Rengi koyudur, küf kokusu hissedilir. Ön çökeltme çamuru ve atık aktif çamur karışımı olan karışık çürük çamur, açık kahve renkli ve kokusuzdur. Düşük katı madde konsantrasyonuna sahiptir, yüksek biyolojik aktivitesinden dolayı suyunu almak, dolayısıyla nihai bertarafı zordur. Çizelge 2.8'de 4 tip çamurun özellikleri verilmiştir (Aydın 2004).

Çizelge 2.8. Arıtma çamurunun bileşimine arıtma yöntemlerinin etkisi (Aydın 2004)

Arıtma Çamuru Bileşimi	A	B1	B2	C	D
Kuru madde g/L	12	9	7	10	30
Uçucu madde, % kuru madde	65	67	77	72	50
pH	6	7	7	6,5	7
C, % kuru madde	51,5	52,5	53	51	49
H, % kuru madde	7	6	6,7	7,4	7,7
O, % kuru madde	35,5	33	33	33	35
N, % kuru madde	4,5	7,5	6,3	7,1	6,2
S, % kuru madde	1,5	1	1	1,5	2,1
C/N oranı	11,4	7	8,7	7,2	7,9
P, % kuru madde	2	2	2	2	2
Cl, % kuru madde	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
K, % kuru madde	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Al, % kuru madde	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Ca, % kuru madde	10	10	10	10	10
Fe, % kuru madde	2	2	2	2	2
Mg, % kuru madde	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Yağ, % kuru madde	18	8	10	14	10
Protein, % kuru madde	24	36	34	30	18
Fibre, % kuru madde	16	7	10	13	10
Kalorifik Değer, kW h/t KM	4 200	4 100	4 800	4 600	3 000

A: birincil çamur; yüksek kirlilik yükü, fiziksel/kimyasal arıtma
B1: biyolojik çamur; düşük yük
B2: arıtılmış sudan biyolojik çamur; düşük ve orta yük
C: karışık çamur; A ve B2 tiplerinin karışımı
D: çürütülmüş çamur

2.4 Çamur Arıtım Prosesleri

Arıtma işlemleri sonucunda oluşan çamurun biyolojik arıtma sistemlerinde arıtımı ve bertaraf edilmesi yaklaşık olarak toplam atıksu arıtma maliyetinin yarısını oluşturmaktadır. Çamur miktarının kaynağında azaltılması, taşıma maliyetinin minimize edilmesi ve bertaraf işlemlerinin kolaylaşması açısından oldukça önemlidir (Filibeli ve Erden Kaynak 2006).

Çizelge 2.9'da, çamur arıtma proseslerinin farklı uygulamaları tanımlanmıştır. Çamura farklı arıtma yöntemlerinin uygulanması amaca bağlı olarak değişmektedir (Aydın 2004).

Çizelge 2.9. Çamur arıtımında farklı yöntemler (Aydın 2004)

Prosesler	Prosesin Türü	Hedefler
Şartlandırma	Kimyasal şartlandırma Termal şartlandırma	Çamurun yapısının modifikasyonu İleri arıtmalara hazırlanması
Yoğunlaştırma	Yer çekimi ile yoğunlaştırma Çamur yatağı ile yoğunlaştırma Çözünmüş hava ile yoğunlaştırma	Uygulanacak uzaklaştırma yöntemlerinin veriminin artırılması, gerekli yoğunluk ve katı madde içeriğinin sağlanması Çamurun su içeriğinin azaltılması
Susuzlaştırma	Kurutma yatakları Santrifüj Bant filtre Filtre pres	Çamurun su içeriğinin azaltılması
Stabilizasyon ve/veya Dezenfeksiyon	<ul style="list-style-type: none"> • Biyolojik prosesler Anaerobik çürütme Aerobik çürütme Kompost • Kimyasal prosesler Kireç ile işlem Nitrit işlem • Fiziksel prosesler Termal kurutma Pastörizasyon 	Koku gelişiminin azaltılması Çamurdaki patojen içeriğinin azaltılması
Kurutma	Direkt İndirekt	Su içeriğinin büyük oranda azaltılması

2.4.1 Şartlandırma

Şartlandırmada amaç, çamurun yumak yapısını büyüterek ya da güçlendirerek susuzlaştırma işlemine yardımcı olmaktır (Sanin 2007).

Kimyasal şartlandırma, tuzlar, kireç veya organik bileşikler kullanılarak yapılmaktadır. Termal şartlandırma ise, 30 ile 60 dakika boyunca 150-200°C'de çamurun ısıtılması ile uygulanmaktadır. Isı, susuzlaştırma işlemine yardımcı olur ve çamurun fiziksel yapısını değiştirir. Yanısıra, organik maddenin bir kısmının proses süresince hidrolize olmasını sağlayarak kirleticilerin filtrasyonunu, kokunun önlenmesini sağlar. Sıcaklığın 40-50°C'ye kadar ısıtılması ile termal şartlandırmanın gelişimi kısmen mümkün olmaktadır. Bu

çözüm daha sonra yapılacak santrifüjdeki birikmeleri ve filtrasyonda oluşacak suyu azaltmaktadır (Aydın 2004).

2.4.2 Yoğunlaştırma

Sistemde oluşan çamuru daha konsantre hâle getirmek, dolayısıyla daha küçük hacimdeki çamurla uğraşmak ve daha ekonomik çürütücü tankı elde etmek için çamur yoğunlaştırma sistemleri kullanılır. Yoğunlaştırma sonucunda katı madde konsantrasyonu 25 kat artabilir. Yoğunlaştırma işlemi, çöktürme ve yüzdürme gibi metotlarla yapılabilmektedir (Anonim 2011).

Yerçekimi ile yoğunlaştırma yaygın bir tekniktir ve döner bir karıştırıcı yerleştirilmiş tanklarda uygulanmaktadır (Aydın 2004). Çalışma prensipleri bir çökeltme tankının çalışma prensibiyle aynıdır. Çamur tanka ortadan verilir ve dairesel olarak tank içinde yayılır (Sanin 2007). Yerçekimi ile yoğunlaşmış çamur tankın tabanında ve duru faz da yüzeyde birikmektedir. Bu proses, çamur içeriğini litrede bir kaç gramdan litrede bir kaç on gram seviyesine çıkararak 2 ile 8 kat yoğunlaştırma sağlamaktadır (Aydın 2004). Çökelen yoğunlaştırılmış çamur, çamur çıkış hattından, su kısmı ise savaklardan alınır (Sanin 2007).

Çözünmüş hava ile yüzdürme tekniği, arıtma çamurlarında düşük çökeltme özelliğine sahip katı partiküllerin olması ve yoğunlaştırılmış aktif çamur durumunda kullanılmaktadır. İnce dağılmış askıda katıların spesifik çökeltme özelliği, sıyrıcı ile ayrılan yoğunlaştırılmış çamurların yüzeye çıkması ve mikro kabarcıklar nedeniyle düşüktür (Aydın 2004). Yoğunluğu düşük çamurlar alttan hava vererek tankın tepe kısmına yüzdürülür ve oradan yoğunlaştırılarak toplanır (Sanin 2007). Yoğunlaşan çamurun hacmi bu sayede azalır ve susuzlaştırma maliyeti azaltılabilir. Çamur yoğunlaştırma prosesinin projelendirmesinde çamurun tipi, yoğunlaştırılacak çamurun konsantrasyonu, stabilitesi, kimyasal arıtma ihtiyacı, konsantre çamurun pompalanması, ilk yatırım ve işletme maliyeti, kesikli veya sürekli bir sistem olup olmadığı dikkate alınmalıdır. Yoğunlaştırmada özellikle ağırlıklı çökeltme iyi sonuçlar vermektedir. Çökeltimin hızlandırılması için kimyasal koagulantlar ilave edilebilir (Anonim 2011).

2.4.3 Susuzlaştırma

Arıtma tesisinden çıkan çamurun kolayca uzaklaştırılabilmesi için sıvı halinden çıkıp katı hâle dönmesi gerekmektedir. Bu nedenle çamurun içerdiği su miktarının azaltılması için değişik işlemlere tabi tutulması gerekir. Arıtma çamurları genellikle yoğunlaştırma işlemi sonrasında susuzlaştırma işlemine tabi tutulur. Susuzlaştırıcı olarak seçilecek olan ünitenin verimli olmasına dikkat edilmelidir (Anonim 2011).

Susuzlaştırma, yoğunlaştırma prosesini izleyen bir adımdır ve çamurun su içeriğinin azaltılmasını sağlar. Susuzlaştırılmış çamur, %30'dan daha fazla kuru madde içeriğine sahiptir (Aydın 2004). Susuzlaştırma işlemleri aşağıda verilmiştir (Sanin 2007). Bunlar:

- Mekanik olmayan susuzlaştırma yöntemleri
 - Çamur kurutma yatakları
 - Lagünler
- Mekanik susuzlaştırma yöntemleri
 - Belt pres (Bant filtre)
 - Filtre pres (Pres filtre)
 - Santrifüj
 - Vakum filtre

2.4.3.1 Mekanik olmayan susuzlaştırma yöntemleri

➤ Çamur kurutma yatakları

Çamur susuzlaştırma için en basit yöntemlerden biri açık hava kurutma yataklarıdır. Bu teknik, küçük artıma tesislerinde, yeterli ucuz arazinin bulunduğu ve yerel iklim şartlarının kurutma yataklarının yıl boyunca işletilmesine uygun olduğu durumlarda kullanılmaktadır.

Kurutma yatakları, çamurun üzerine yayıldığı 0,3 m kalınlığında kum ve çakıldan oluşan bir bölgeye sahiptir. Kurutma yataklarından süzülen su, arıtma tesisinin girişine gönderilir. Çamur ise, atmosferik olarak kurutulur. Bu yöntemle, kurutma işleminin süresine bağlı olarak çamurda %40–50 oranında kuru madde içeriğine ulaşılmaktadır.

Çamur kurutma yatakları, düşük işletme maliyeti ve minimum bakım gereksinimleri gibi avantajları sunmasına rağmen, daha fazla alan ihtiyacı, iklim şartlarına bağlılığı ve koku oluşumu gibi dezavantajlara sahiptir. Bununla birlikte, yoğun olarak kullanılmaktadır (Aydın 2004). İki mekanizma ile çamur susuzlaştırılır:

1. Çamur suyunun çamurun içinden ve daha sonra da kum kurutma yatağından süzülerek drenajı. Bu mekanizma sistemde tıkanma oluncaya kadar sadece birkaç gün sürer. Bu mekanizma ile çamur suyunun %25 kadarı uzaklaştırılabilir. Şartlandırılmış çamur için ise çamur suyunun %75'i bu mekanizma ile alınabilir.
2. Daha sonraki susuzlaştırma ise suyun buharlaşması ile gerçekleşir ve daha uzun sürer. Bu mekanizma hava koşullarına çok bağlıdır (Sanin 2007).

➤ **Lagünler**

Susuzlaştırma amacıyla çamur lagünleri de kullanılabilir. Çamur lagünlerinde küreme yapılmaz, lagün doluncaya kadar işletmeye devam edilir. Dolunca terk edilir veya çamur keki boşaltılarak başka yere taşınır (Azman 2005).

Lagünlerin çamur depolama maksadıyla kullanılması halinde katı maddeler periyodik olarak kurumaya bırakılır ve arazide ya da bir çöp depolama alanında bertaraf edilir. Daha büyük tesislerde çamur çoğunlukla bir yoğunlaştırıcıya verilir. Yoğunlaştırılmış katılar bir filtre presle susuzlaştırılır. Yoğunlaştırıcıda ve filtre preste oluşan sıvı faz tesis girişine geri döndürülür. Susuzlaştırılan katılar toprak şartlandırıcısı olarak kullanmak için genellikle kompostlaştırılır (Debik ve ark. 2008).

2.4.3.2 Mekanik susuzlaştırma yöntemleri

Koku sorunu ve fazla alan gereksinmesi nedeniyle doğal su alma yerine mekanik nem alma metotları kullanılabilir. Metot seçiminde çamurun özellikleri cinsi, ulaşılmak istenen katı madde konsantrasyonu, tesis kapasitesi ve kullanılan çamur şartlandırma maddelerinin cinsi ve miktarı etkili olmaktadır (Azman 2005).

➤ **Filtre pres**

Filtre presler kesikli çalışmasına rağmen arıtma çamurlarının suyunun giderilmesinde en yaygın kullanılan yöntemdir (Anonim 2011). Genellikle %30–45 gibi yüksek susuzlaştırma seviyesine ulaşmak için bu yöntem kullanılır. Bununla birlikte yatırım maliyetleri, özellikle yüksek kapasiteli tesislerde oldukça yüksektir. Uygulamada kullanılan plaka ve çerçeve filtre presler çamur susuzlaştırma için en yaygın olanlardır. Klasik filtre pres, arasına basınçla çamurun enjekte edildiği düşey plaka sütunlarından oluşmaktadır. Ayrılan su plakalar açılmadan önce uzaklaştırılır, çamur kekleri toplanır (Aydın 2004).

➤ **Bant filtreler**

Bant filtre prosesinde ise bir polimer ile karıştırılmış arıtma çamurları yerçekimli bant filtre ile susuzlaştırılmaktadır. Burada çamurlar iki kayış arasında preslenir. Çamura uygulanan basınç seviyesine bağlı olarak 4, 5 ve 7 bar'da çalışan farklı cihazlar geliştirilmiştir. Çamurun tipine ve uygulanan basınca bağlı olarak kuru madde miktarını %10-20 seviyesine kadar arttırmak mümkündür (Aydın 2004).

➤ **Santrifüj ile susuzlaştırma**

Santrifüj prosesi, santrifüj içerisindeki yoğunlaştırılmış çamurdan suyun ayrılması için merkezkaç kuvvetlerini kullanan mekanik bir yöntemdir. Bu proses ile çamurun kuru madde içeriği %15-25 oranına kadar arttırılabilir. Buna ek olarak, yüksek verimli santrifüjlerin

kullanımı ile %5 artış daha elde edilebilir. Susuzlaştırma veriminin artırılması için polimer ilavesi gerekir (Aydın 2004).

- ✓ **Santrifüjler ile çamur susuzlaştırmanın avantajlarından bazıları**
 - Sürekli çalışma
 - Kokuyu minimize edecek şekilde kapalı çalışma
 - Çamurun homojen olması koşuluyla işletme iş gücü ihtiyacının azlığı
- ✓ **Santrifüjler ile çamur susuzlaştırmanın dezavantajlarından bazıları**
 - Gürültü
 - Enerji sarfiyatının yüksek oluşu
 - Personel ihtiyacı
 - Hızlı aşınma'dır (Anonim 2011).

Farklı susuzlaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması Çizelge 2.10'da verilmiştir (Aydın 2004).

Çizelge 2.10. Susuzlaştırma yöntemleri (Aydın 2004)

Susuzlaştırma Yöntemleri	Avantajları	Dezavantajları
Kurutma yatakları	<ul style="list-style-type: none">• Kolay işletme• Küçük arıtlara uygun• Yıl boyunca fonksiyonel• Düşük işletme maliyeti• Yüksek kuru madde içeriği	<ul style="list-style-type: none">• Alan ihtiyacı• Hava koşullarına bağımlı• Koku riski• İş gücü gereksinimi
Santrifüj	<ul style="list-style-type: none">• Sürekli işletme• Kompakt sistem• Otomasyon imkanı	<ul style="list-style-type: none">• Özel bakım• Çamur özelliği• Koku• Yüksek enerji tüketimi• Yüksek yatırım maliyeti
Bant filtreler	<ul style="list-style-type: none">• Sürekli işletme• Kolay işletme• Orta yatırım maliyeti	<ul style="list-style-type: none">• Sınırlı su içeriği giderimi• Temiz su ihtiyacı• Uzmanlık gerekli
Filtre pres	<ul style="list-style-type: none">• Yüksek su içeriği giderimi• Çamurun yapısal değişimi• Otomasyon imkanı	<ul style="list-style-type: none">• Kesikli işletme• Şartlandırma gereksinimi• Uzmanlık gerekli• Yüksek yatırım maliyeti

Her ne kadar hem yoğunlaştırma hem de susuzlaştırma çamurun suyunu ayırarak hacmini azaltmaya yönelik metodlar olsa da, etkinlikleri çok farklıdır. Yoğunlaştırıcılar

çamuru maksimum %5-10 katı madde konsantrasyonuna kadar çıkarırken, susuzlaştırma üniteleri %15'den çok daha yüksek değerlere çıkarabilirler.

Yoğunlaştırılmış çamur halen sıvı davranışı gösterip pompalanabilirken, susuzlaştırılmış çamur katı gibi davranır. Bu yüzden pompalanarak taşınımı mümkün değildir (Sanin 2007).

2.4.4 Stabilizasyon ve/veya dezenfeksiyon

Aritma çamurları patojenleri azaltmak veya gidermek, istenmeyen kokuları gidermek, potansiyel organik bozunmayı azaltmak, engellemek veya bu riskten kurtulmak amacıyla stabilize edilirler (Akyarlı ve Şahin 2005).

Stabilizasyon, çamurda çürüeyebilen maddelerin fermentasyonunu ve kokuyu azaltır, dezenfeksiyon ise, patojenlerin giderimini sağlamaktadır (Aydın 2004).

Çamurun stabilizasyonu özellikle hacim azaltılması ve yan ürün olarak gaz üretiminde etkilidir. Özellikle istenmeyen koşulların önlenmesi için çamurun kokuşmasının engellenmesi gerekmektedir. Bu da parçalanabilen organik maddelerin biyolojik, fiziksel ve kimyasal gibi yöntemlerle giderilmesi ile sağlanır. Stabilizasyon metodunun seçimi çamur susuzlaştırma ve arıtma ve nihai bertaraf metotlarının üzerindeki metotların kombinasyonuna bağlıdır. Aerobik ve anaerobik çürütme gibi stabilizasyon metotları, ayrıca çamur kütlelerini azaltmakta ve susuzlaştırma proseslerini önemli ölçüde değiştirebilmekte dolayısıyla bu değişiklikler stabilizasyon prosesinin seçimi ve dizaynında dikkate alınmalıdır (Anonim 2011).

2.4.4.1 Biyolojik prosesler

➤ Anaerobik çürütme

Anaerobik çürütme, çamur stabilizasyonu için kullanılan en eski proseslerden biridir. Bu proses moleküler oksijen yokluğunda organik ve inorganik maddelerin parçalanması olarak tanımlanmaktadır.

Anaerobik çürütme prosesi; hidroliz, fermentasyon ve metanlaşma olmak üzere üç adımdan oluşmaktadır. Bu süreçte organik maddeler biyolojik olarak parçalanarak son adımda CO₂ ve CH₄'e dönüşmektedir (Filibeli ve Erden 2010). Çizelge 2.11'de anaerobik bozunmanın giriş ve çıkış performans parametreleri verilmiştir (Aydın 2004).

Çizelge 2.11. Anaerobik bozunmanın giriş ve performans parametreleri (Aydın 2004)

Parametre	Tipik Değer
Bekletme zamanı, gün	15-18
Uçucu katı madde miktarı, kg UAKM/m ³ .gün	0,8-1,6
Katı madde miktarı, kg AKM/m ³ .gün	1,0-2,0
İşletme sıcaklığı, °C	30-37
pH	6,6-7,5
Beslenen çamur konsantrasyonu, %	3-8
Toplam katı giderimi, %	30-35
Beslenen çamurdaki uçucu katı konsantrasyonu, %	70-80
Uçucu katı giderimi, %	40-50
Gaz üretimi, m ³ / kg UAKM	0,8-1,2

Anaerobik çürüme işleminde hidroliz aşaması çamurun tipine bağlı olarak organik maddenin parçalanma hızını belirleyen aşama olup, bu aşama literatürde “hız sınırlayıcı adım (rate-limiting step)” olarak tanımlanmaktadır. Tipik bir anaerobik çürüme işleminde reaktörde alıkonma süresi 20 gün ya da daha fazla olmaktadır ve organik maddelerin parçalanma derecesi %25 ile %60 arasında değişmektedir. Yukarıda bahsedilen bu durum dikkate alındığında klasik anaerobik çürüme işleminin dezavantajı, biyolojik çamurun hidrolizi için uzun bir süreç gerekmesi, dolayısıyla büyük çürütücü tank hacimlerine ihtiyaç duyulması ve organik maddenin yüksek derecede parçalanmasının sağlanamamasıdır.

Anaerobik çürüme öncesinde ön arıtma olarak dezentegrasyon işlemi uygulandığında, anaerobik çürüme prosesinde hız sınırlayıcı aşama olarak ifade edilen hidroliz reaksiyonu hızlandırılmakta, dolayısıyla anaerobik çürüme tankındaki bekleme süresi ve çürütücü tank hacmi gereksinimi azalmaktadır (Filibeli ve Erden Kaynak 2006).

Doğal bir atık arıtma yöntemi olması, besin gereksiniminin daha düşük olması, organik çamurların stabilize olmuş humusa dönüştürülmesi, çamurun hacminin ve kütlesinin azaltılması, patojen mikroorganizmaların kontrol altında tutularak yok edilmesi, organik maddelerin büyük bir kısmı biyogaza dönüştüğünden daha az çamur oluşumunun meydana gelmesi, işletmede daha az enerji gereksiniminin yanı sıra, yakıt (biyogaz) üretimi ile ekonomik fayda sağlanması anaerobik çürütmenin avantajlarını oluşturmaktadır (Yıldız ve Demir 2010).

Mikroorganizmaların büyüme hızlarının düşük olması, biyokütle gelişimi için uzun başlangıç evresinin gereksinimi, metanojenlerin toksik maddelere ve çevre şartlarına aşırı duyarlı olması, düşük sıcaklıklarda kinetik hızların daha da düşük olması, yüksek yatırım

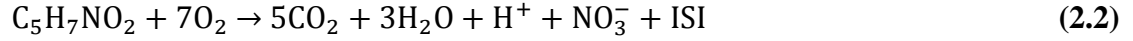
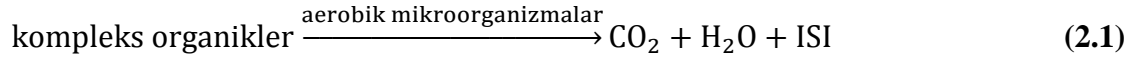
maliyeti gerektirmesi, sistemin oldukça hassas olması, işletme problemlerinin fazla olması anaerobik çürütmenin dezavantajları arasında sayılabilir (Yıldız ve Demir 2010).

➤ **Aerobik çürütme**

Aerobik çürütme; çeşitli arıtma işlemlerinden gelen organik çamurların biyolojik stabilizasyonu için kullanılan bir prosestir. Ortamda mevcut besi maddesi miktarı azalırken, mikroorganizmalar hücre bakım reaksiyonları için gerekli olan enerjiyi elde etmek üzere kendi protoplazmalarını yiyip bitirmeye başlarlar. Hücre dokusu, aerobik ortamda su, karbondioksit ve amonyağa oksitlenir (Yıldız ve Demir 2010).

Aerobik bakterilerin organik maddeleri parçalaması ile ısı oluşur, sıcaklık 70°C'nin üzerine yükselir. Bu yüksek sıcaklık, zararlı mikroorganizmaların büyük çoğunluğunun yok edilmesi için yeterli olmaktadır. 50-65°C sıcaklıklarda 5-6 gün bekletilen çamurda uçucu maddeler %40 oranında azalır. Aerobik bozunma basit ancak anaerobik bozunmaya göre 5-10 kez daha fazla enerjiye gereksinim duyar (Aydın 2004).

Aktif çamur sistemlerinin işletimine çok benzer yalnız bekletme süreleri çok daha uzundur.



Aerobik prosesler anaerobiklere kıyasla çevre koşullarındaki ve sistemdeki değişikliklere çok daha iyi tolerans gösterirler. Organik madde konsantrasyonlarında elde edilecek düşüşler sistemdeki bekletme süreleri, sıcaklık ve bu iki parametrenin kombinasyonunun birer fonksiyonudur (Sanin 2007).

UKM gideriminin havasız çürütme ile elde edilene yakın olması, substrattaki BOİ konsantrasyonlarının oldukça düşük olması, kolayca bertaraf edilebilecek kokusuz, humusa benzer, biyolojik olarak kararlı ürün elde edilmesi, oluşan çamurun susuzlaştırma karakteristiklerinin çok iyi olması, çamurun gübre değerinin yüksek olması, işletme problemlerinin az olması ve yatırım maliyetlerinin düşük olması havalı çürütmenin üstünlükleri arasında sayılabilir. Aerobik çürütmenin üstünlükleri yanında en önemli mahsuru, sisteme gerekli oksijeni sağlamak için yüksek, enerji ihtiyacıdır. Metan gibi yararlı bir son ürünün elde edilememesi de diğer bir sorunudur (Yıldız ve Demir 2010).

➤ **Biriktirme (Dengeleme)**

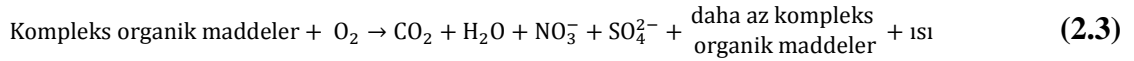
Arıtma çamurlarının biriktirilmesi iki temel amaçla yapılmaktadır; çamur debisinin düzenlenmesi ve çamurun bileşiminin homojen hale getirilmesi. Bu işlem sırasında koku

oluşabilir ancak kuru madde miktarı artmakta ve organik madde miktarı azalmaktadır. Ayrıca azot içeriği de, organik azotun amonyağa dönüşmesiyle azalır. Çamurların biriktirilmesi sırasında bakteri ve virüs miktarlarının azalması ile uygun bir dezenfeksiyon elde edilir (Aydın 2004).

➤ **Kompostlama**

İyi çürütülmüş olsalar bile atık su arıtma çamurlarının doğrudan tarımsal amaçlı kullanımı veya arazide bertaraf edilmeleri uygun değildir. Çürütülmüş ve kum yataklarda kurutulmuş çamurlar bile bir miktar patojenik organizma ve/veya kimyasal toksinler içerebilir (Anonim 2011).

Kompostlaştırma prosesi aerobik bir işlemdir (Akyarlı ve Şahin 2005). Temel aerobik bozunma bağıntısı aşağıda gösterilmiştir (Aydın 2004).



Kompostlaştırma üç tip olarak uygulanmaktadır;

1. Çamur keki ve kompost kütlesi büyük yığınlarda karıştırılır. Kompost yığını hava girişinin sağlanması ve aşırı ısınmanın önlenmesi amacıyla mekanik olarak karıştırılır. Bu yöntem geniş bir alana ihtiyaç duymaktadır.
2. Çamur keki ve kompost kütlesi karıştırılır ve hava verilen kanallar üzerine serilir.
3. Kompost kütlesi karıştırıldıktan sonra çamur keki bir karıştırıcı ile eşit dağılım sağlayacak şekilde havuz üzerine verilir. Çok düşük seviyede hava verilir ve son ürün havuzun tabanında toplanır.

İyi işletilen kompostlaştırma sistemlerinde bozunma sırasında sıcaklık yaklaşık olarak 70°C'ye kadar yükselir. Reaksiyon başlangıcında ilk türler mezofilik bakterilerdir, yaklaşık bir hafta sonra termofilik bakteriler, aktinomisetler ve termofilik mantarlar ortaya çıkarlar. Bozunma yavaşlarken, sıcaklık düşer ve tekrar mezofilik bakteriler ve mantarlar görülmeye başlar. Son kademelerde protozoalar, kurt yumurtaları vb. türlerde mevcuttur. Termofilik kompostlaştırma sonucu elde edilen nihai ürün patojenlerden tamamen arınmıştır (Aydın 2004).

Kompostlaştırma prosesiyle çamurun tüm tipleri işlenebilir. Ancak bununla beraber ham çamurların kompostlaştırılması esnasında işlenmiş çamura nazaran daha fazla koku oluşur ve %40 kadar daha fazla alana ihtiyaç duyulur. Diğer taraftan ham çamur daha hızlı ısınır ve daha iyi kurur (Yıldız ve Demir 2010).

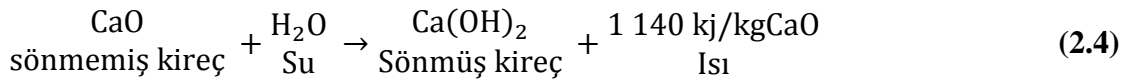
2.4.4.2 Kimyasal prosesler

➤ Kireç ile stabilizasyon

Kireç, çamurun suyunu verme özelliklerini geliştirmenin yanı sıra çamur stabilizasyonu amacıyla da kullanılmaktadır. Bu yöntemde çamura, pH değerini 12 veya daha yukarı çıkaracak miktarda kireç ilave edilir. Yüksek pH değeri, mikroorganizmalar için uygun olmayan bir ortam oluşturur. Bunun sonucu olarak da çamur ayrışmaz, koku kaybolur ve sağlık riskleri oluşmaz (Filibeli 2002).

İşlemden sönmüş kireç kullanılabilirdiği gibi, sönmemiş kireç de kullanılabilir ve bu durumda, açığa çıkacak ısıdan yararlanılarak kısmi bir kurutma ve etkili bir pastörizasyon işlemi de gerçekleştirilebilir.

Kireç sönmesi egzotermik (ısı veren) bir reaksiyondur



ve bu işlem sonucunda 1 kg CaO, 0,607 kg (OH)⁻ alkalinitesi meydana getirmektedir. Çamur ve sönmemiş kirecin homojen karışımı sırasında sönmemiş kireç çamurun bünyesindeki su ile tepkimeye girmektedir. Sönmemiş kireç kendi ağırlığının %32'si kadar su alarak sönmüş kireç formuna dönüşmekte, bunun sonucunda önemli ölçüde kurutma etkisi gerçekleşmekte ve sıcaklık yükselmektedir.

Uluslararası bilimsel araştırmalar kireç ile stabilizasyon sürecinin, birçok bakteri, virüs ve hatta dirençli parazitleri (askarit yumurtaları gibi) ihmal edilebilir seviyelerin altına düşürdüğünü kanıtlamıştır. Araştırma sonuçları, kireç/çamur reaksiyonu sonucu oluşan yüksek pH veya yüksek sıcaklık etkilerine dayandırılmıştır. Son dönemdeki laboratuvar ve endüstriyel ölçekteki araştırmalar da, sönmemiş kirecin çamur ile reaksiyonu sonucu oluşan yüksek pH ve yüksek sıcaklığın etkilerine yönelmiştir

✓ Kireç ile stabilizasyonun avantajları:

- Kullanıma açık ve satılabilir ürün oluşumu sağlanır
- Stabilize edilmiş çamurda yeniden patojen oluşma riski yoktur
- Koku giderilir, sinek oluşumunu azaltır
- Düşük yatırım maliyeti, küçük alan gereksinimi vardır
- Güvenilir operasyon için basit teknoloji ve az beceri yeterlidir
- İnşası kolay, parçaları kolayca elde edilebilir

- Katı madde içeriği artar, yapıyı geliştirir, işleme ve yayma özelliklerini geliştirir
- Kalsiyum hidroksit ve organik madde toprak yapısını geliştirir, bitki büyüme potansiyeli artar

✓ **Kireç ile stabilizasyonun dezavantajları:**

- Elde edilen ürün her toprak için kullanıma uygun olmayabilir
- Diğer stabilizasyon yöntemlerine kıyasla, (örneğin çürütme) taşınması gereken biyokati hacmi %15 ile %50 arasında artar ve bu da daha fazla taşıma maliyetine neden olur
- Koku oluşum riski hem proses sırasında hem de arazide uygulanması sırasında vardır
- Toz oluşum potansiyeli vardır
- Eğer son ürün kullanılmadan önce saklanırsa ve pH değeri 9,5'in altına düşerse tekrar patojen oluşma riski söz konusudur (Akyarlı ve Şahin 2005).

➤ **Nitrit işlem**

Nitrifikasyon, asidik bir ortamda (pH=2-3) çamurun 30 dakika süreyle bekletilmesiyle uygulanır. Aerobik bozunmada azot döngüsünde; organik azot, amonyak, nitrit ve nitrat dönüşümü meydana gelmektedir. Atık aktif çamur, aerobik stabilizasyon ünitesinde havalandırıldığında aynı döngü oluşacaktır. Yüksek NO₃⁻ konsantrasyonları, azotun büyük kısmının tamamen oksitlenerek son forma dönüşmüş olduğunu gösterir. 25°C'de 10 gün havalanma ile organik azot ve amonyak azotunun tamamen nitrata dönüştüğü belirtilmiştir. Aerobik koşullarda nitrifikasyon derecesi stabilitenin iyi bir göstergesi olmaktadır. Nitrifikasyon, kireçle stabilizasyonun pahalı olduğu küçük atıksu arıtma tesislerinde ve araziye sermeden önce kireçle stabilizasyonun uygun olmadığı durumlarda uygulanmaktadır (Aydn 2004).

2.4.4.3 Fiziksel prosesler

➤ **Termal kurutma**

Biyokati içerisindeki suyun buharlaştırılması ve nem içeriğinin azaltılması dışında patojen gideriminin sağlanması avantajı ile termal kurutma yöntemi son yıllarda önem kazanmıştır. Termal kurutma, çamurun nem içeriğini %10 veya daha altına indirmek için doğrudan veya dolaylı olarak ısı kaynağı ile teması olarak tanımlanır. Hem çamur taneciklerinin, hem de kurutucudan çıkan gazın sıcaklığı 80°C'yi aşmaktadır (Akyarlı ve Şahin 2005).

Çamurların kurutulması, çamur hacminin azaltılmasını ve kuru madde oranının %90 olması halinde dezenfeksiyon ve stabilizasyonu sağlamaktadır.

Kurutma ile nem seviyesi azaltılarak bakteriyolojik faaliyet tamamen engellenir. Enerji ihtiyacı, giderilen su hacmi ile karşılaştırıldığında susuzlaştırmadan daha fazladır (Aydın 2004).

➤ **Pastörizasyon**

Pastörizasyon, 30 dakika gibi çok kısa periyotlarda 70-80°C sıcaklıklarda çamurun ısıtılmasıdır. Bununla çamurdaki patojenlerin miktarı azaltılsa da tek başına kullanılan bir stabilizasyon yöntemi değildir (Aydın 2004).

2.4.5 Kurutma

Çamurun kurutulması, çamur içerisindeki suyun katı kısımdan ayrılarak buharlaştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Kurutma proseslerinin tasarımı ve optimizasyonu için ön şart buharlaşmanın anlaşılmasıdır. Çamur içerisindeki su farklı özellikler gösterdiği için genel olarak iki ana kısımda düşünülmektedir. Bunlardan birincisi; katı taneciklere bağlı olmayan serbest su, diğeri; buharlaştırılması zor olan bağlı su kısmıdır. Her çamur kurutma prosesi, çamur kompozisyonu ve çamurdaki suyun dağılımı sebebiyle farklılıklar göstermektedir. Çamur içerisindeki suyun doğal buharlaşmayla uzaklaştırıldığı havayla kurutma süreçleri daha az karmaşıktır, işletimi daha kolaydır. Mekanik ısı süreçlerin ise yüksek ilk yatırım, işletme ve enerji maliyetleri gerektirdiği belirlenmiştir (Salihoğlu ve Pınarlı 2007).

2.4.5.1 İndirek kurutucular

İndirek kurutucularda kurutulacak maddeye, dolaylı olarak, bir ısı transfer yüzeyi aracılığı ile ısı iletilir. Bu sistemde ısı aracı (ör: buhar, termal yağ) arıtma çamuru ile direk temasta değildir. Oluşan su buharının taşınması için küçük bir hava akımı kullanılabilir. Fakat genel olarak dolaylı kurutucularda hiç hava kullanılmamaktadır. Bu durum koku giderme masrafını en aza indirirken ısı yalıtımını en üst seviyede tutmaktadır. Çamurla ısı arasında temas olmaması, koku problemi olmaması, ısıtma sonucu çıkan gazın içerisindeki buharın kolayca yoğunlaştırılabilmesi, ısı geri kazanımının kolay olması, yoğunlaşmayan ve kötü kokan gazların hacimlerinin az olması ve buhar kazanında yakılabilmesi, kompakt, sessiz ve temiz olması, kolayca devreye sokulabilmesi, hızlı devreye girmesi ve çalışma sırasında az izleme gerektirmesi, daha az gaz sirkülasyonunun olması, daha küçük ekipman gerektirmesi, daha az sıcaklık farklılıkları, daha az patlama ve yanma tehlikesi olması indirekt kurutucuların avantajları arasında sayılabilir. Çamur yapışması ise indirekt kurutucuların bir dezavantajıdır.

Çamur katı madde miktarı %45'in üzerine çıkarılabilirse, yapışma sorununa çözüm getirilebilir. Bazı kurutucularda kurutulmuş çamur sisteme ilave edilerek sorun çözülebilir (Yıldız ve Demir 2010).

2.4.5.2 Direk kurutucular

Direk kurutucularda, arıtma çamuru ile buharlaşma sağlayan ve aynı anda su buharını sistemden çıkaran ısıtılmış gaz arasında direk temas vardır. Kurutmak için kullanılan gazın ısısı, arıtma çamuruna direkt olarak aktarılmaktadır. Bu işlem gaz ve arıtma çamurunun arasında yoğun bir temas olmasını gerektirmektedir. Gaz ve arıtma çamuru arasında oluşan yoğun temas ve iyi ısı transferi sonucunda direk kurutucuların spesifik performansları dolaylı kurutuculardan daha iyidir. Buna ek bir avantaj olarak direk kurutucular mekanik tasarım olarak daha basittirler. Kullanılan gazların yüksek oranda kirletici taşınmasından dolayı gaz arıtımına ihtiyaç duyulması, yüksek ısılarda çalışmaya uygun olmasından dolayı patlama riskinin olması direkt kurutucuların dezavantajları arasında sayılabilir. Gazların sisteme tekrar devir daim edilmesi mümkün olsa da bu çok daha karmaşık kurutma ekipman tasarımı gerektirmekte ve böylelikle direkt kurutucuların avantajlarını önemli ölçüde azaltmaktadır.

Harcanan enerji açısından bakılırsa bir kütleden suyun, buharlaştırma/kurutma yöntemiyle çıkarılması başka mekanik metotlarla karşılaştırıldığında, maliyeti genel olarak daha yüksektir.

Bu nedenle kurutma öncesinde yeterli derecede mekanik olarak su çıkarma işlemi gerçekleştirilmelidir. Granül üretme işlemini içeren kurutma tesisleri diğer metotların çoğuna göre daha fazla mali yatırım gerektirmekte olsa da, öte yandan kurutma, arıtma çamurunun hacminde büyük miktarlarda azalmaya neden olmakta ve depolanabilen ve hijyenik bir ürün üretmektedir. Hacimdeki büyük azalmadan dolayı kuru arıtma çamuru nakliye, işleme ve depolama maliyetlerini önemli ölçüde azaltmaktadır (Yıldız ve Demir 2010).

2.5 İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP); nehir, deniz, göl, akarsu vb. sucul ortamlardaki ve hatta topraktaki mevcut kirleticileri gidermek amacıyla kullanılabilen çeşitli yükseltgenme yöntemlerinin genel adıdır (Kaplan 2007). İOP'nin ortak özelliği, ortamda OH• (hidroksil) radikallerinin reaktivitesini arttırarak kirleticilerin mineralizasyonunu sağlamak, kirletici maddeyi tamamen gidermek ve oksidasyon yan ürünlerini de tehlikesiz ve kendiliğinden parçalanabilir forma dönüştürmektir. İleri oksidasyon proseslerinde farklı reaktif sistemler kullanılsa da tümünde amaç OH• radikallerinin üretimidir (Ekizoğlu 2008).

Hidroksil radikalleri, hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO₂ ve H₂O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Çokay ve Şengül 2006). Çizelge 2.12’de suda bulunan oksidant ve bunların oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Anonim 1998).

Çizelge 2.12. Suda bulunan bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri (Anonim 1998)

Oksidant	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
(•OH)	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Perhidroksi radikali	1,70
Permanganat iyonu	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

İleri oksidasyon proseslerinin verimi; başlangıç oksidant konsantrasyonu, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örneğin ışınlama dozu) bağlıdır. Başlıca avantajları kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalitesindeki salınımlara karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H₂O₂, ozon) kullanılmasından dolayı özel güvenlik gereksinimi ve yüksek enerji iç ihtiyacıdır.

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında, hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit ve çinko oksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır. İspatlanmış ileri oksidasyon prosesleri Çizelge 2.13’de verilmektedir (Ekizoğlu 2008).

Çizelge 2.13. İleri oksidasyon prosesleri (Ekizoğlu 2008)

Oksidasyon Prosesleri	Açıklamalar
H_2O_2/Fe^{+2}	Fenton
H_2O_2/Fe^{+3}	Fenton-benzeri
$H_2O_2/Fe^{+2}(Fe^{+3})/UV$	Foto yardımcı Fenton
H_2O_2/Fe^{+3} - Oksalat	-
Mn^{+2} /Oksalik asit/Ozon	-
$TiO_2/h\nu/O_2$	Fotokataliz
O_3/H_2O_2	-
O_3/UV	-
H_2O_2/UV	-

İleri oksidasyon prosesleri 2 gruba ayrılır (Yonar 2011):

1) Fotokimyasal olmayan ileri oksidasyon prosesleri

- Fenton-Fenton benzeri
- Yüksek pH'da ozonlama
- Ozon/ H_2O_2
- Islak hava oksidasyonu

2) Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

- Homojen proses
Vakum UV fotoliz
UV/ H_2O_2
UV/ O_3
UV/ O_3/H_2O_2
Foto-Fenton
Elektro Fenton
- Heterojen proses
TiO₂/UV

2.5.1 Fotokimyasal olmayan ileri oksidasyon prosesleri

2.5.1.1 Fenton prosesleri

Bu sistemin etkinliği ilk kez 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından gözlenmiştir. Ancak 1930'lu yıllara kadar sistemin mekanizması açığa çıkarılamamıştır. 1876 yılında Fenton maleik asidi H_2O_2 ve düşük derişimde Fe^{+2} tuzunun karışımı ile muamele etmiş ve

renkli bir ürün elde etmiştir. 1894 yılında yayınlanan makalede, maleik asidin H₂O₂ ile oksidasyonunun Fe²⁺ iyonları tarafından katalizlendiği ve oluşan renkli ürünün dihidroksimaleik asit olduğu belirlenmiştir (Fenton 1894). Daha sonra H₂O₂/metal iyonu kombinasyonları bir çok maddenin osidantı olarak kullanılmış ve “Fenton Reaktifi” olarak adlandırılmıştır (Kaplan 2007). Fenton ayırıcının oksidasyon gücü, asit ortamda, hidrojen peroksidin demir katalizörü ile dekompozisyonu esnasında yüksek oksidasyon potansiyeline sahip (2,8 eV) OH• radikallerinin oluşumuna bağlıdır (Gökkuş ve Çiner 2010).

Bu prosesin aşamaları genelde şu şekilde ifade edilmektedir;

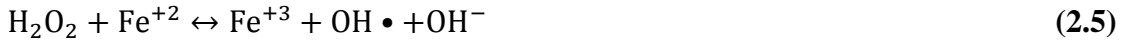
a. Asit ilavesiyle pH değerini yaklaşık 3'e ayarlamak,

b. Fe⁺² tuzu ilave etmek,

c. H₂O₂ eklemek,

d. Reaksiyona tabi tutmak ve katıları ayırdıktan sonra kireç sütü veya kostik soda ile nötralize etmek şeklindedir (Hanay ve Hasar 2007).

Fenton proses, asidik şartlar altında Fe⁺² iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



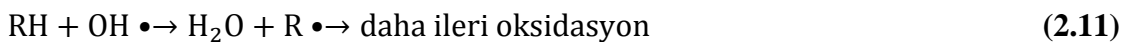
Demir iyonu, H₂O₂'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe⁺³ iyonunun H₂O₂ ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.



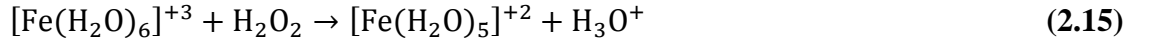
Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organik maddeleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan R• (organik radikaller) üretilmektedir.



Organik serbest radikaller Fe^{+3} ile okside edilebilir, Fe^{+2} ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir.



Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona girerler (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).



➤ Fenton sisteminin avantajları

Zararlı atıkların işleme tabi tutulmasında Fenton reaktiflerinin kullanımı önemli avantajlara sahiptir. Bu avantajları şöyle sıralayabiliriz:

- Demirin sadece katalitik miktarı kullanılır.
- Kullanılmayan Fe^{2+} çözüldüğüden kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- Fe^{2+} tuzları ve H_2O_2 toksik maddeler değildirler.
- H_2O_2 yine kendisi gibi toksik olmayan H_2O ve O_2 gibi maddelere bozunur.
- Fenton reaksiyonu sonucu meydana gelen hidroksil radikallerinin sudaki mevcut kirleticileri mineralize etmedeki etkinliği çok yüksektir.
- H_2O_2 ve Fe^{2+} tuzlarının ucuz ve kolay bulunabilir olmasından dolayı sistem ekonomiktir.
- Klorlama ve ozonlama işlemlerindeki gibi oksidasyon prosesi sırasında klorlu organik bileşikler oluşmaz.

Bu kadar çok avantajının yanında, optimum koşullar (pH ve reaktif oranları gibi) sağlandığı takdirde hiçbir dezavantajının olmaması da Fenton reaksiyonu ile oksidasyonun tercihinde en büyük etkidir (Kaplan 2007).

Günümüzde Fenton reaktifi çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atıksu uygulamaları ve kirlenmiş katı matrislerin iyileştirilmesi için uygulanır (örneğin katılar, çökelti veya çamurlar). Ayrıca Fenton oksidasyonu biyoremediasyon (biyoyileştirme) teknikleri ile kombine edilerek de kullanılan bir prosestir (ya daha fazla oksidasyon için ön uygulama olarak ya da son uygulama olarak kullanılır) (Flotron ve ark. 2005).

Fe^{+2}/H_2O_2 ve Fe^{+3}/H_2O_2 reaktantları organik kirleticilerin bozunmasında etkili olmalarına rağmen, organik maddenin tam bir mineralizasyonunu sağlamaz. Kullanılan H_2O_2

miktarına göre %40-60 oranında mineralizasyon gerçekleştirilir. Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir (Arslan Alaton ve Gürses 2004).

➤ **Fenton prosesini etkileyen faktörler**

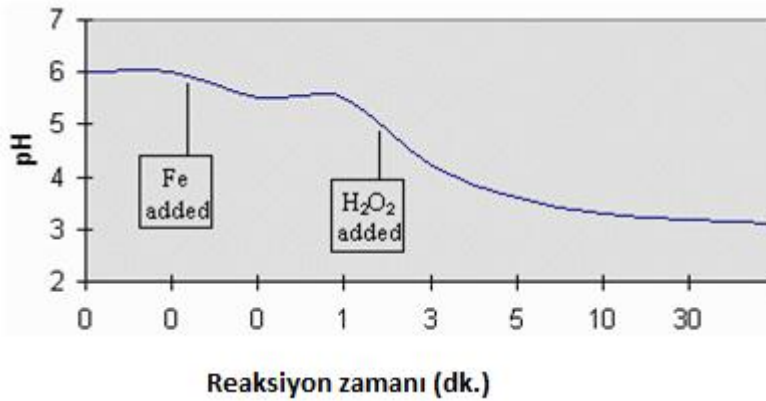
a) pH

pH değeri OH• radikallerinin oluşumuna ve bu da oksidasyon verimine etki etmektedir. H₂O₂'in ayrışması için H⁺ iyonları gerekir. Dolayısıyla, maksimum miktarda OH• radikali oluşumu ancak asidik bir ortamda gerçekleşir. pH değeri 1-2 iken oluşan OH• radikalleri, H⁺ iyonları tarafından kullanılmakta, pH değeri arttıkça da OH• radikallerinin oksidasyon potansiyeli azalmaktadır (Solmaz ve ark. 2010).

Nötral pH'larda demir iyonları daha çok hidroksil kompleksleri (Fe(OH)²⁺, Fe(OH)⁺) şeklinde bulunur. Fe⁺² oksidasyonunun ortam pH'sına bağlı olması sadece Fe⁺²'nin değil Fe(OH)⁺'in de oksidasyonunu sağlar.



Daha yüksek pH'larda Fe(OH)₃ çökeceğinden H₂O₂'in H₂O ve O₂'e bozunmasına sebep olur. Fenton reaksiyonunun tipik pH profili Şekil 2.3'de gösterilmektedir (Kaplan 2007).



Şekil 2.3. Fenton reaksiyonunun tipik pH profili (Kaplan 2007)

Bu durum, UV ışınının ortamdaki iletimini engellemesi ve pestisit degradasyonunun azalmasına neden olması nedeni ile Foto-Fenton prosesleri açısından daha önemlidir. Fenton reaksiyonlarında maksimum degradasyon verimi için belirlenen optimum pH değeri 2-4 aralığında olup, çoğunlukla pH 3 civarındadır (Solmaz ve ark. 2010).

b) Demir iyonu (Fe^{+2}/Fe^{+3}) etkisi

Demir iyonları, H_2O_2 üzerinde katalitik ayrıştırma etkisine sahiptir. Fenton reaksiyonunda katalisit olarak kullanılan demir iyonunun (Fe^{+2}/Fe^{+3}) değeri ve başlangıçtaki miktarı, H_2O_2 ile reaksiyonu neticesinde oluşan $OH\cdot$ radikalleri miktarına ve dolayısıyla pestisit degradasyonuna etki etmesi nedeni ile önemlidir (Solmaz ve ark. 2010).

Fe^{+2} iyonu kullanılarak gerçekleştirilen Fenton reaksiyonunda, Fe^{+3} iyonu kullanılarak gerçekleştirilen Fenton-benzeri reaksiyonuna nazaran, $OH\cdot$ radikallerinin oluşumu daha hızlı, miktarı daha fazla ve dolayısıyla pestisit degradasyon verimi daha yüksek ve reaksiyon süresi daha kısadır (Pignatello 1992). Fenton reaksiyonunda Fe^{+2} iyonu doğrudan H_2O_2 ile reaksiyona girerek $OH\cdot$ radikallerini oluşturur. Fenton-benzeri reaksiyonunda ise Fe^{+3} iyonu önce Fe^{+2} iyonuna indirgenir, bu nedenle $OH\cdot$ radikallerinin oluşumu daha yavaştır (Zapata ve ark. 2009).

Fenton reaksiyonunda Fe^{+2} iyonu hızlıca Fe^{+3} iyonuna dönüşür. Bu reaksiyon hızlı ve en fazla pestisit degradasyonunun gerçekleştiği aşamadır. Bu aşamada H_2O_2 hızlıca tüketilir ve daha sonraki reaksiyon kademesinde Fe^{+3} iyonları ile H_2O_2 'nin ayrışması yavaşlar. Fe^{+3} iyonunun azalımı, Fe^{+2} iyonunun azalımından daha düşüktür ve bu degradasyon hızını belirleyen adımdır. Fenton reaksiyonu (Fe^{+2}/H_2O_2) çok kısa süre içerisinde Fenton-benzeri (Fe^{+3}/H_2O_2) reaksiyonuna dönüşür.

Belirli bir pestisit konsantrasyonu için kullanılan başlangıçtaki demir iyonu miktarı arttıkça, ilave üretilen $OH\cdot$ radikalleri nedeni ile pestisit degradasyon verimi de artmaktadır. Ancak ortamda optimum miktardan daha fazla demir iyonu (Fe^{+2} veya Fe^{+3}) olması durumunda, Fenton veya Fenton-benzeri reaksiyonlarından gelen çok fazla miktardaki Fe^{+3} iyonu, asidik ortamda kolaylıkla $Fe(OH)^{+2}$ formuna geçerek demirhidroksil çamuru oluşumuna neden olur. Bu durumda özellikle de foto-Fenton prosesinde pestisit degradasyon verimi azalır. Ortamda optimum miktardan daha az demir iyonu olması durumunda ise demir iyonunun hızlıca tüketilmesi nedeniyle H_2O_2 'in ayrışması durur ve degradasyon verimi azalır (Solmaz ve ark. 2010).

c) Hidrojen peroksit konsantrasyonu

Başlangıçtaki H_2O_2 miktarı $OH\cdot$ radikallerinin oluşumuna ve özellikle de pestisit degradasyonu sonucu oluşan yan ürünlerin mineralizasyonuna etki etmektedir. Belirli bir pestisit konsantrasyonu için kullanılan başlangıçtaki H_2O_2 miktarı arttıkça, ilave üretilen $OH\cdot$ radikalleri nedeni ile pestisit degradasyon verimi de artmaktadır. Ancak optimum miktardan daha fazla ortamda bulunan H_2O_2 , $OH\cdot$ radikalleri ile reaksiyona girerek çok daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olan $HO_2\cdot$ radikallerinin oluşmasına neden olur (reaksiyon

2.10). OH• radikallerinin, H₂O₂ tarafından tüketildiği bu durumda oksidasyon potansiyeli dolayısıyla pestisit degradasyon verimi azalır. Ortamda optimum miktardan daha az H₂O₂ olması durumunda ise daha az miktarda OH• radikali oluşmasından (reaksiyon 2.5) dolayı oksidasyon verimi ve mineralizasyon derecesi düşük olur (Solmaz ve ark. 2010).

Kakarla ve ark. stabilize ve seyreltik H₂O₂ (%5-20)'nin egzotermik Fenton uygulamaları boyunca güvenli bir çalışma ortamı geliştirmediğini bildirmişlerdir. Ama aynı zamanda konsantre H₂O₂ (%30-35 ticari kalite)'ye kıyasla iyileştirme uygulamaları sırasında daha iyi verimle sonuçlanır (Kakarla ve ark. 2002).

d) Fe/H₂O₂ oranının etkisi

Fenton reaksiyonunun sağlıklı bir şekilde gerçekleşmesi için optimum koşullar sağlanmak zorundadır. pH'ın önemi yanında Fe²⁺ ve H₂O₂ oranları da oldukça önemlidir. Aksi halde organik maddelerin parçalanmasında önemli rol oynayan OH• radikallerinin inhibisyonu ve reaksiyona girme eğilimlerinde azalma söz konusu olabilmektedir (Kaplan 2007).

Başlangıçta demir iyonu miktarına nazaran H₂O₂ miktarı az ise reaksiyon hızlıdır, reaksiyon süresi kısadır ve degradasyon oranı fazladır. Çünkü; oluşan OH• radikalleri, reaksiyon hızının daha fazla olması nedeniyle öncelikle Fe⁺² iyonu ile reaksiyona girer, H₂O₂ ile girmez. Başlangıçta demir iyonu miktarına nazaran H₂O₂ miktarı fazla ise reaksiyon yavaştır, reaksiyon süresi uzar ve degradasyon oranı azalır. Çünkü; Fe⁺² iyonu hızlıca Fe⁺³ iyonuna yükseltgenir ve bundan sonraki Fe⁺³ iyonunun zincir reaksiyonları ile H₂O₂'nin ayrışması yavaşlar (Solmaz ve ark. 2010).

Neyens ve Baeyens (2003b)'ye göre yüksek [Fe⁺²]₀/[H₂O₂]₀ (≥ 2) oranında reaksiyon 2.5'in sonucu olarak üretilen OH•, Fe⁺² iyonları ile reaksiyona girer (reaksiyon 2.6) ve hidrojen peroksitle girmez (reaksiyon 2.10). Bu açıklamadan şu sonuç çıkarılabilir: OH• ve Fe⁺² iyonları arasında reaksiyon, OH• ve hidrojen peroksit arasında olan reaksiyondan 10 kat daha hızlıdır. [Fe⁺²]₀/[H₂O₂]₀ (=1) oranında, hidrojen peroksit hızlıca tüm Fe⁺² iyonlarını Fe⁺³ iyonlarına dönüştürür (reaksiyon 2.5). Sonra hidrojen peroksit Fe⁺³ iyonlarının yer aldığı radikal zincir reaksiyonları ile yavaş yavaş ayrışır (reaksiyon 2.7). Fe⁺³ iyonlarının azalması (reaksiyon 2.7 ve 2.8), reaksiyon 2.5'den önemli miktarda daha düşüktür ve hız belirleyici basamaktır. Düşük [Fe⁺²]₀/[H₂O₂]₀ (<<1) oranında hidrojen peroksitin başlangıçta hızlı tükenmesinin ardından yavaş yavaş ayrışması Fe⁺³ iyonları sebebiyle oluşur (radikal zincir reaksiyonlarına sebep olan Fe⁺³ sistem). Fe⁺³ iyonları ile hidrojen peroksitin ayrışması hemen hemen durur. OH•, H₂O₂ ile reaksiyona girer (reaksiyon 2.10 ile HO₂• üretimi). Bu yüzden ilave üretilen HO₂•, Fe⁺² iyonları ve Fe⁺³ iyonlarının azalması ile radikal zincir

reaksiyonlarına katılır (reaksiyon 2.9 ve 2.10) ve hidrojen peroksitin daha fazla tüketiminin oluşmasını sonuçlandırır.

e) Sıcaklığın etkisi

Fenton reaktiflerinin bulunduğu ortamda sıcaklığın artmasıyla reaksiyonun da arttığı 20°C'den düşük sıcaklıklarda daha belirgindir. Fakat sıcaklık 40-50°C'nin üzerine çıktığında H₂O₂'ten randımanlı bir şekilde yararlanma oranı azalmaktadır. Bu durum pratik uygulamada sorun yaratır. Bu sorun H₂O₂'in H₂O ve O₂'e ayrışmasının hızlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden birçok ticari uygulamada Fenton reaksiyonları 20-40°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmektedir.

Fenton reaksiyonu uygulamalarında, yüksek dayanıklılığa sahip atıkların kullanıma uygun hale getirilebilmesi için reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklığa hızla değil daha ılımlı ve hafifletilmiş bir artışla ulaşmak daha yararlı olacaktır. Bu da H₂O₂'in ortama kontrollü eklenmesiyle mümkün olabilmektedir. Sıcaklıktaki bu ılımlı artış sadece ekonomik yönden değil aynı zamanda güvenlik nedeniyle de istenmektedir (Kaplan 2007).

f) Reaksiyon süresinin etkisi

Tam bir Fenton reaksiyonu için zaman, birçok değişkenden önce özellikle katalizör dozuna ve organik maddelerin dayanıklılığına bağlıdır. Örneğin, katalizörün 250 mg/L'den az olduğu durumda, basit bir fenol oksidasyonunda gözlenen tipik reaksiyon zamanı 30-60 dakika aralığındadır. Fakat daha kompleks veya daha konsantre kirlilikler için aynı miktarda katalizörle reaksiyon birkaç saat hatta daha fazla sürebilir. H₂O₂'in fazlası birçok atık suyun analizinde girişim yapar ve reaksiyon süresi uzar; bu da istenmeyen bir durumdur. Ortamdaki fazla H₂O₂ pH 7-10 aralığına yükseltilerek veya bisülfid çözeltileri ile nötralleştirilerek uzaklaştırılabilir (Kaplan 2007).

g) Kirletici konsantrasyonu

Genellikle, daha düşük kirletici konsantrasyonu uygundur. Endüstriyel atıksular için çoğu zaman Fenton prosesle oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir. Fenton prosesle p-klorofenolün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı çalışmada, p-klorofenolün parçalanma ürünü olan klor iyonunun 50 mM olması halinde Fenton prosesle p-klorofenolün parçalanma veriminin oldukça azaldığı bulunmuştur (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

Optimum miktarları belirlenen sabit bir Fe⁺²/H₂O₂ oranı için oluşan OH• radikali miktarı da sabittir. Bu nedenle, aynı optimum şartlarda artan pestisit konsantrasyonuna karşı pestisit degradasyon hızı azalma gösterir (Solmaz ve ark. 2010).

h) Tamponlayıcı tipi

pH ayarlamada kullanılan tamponlayıcının tipi de önemlidir. En yüksek oksidasyon verimini asetat tamponu verirken, en az verim fosfat ve sülfat tamponu ile edilmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

i) UV radyasyonunun etkisi

UV radyasyonu kullanılması ile oluşan Foto-Fenton prosesinin pestisit degradasyon verimi Fenton proseslerine nazaran daha fazladır. Çünkü, UV ışını hem Fenton reaksiyonunda ilave OH• radikallerinin oluşumuna, hem de Fe⁺³ iyonunun indirgenmesi ile Fe⁺² katalistinin tekrar oluşumuna öncülük eder (Solmaz ve ark. 2010).

j) Sıvı /katı(L/S) oranının etkisi

Genellikle kirlenmiş toprak ve atıksu uygulamaları için Fenton prosesinde, L/S oranı 5:1 olan veya daha yüksek L/S oranına sahip çamur sistemleri kullanılır (Northup ve Cassidy 2008). Ancak yüksek L/S (sulu çamurlar)'de uygulanan Fenton prosesi tehikeli katı atıklarda kirleticilerin uzaklaştırılmasında optimum değildir. Sebebi, kirleticilerin uzaklaştırılması için gerekli uzun zamandan dolayıdır. İlaveten yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip çamurlar ve yüksek hacimlerde atıksular üretilir. Üstelik çamurlar hala tehlikeli atık olabilir ve daha fazla uygulama gerekebilir. Bu yüzden L/S oranı çok önemlidir. L/S, optimum Fenton dozlarında artışın oransız olmasına sebep olur. Geleneksel Fenton prosesi ile kıyaslandığında, SSFP (yarı katı Fenton prosesi) kontrollü prostedir (L/S kontrol edilebilir faktördür).

Fe⁺² ve H₂O₂ arasında oluşan reaksiyon ve etkileşimden OH• üretilir (reaksiyon 2.5). Reaksiyon 2.5'e göre, OH•'nin konsantrasyonu, yüksek L/S'ye kıyasla (örneğin geleneksel sulu çamur sistemleri L/S≥5:1) düşük L/S'de artmıştır. Ancak düşük L/S değeri tamamen düşük bir değer değildir, bir eşik değeri vardır. Böylece, hedef organik kirleticilerin oksidasyonu için daha fazla OH• radikalleri elde edilir. Ayrıca OH•'nin artan miktarları Fe⁺² ile rekabete neden olur. Diğer taraftan, Fe⁺² ve H₂O₂'nin konsantrasyonları, yüksek L/S'de düşer. Bu durumda OH• radikallerinin üretimi düşer, hedef organik kirleticilerin oksidasyon oranı azalır ve ayrılan H₂O₂'nin miktarı artar. Sonuç olarak, OH•'nin üretim ve tüketim dengesine dayalı, maksimum miktarda OH•'nin üretilmesini sağlamak için, kesin L/S değeri vardır. Dönüşüm sürecinde dikkat edilen, SSFP'de ısı ve kütle dönüşümü olabilir. Fenton prosesinin zincir reaksiyonları, ortamda yeterli OH• olduğunda aktive edilebilir. Genellikle Fenton prosesinde, ekzotermik reaksiyonlar ile kuvvetli oksidasyon oluşur. Yüksek L/S içeren ortamlarda yüksek kütle dönüşümü ve daha sonra düşük L/S meydana gelir. Hu ve ark. (2009) yaptığı önceki çalışmada, Fenton reaktiflerinin (Fe⁺² ve H₂O₂) optimum konsantrasyonlarında, L/S arttığında kinetik hız azalır. SSFP'de ısı dönüşümünün etkisi kütle dönüşümünden daha

büyüktür. Fakat yüksek L/S, ısı dönüşümünü arttırır. Ancak bu optimum seçenek değildir. Böylece optimum L/S elde edilmesinde, dönüşüm ve OH•'nin durumunun integre edilmesi gereklidir (Hu ve ark. 2011).

2.5.1.2 Ozon–hidrojen peroksit prosesi

Hidrojen peroksit su içerisinde ozon molekülleri ile çok yavaş reaksiyona girerken, hidrojen peroksitin sudaki reaksiyonu sonucu oluşan HO₂⁻, moleküler ozon ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Glaze ve ark. (1987) yaptıkları çalışmalarda, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve OH• radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H₂O₂ aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008). Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise aşağıdaki gibidir:



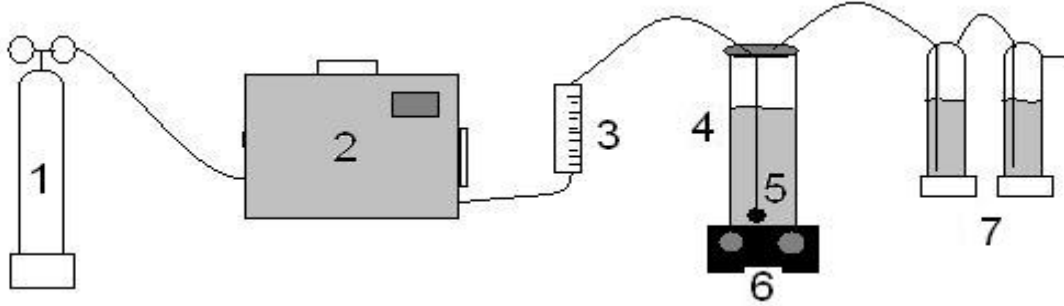
Sonuç olarak, düşük konsantrasyonlarda bile HO₂⁻ iyonları başlangıç ozon parçalanması ve hidroksil radikallerinin oluşumunda çok etkilidir. Ozon tarafından tüketilen HO₂⁻ iyonları reaksiyon 2.18'e göre değişen kimyasal denge sonucunda tekrar üretilir. Daha yüksek pH değerlerinde daha fazla H₂O₂, HO₂⁻ iyonlarına ayrışır. Bunun sonucunda, ozon parçalanma oranı, pH değerlerinin artmasıyla artacaktır. Daha sonra, hidroksil radikalleri oluşur, bu durumu radikal zincir reaksiyonlarının yayılması ve yüksek pH koşullarındaki ozonlamada meydana gelen benzer mekanizmalarla kirleticilerin oksidasyonu takip eder (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

2.5.1.3 Yüksek pH'ta ozonlama (pH>11)

Ozonun, OH⁻ iyonlarıyla olan tam reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008):



Ozonlama düzeneği Şekil 2.4’de verilmiştir (Eren ve ark. 2007).



Şekil 2.4. Ozonlama düzeneği (Eren ve ark. 2007)

1- oksijen tüpü, 2- ozon jeneratörü, 3- akış ölçer, 4- cam ozonlama tüpü, 5- difüzer, 6- manyetik karıştırıcı, 7- gaz yıkama şişeleri

Stahlin ve Hoigne (1982), ozonlama prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini göstermişlerdir. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu $\text{OH}\cdot$ oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin bulunduğu bir ortamda, ozon ve hidroksit iyonu ile başlayan kapalı zincir reaksiyonu, $\text{OH}\cdot$ ve radikal-radikal çifti prosesleriyle parçalanır. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve/veya mikro kirleticilerin de $\text{OH}\cdot$ radikallerince reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile ilgili olacak şekilde kirletici maddenin hem ozonla hem de $\text{OH}\cdot$ radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise ($\text{pH} > 10,3$) karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

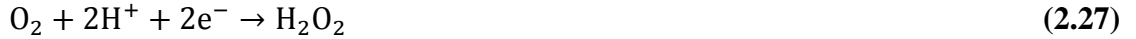
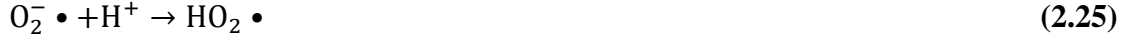
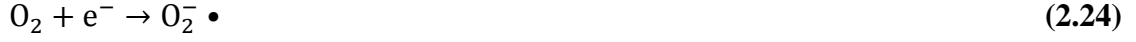
2.5.1.4 Elektro-Fenton yöntemi

Elektro-Fenton prosesinde organik madde ayrıştırılması platinyum, PbO_2 , IrO_2 veya boron-doped diamondtan yapılan yüksek oksijen voltajlı anot elektrotun yüzeyinde adsorblanan $\text{OH}\cdot$ radikalleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Elektro-Fenton prosesi, anyon-değiştirici bir membran ile iki yarım hücreye bölünürse Fenton reaksiyonu anodik yarım hücrede meydana gelmektedir. Bu tip Fenton prosesi, anodik Fenton prosesi olarak tanımlanmaktadır. Anodik ve katodik Fenton proseslerinin kombinasyonu ise peroksi-koagülasyon prosesi olarak tanımlanmaktadır. H_2O_2 , asidik ortamda grafit, camsı karbon, civa, karbon keçe ve/veya oksijen-difüzyon katot üzerinde dioksijenin iki-elektron indirgemesi ile elektriksel olarak üretilmektedir. Elektro-Fenton prosesinde; reaksiyon öncesi

katot elektrot oksijen ile doyurulmakta, daha sonra sisteme demir tuzlarının ilavesiyle reaksiyon başlatılmaktadır (Solmaz ve ark. 2010).

Elektro-Fenton sisteminde gerçekleşen reaksiyonlar

Katotta gerçekleşen reaksiyonlar



Katotta 2.24; 2.25; 2.26; 2.27; 2.5 ve 2.28 reaksiyonları meydana gelir. Yine katotta meydana gelebilen ve oluşumu istenmeyen iki tepkime şöyledir (Kaplan 2007):

- Katot-çözelti ara yüzeyinde H_2O_2 birikimine bağlı olarak H_2O_2 ' in suya indirgenmesi



- Hidrojen gazı çıkışı



Anotta gerçekleşen reaksiyonlar

Anot bölümünde sadece suyun oksidasyonu sonucu moleküler oksijen üretilir.



Sistemde kullanılan oksijenin %75'i bu reaksiyon sonucu oluşan oksijenden sağlanır. OH•radikalinin oluşumuna ilişkin reaksiyonlar, 2.24; 2.32; 2.5 ve 2.28 reaksiyonlarında yer almaktadır (Kaplan 2007).



Elektro-Fenton prosesine ait kimyasal net bağıntı bu dört reaksiyonun toplanmasıyla elde edilir (Kaplan 2007).



Elektro-Fenton ve peroksi-koagülasyon proseslerine, UV ışın kaynağının ilave edilmesi ile organik madde ayrışmasının önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Bu tip Fenton

prosesleri; fotoelektro-Fenton ve fotoperoksi-koagülasyon prosesi olarak tanımlanmaktadır (Solmaz ve ark. 2010).

✓ **Elektro-Fenton sisteminin avantajları**

Bu prosesin de, foto-Fenton prosesi gibi, Fenton sistemine ek avantajları vardır (Kaplan 2007). Bu ek avantajları şöyle sıralayabiliriz:

- H₂O₂ ihtiyaç duyuldukça yerinde ve sürekli üretilebilir. Bu nakliye ve depolamayı ortadan kaldırır.
- Seyreltik H₂O₂ çözeltisi işlem sırasında güvenliği artırır.
- Üretim prosesi ılımlı sıcaklık ve basınçta basitçe gerçekleştirilir.
- Fe²⁺ katotta tekrar üretilebilir.
- Oksijen veya hava gönderilmesi tepkime çözeltisinin karışımını artırır.

✓ **Prosesin giderilebilir dezavantajları**

- H₂O₂ katot ara yüzeyinde birikebilir ve belki kısmen bozunabilir.
- Yüksek derişimlerde protonlar elektronlar ile yarışır ve hidrojen gazı açığa çıkar.

Her iki etkide H₂O₂ üretiminde akım verimini azaltır. Bu nedenle asidik çözeltilerde, katodik potansiyel ve çözelti pH'sı akım veriminin kontrolünde iki önemli faktördür (Kaplan 2007).

2.5.1.5 Fenton benzeri proses

Fenton reaksiyonu Fe⁺² ve H₂O₂ ile başlar (reaksiyon 2.5), Fenton-benzeri proses reaksiyonu Fe⁺³ ve H₂O₂ ile başlar (reaksiyon 2.34). İki prosesi ayırmak imkansızdır. Çünkü Fenton zincir reaksiyonlarında Fe⁺² ve Fe⁺³ vardır. Fenton oksidasyonu Fe⁺²'nin eklenmesi ve hızlıca Fe⁺³'e oksitlenmesi ile başlar. Fenton reaksiyonlarında hidroksil radikalleri çok çabuk oluşur. Demirin ilk oksidasyon durumu ne olursa olsun böyle davranır. Ancak pratikte büyük fark, Fenton oksidasyonunun başlangıcında hidroksil radikallerinin hızlı bir şekilde üretilmesidir. Oysa Fenton-benzeri oksidasyon prosesinde hidroksil radikallerinin oluşma hızı yavaştır (Dengy ve Englehardt 2006).



Bu sebeple Fenton oksidasyon reaksiyonunun hız sabiti, Fenton benzeri oksidasyon reaksiyonundan büyüktür. Böylece Fenton benzeri oksidasyon tepkimesi hız sınırlayıcı bir adım olur ve hidroksil radikallerinin oluşumunu yavaşlatır. Fenton reaksiyonu için optimum pH=3, Fenton-benzeri proses reaksiyonu için optimum pH=4,5 altıdır (Dengy ve Englehardt 2006).

Dengy ve Englehardt (2006) tarafından bildirildiğine göre; Rivas ve ark. (2003) Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonun, benzer organik uzaklaştırma verimine sahip olduğunu göstermişlerdir. Ancak Kim ve ark. (2001)'a göre; Fenton reaksiyonu, Fenton benzeri reaksiyona göre daha yüksek KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) uzaklaştırma verimine sahiptir ve daha yüksek BOİ₅/KOİ oranı sağlar (Dengy ve Englehardt 2006).

2.5.1.6 Islak hava oksidasyon prosesi

Islak hava oksidasyonu bir sulu faz oksidasyon prosesi olup, yüksek sıcaklık ve basınçta (105-320°C, 05-20 MPa) organik maddelerle kirletilmiş halde bulunan çamur, sulu çözeltiler ve direk olarak fabrika atık sularına uygulanabilir. Kullanılan oksitleyici maddelerden en yaygın olanı oksijendir. Bu şartlarda su, subkritik durumda olduğu için bu yönteme subkritik su oksidasyonu da denilmektedir.

Bu oksidasyon yönteminde oksidant olarak hava, oksijen ve diğer oksitleyici maddeler (hidrojen peroksit, potasyum permanganat) kullanılabilir. Hidrojen peroksit, su ve oksijenin bir kombinasyonu olup normal şartlar altında zayıf bir oksidanttır. Endüstride hidrojen peroksit kullanımı oldukça yaygındır ve yıllardır kağıt ve tekstil endüstrisinde ağartıcı olarak kullanılmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksit çok iyi bir oksidant özelliğine sahip olmaktadır, bu nedenle süperkritik su ve ıslak hava oksidasyon sistemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksitin bozunması sonucu ortaya çıkan serbest radikallerin hızlı oksidasyonlarda önemli rol oynadığı ortaya çıkmıştır. Ticari ıslak hava oksidasyon sistemi temel olarak beş ana kısımdan oluşmaktadır; yüksek basınçlı besleme pompası, serbest oksidant kaynağı, reaktör, ısı merkezi ve proses regülatörü. Islak hava oksidasyonu şartlarında oksijen yerine hidrojen peroksit kullanıldığı zaman yöntemin ismi 'ıslak peroksit oksidasyonu' adını almaktadır (Gizir 2006).

2.5.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

UV ışınları kendi içinde dalga boylarına göre, UVA, UVB ve UVC olmak üzere üçe ayrılır. Birçok bileşik UV ışınmasıyla parçalanır, zehirliliği ortadan kalkar. Dayanıklı organik kirleticiler ve benzeri bileşikler yardımcı oksidasyon ürünleriyle, fotokatalistle, parçalanırlar.

Elektromagnetik spektrumun fotokimyasal aktivite bölgesi 5 bant aralığına bölünmüştür. Bunlar; UV(VUV), UVC, UVB, UVA ve VIS bölgeleridir. UV spektral bölgelerin farklı etki alanları bulunmaktadır. UVB bölgesi 280–320 nm arasında bulunmaktadır. VUV spektroskopik ölçümü 200 nm'e denk gelmektedir. Gaz formundaki moleküller bu nm'de ışınmayı absorplayamazlar fakat çözeltideki organik moleküller tarafından VUV ışınması absorplanır ve bu organik maddeler için seçicidir. UVC ışınmasını

absorplayan organizmadaki hücreler ciddi mutasyona uğramakta ya da ölmektedir. UVC bakterilerin, mikroorganizmaların, virüslerin yaşamsal faaliyetlerini engellediğinden dezenfeksiyon için kullanılır (Ekizoğlu 2008).

UV ışığı ile gerçekleştirilen İOP proseslerinin en önemli sorunlarından biri ise UV lambasının yüksek düzeyde elektrik enerjisi gereksiniminin işletme masraflarının artmasına neden olmasıdır. Bundan dolayı reaksiyon süresinin azaltılması, en aza düşürülmesi ve ayrıca diğer reaksiyon koşullarının da (pH, katalizör ilavesi ve konsantrasyonu, kirletici/oksidant madde oranı vb.) optimize edilerek, enerji gereksiniminin azaltılması gerekmektedir (Çokay ve Şengül 2006).

2.5.2.1 Homojen proses

➤ Hidrojen Peroksit–UV prosesi

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık değeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1 000 nm'dir. 1 000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi, absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Tüm fotonların dalga boyu sınırları Çizelge 2.14'den de görüleceği üzere spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

Çizelge 2.14. Fotokimyasal spektral sınırlar (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008)

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kJ/Einstein)
Yakın Infrared (IR)	700-1 000	10 000-14 286	120-171
Görünür Işık	400-700	14 286-25 000	171-299
UV-A	315-400	25 000-31 746	299-380
UV-B	280-315	31 746-35 714	380-427
UV-C	200-280	35 714-50 000	427-598
Vakum-UV (VUV)	100-200	50 000-100 000	598-1 196

UV ışınlanması altında, H₂O₂'nin fotolizi sonucunda iki adet OH• oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir H₂O₂ parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar (reaksiyon 2.36; 2.10 ve 2.40).



Burada dikkat edilmesi gereken durum, aşırı H_2O_2 dozunun radikal parçalanmalarını engelleyebilir olmasıdır. Diğer taraftan da, yeterli H_2O_2 , hidroksil üretimini hızlandıran, UV'yi absorbe edebildiğinden gerekli bir unsurdur.

Ozondan farklı olarak H_2O_2 , 200-300 nm dalga boyları aralığında düşük molar absorblama kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, su içerisindeki askıda katı maddeler (AKM) ve organik bileşikler ile UV'yi absorblama rekabetine dayanıklı değildir. Organik bileşikler aktive olduktan sonra, daha hızlı bir şekilde H_2O_2 ile reaksiyona girebilirse, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesinde baştan sona parçalanmaya daha fazla katkı sağlaması beklenebilir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

➤ Ozon–UV prosesi

O_3/UV prosesi, ozon moleküllerini aktive etmek için UV fotonlarının kullanımı ile gerçekleşir. Bu proses sonucunda hidroksil radikalleri meydana gelir. Ozon moleküllerinin absorpsiyonu 253,7 nm dalga boyunda maksimum olduğu için, ışık kaynağı olarak genellikle kuvars bir kolla sarılmış orta basınçlı civa lambalar kullanılır. Bu lambalar 200-280 nm dalga boyunda ultraviyole (UV) ışık üretirler.

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur ya da ozon, UV radyasyonla reaksiyona girerek $\text{OH}\bullet$ radikalinin oluşumunu sağlar. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar 2.35; 2.36 ve 2.22'dir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).



Oksijen radikallerini oluşturmak amacıyla, UV ile aktive edilen ozon molekülleri arasında reaksiyon mekanizması başlar. Bu reaksiyondan sonra, oksijen radikalleri su ile tepkimeye girerek $\text{OH}\bullet$ radikallerini oluşturur (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

Peyton ve Glaze (1988), ozonun UV ile fotolizi sonucunda H_2O_2 'nin ortaya çıktığını gözlemlemiştir.



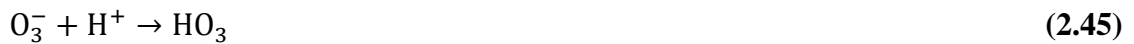
Oluşan H_2O_2 , iki adet $\text{OH}\bullet$ radikali oluşturmak için daha sonra fotoliz olabilir. Bu duruma alternatif olarak, ilk önce su içerisinde ayrışabilir ve sonra $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesinde

meydana geldiği gibi hidroksil radikalleri oluşturmak için ozon ile birlikte zincirleme bir reaksiyon serisine katılabilir. Böylece, O₃/UV prosesi reaksiyon mekanizmaları bakımından O₃/H₂O₂ prosesiyle benzerdir ve artan organik parçalanma oranı ozonun parçalanmasını katalize eden H₂O₂ ile açıklanabilir. Burada dikkatle üzerinde durulması gereken, bu yol ile H₂O₂'nin üretiminin endüstride kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden çok daha az verimli olmasıdır. Ayrıca, O₃/UV prosesinin O₃/H₂O₂ prosesinden çok daha pahalı olması beklenmelidir.

O₃/UV prosesi ile organik bileşiklerin artan oksidasyon oranına diğer reaksiyon mekanizmalarında katkı sağlayabileceği belirtilmektedir. UV ışınlanması bazı organik bileşiklerin doğrudan uyarılmasına olanak sağlayabilir. Uyarılan bileşikler ozon molekülleri ile reaksiyona girerek değişik parçalanabilir ürünleri oluştururlar. Böylece, bu mekanizmanın verimliliği yüksek ozon konsantrasyonu ile artırılabilir. Normal koşullarda, ozonun kendisi UV ışığını absorbe eder ve UV enerjisi için organik bileşikler ile rekabet eder (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

➤ **O₃/H₂O₂/UV prosesi**

O₃/H₂O₂/UV prosesinde meydana gelen hidroksil radikalleri ile organik kirleticiler fotookside ve mineralize olurlar. UV ışınlanması altındaki elektron transferiyle H₂O₂, ozonun parçalanmasını başlatır ve bu reaksiyon sonucunda OH• radikalleri üretilir. Bu proseste 2.41; 2.42; 2.43; 2.19 ve 2.44 reaksiyonları gerçekleşmektedir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).



Organik kirliliklerin ozonla meydana gelen reaksiyonları, hidrojen peroksitin ilave edilmesiyle oluşan OH• radikallerinin etkisiyle birlikte oksidatif parçalanma oranlarını arttırmaktadır. Bu proses OH• radikallerinin fotokimyasal olarak oluşumunu hızlandırmaktadır. O₃/H₂O₂/UV prosesi endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılmakta

olup, bu proses ile ilgili kurulan pilot ölçekli reaktörler işletilmektedir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

➤ **Vakum UV prosesi (VUV)**

Vakum UV, güçlü derecede ışınımı absorbe eden havayı içinde bulunduran UV spektral alanından oluşmaktadır. Birçok banttan oluşan UV spektral alanında, VUV'u oluşturan bant 100-200 nm dalga boyu aralığındadır ve daha kısa dalga boylu spektroskopik çalışmalar vakum ya da absorbe edilmeyen gazlar içerisinde yapılmalıdır. VUV alanındaki hareket, kimyasal bağların homolizindeki pek çok duruma olanak sağlar (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008).

VUV fotokimyasal prosesleri, 172 ± 12 nm dalga boyunda, 1 000 W gücünde Xe excimer lambalarının geliştirilmesiyle atıksu arıtımında daha sıklıkla kullanılır hale gelmiştir. 190 nm dalga boyundan daha düşük UV dalga boylarındaki yüksek enerji, suyu fotolize ederek OH• ve •H radikallerinin artışına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra hedef maddenin fotohomolizi için de kullanıldığı durumlarda, suyun VUV fotolizi maddeyi parçalamak veya çözmek için saldırıda bulunan hidroksil radikallerini yüksek verimlilikte üretir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu 2008). VUV'un absorpsiyonu bir yada daha fazla bağın kırılmasına neden olur. Örneğin sudaki parçalanma aşağıdaki gibidir (Yonar 2011):



➤ **Foto-Fenton yöntemi (UV/H₂O₂/Fe²⁺)**

Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, 300 nm'den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV-VIS ışınlanmasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu şartlarda Fe³⁺ komplekslerinin fotolizi ile Fe²⁺ iyonları yeniden üretilir ve H₂O₂'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyon zinciri meydana gelir (Ekizoğlu 2008). Fotoliz destekli Fenton tepkimelerinde ilk adımda OH• radikalleri oluşur (reaksiyon 2.5) (Kaplan 2007).

Işık Fe³⁺/Fe²⁺ redoks çevrimine katkıda bulunur. UV ışınması altında Fe³⁺ hidroksi komplekslerinin fotolizlenerek Fe²⁺'ye indirgenmesi sonucu OH• radikali üretimi artacağından mineralizasyon da artar (Kaplan 2007).



Bu tepkime 320-480 nm'de gerçekleşir. Bozunma hızı tüm H₂O₂ tükenene kadar oldukça yüksektir. Bu sistemin etkinliği Fe³⁺/Fe²⁺ ve H₂O₂ konsantrasyonuna, ışık şiddetine ve pH'a bağlıdır. Yüksek proses etkinliği için ışık kaynaklarının 300-500 nm arasında ışımaya yayılması ve pH'ın 2,5-5 aralığında olması gereklidir.

H₂O₂'in doğrudan fotolizi ile de OH• radikalleri üretilir (reaksiyon 2.36). Ancak H₂O₂'in güneş ışığını zayıfça absorbe etmesi nedeniyle OH• radikallerinin bu yöntemle üretimi oldukça yavaştır. H₂O₂'in Fe²⁺ iyonunun kompleksleri ile birlikte kullanımı, geniş çeşitlilikteki organik maddeleri okside etmekte etkili olmaktadır. pH 3-8 aralığında Fe²⁺ komplekslerinin H₂O₂ ile reaksiyonu sonucu OH• radikalleri üretmek verimli olmaktadır (Kaplan 2007).

Foto-Fenton proseslerine dair laboratuvar ölçekli pek çok çalışma yapılmasına rağmen büyük ölçekli endüstriyel uygulamaları hakkındaki veriler çok kısıtlıdır. Fenton proseslerinin etkin pH aralığının dar olması nedeniyle dikkatli pH izlemesi gerektirir ve arıtma çamurunun bertarafı halen problemdir (Ekizoğlu 2008).

✓ Foto-Fenton sisteminin avantajları

Foto-Fenton sistemi Fenton sistemin tüm avantajlarını kapsamakla birlikte bunlara ek avantajları da vardır. Sistemin artı avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- Fe(OH)²⁺ iyonunun fotolizinden OH• radikalleri üretiminin verimi diğer türlerden daha etkindir.
- Sistemde her iki adımda da OH• radikali oluşmaktadır. Bu durumda ortamdaki OH• radikali miktarı arttığından organik kirleticilerin bozunması daha verimli olmaktadır.
- Fotokimyasal oksidasyon sonucunda toksik organik kirliliğin tam anlamıyla mineralize olması gerekli değildir. Çünkü aromatik yapılar fotokimyasal oksidasyon sonucunda bakteriler tarafından tüketilebilecek ara ürünler oluşturmaktadır.
- Toksik organik maddeler fotokimyasal reaksiyonun kısa tutulması durumunda bile bakteriler tarafından etkin bir şekilde yok edilebilmektedir (Kaplan 2007).

2.5.2.2 Heterojen ileri oksidasyon prosesleri

➤ Yarı iletken metal oksitlerin varlığında fotokatalitik degradasyon (TiO₂/UV)

Fotokatalitik oksidasyon bir ileri oksidasyon prosesidir. Katalizör, reaksiyon kinetiğine etkiyerek reaksiyon hızını arttıran ama kendisi reaksiyona girmeyen ve yapısı değişmeyen maddedir. Fotokatalitik proses, bir katalizör eşliğinde ortamda fotonların bulunmasıyla fotoreaksiyonun hızlandırılmasıdır. Bu tanımın içinde ışık kaynağı, katalizör ve de başlatıcı madde kapsamaktadır (Ekizoğlu 2008).

UV ışığı ve yarı iletken metal oksitlerin varlığında kirleticilerin degradasyonu (fotokatalitik degradasyon), bir çok organik kirletici ve toksik madde gideriminde etkin bir yöntemdir. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemin en aktif yükseltgenleridir.

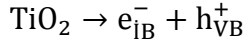
Heterojen fotokataliz prosesleri, hafif veya toplam oksidasyonlar, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, $O_2^{18}-O_2^{16}$ ve döteryum-alkan izotopik değişimi, metal birikimi, su toksisitesini giderme, gaz fazındaki kirletici giderimi vs. reaksiyonların büyük değişikliğini içeren bir düzendir. Heterojen fotokataliz gaz faz, saf organik sıvı fazlar veya sulu çözeltiler gibi değişik ortamlarda uygulanabilir. Klasik heterojen kataliz prosesi ise birbirinden bağımsız beş aşamaya ayrılabilir (Ekizoğlu 2008):

1. Reaktiflerin akışkan faz içinde yüzeye transferi
2. Reaktiflerden en az birinin yüzeyde adsorpsiyonu
3. Adsorplanmış faz içinde reaksiyon
4. Ürünün desorpsiyonu
5. Arayüzey bölgesinden ürünlerin giderimi

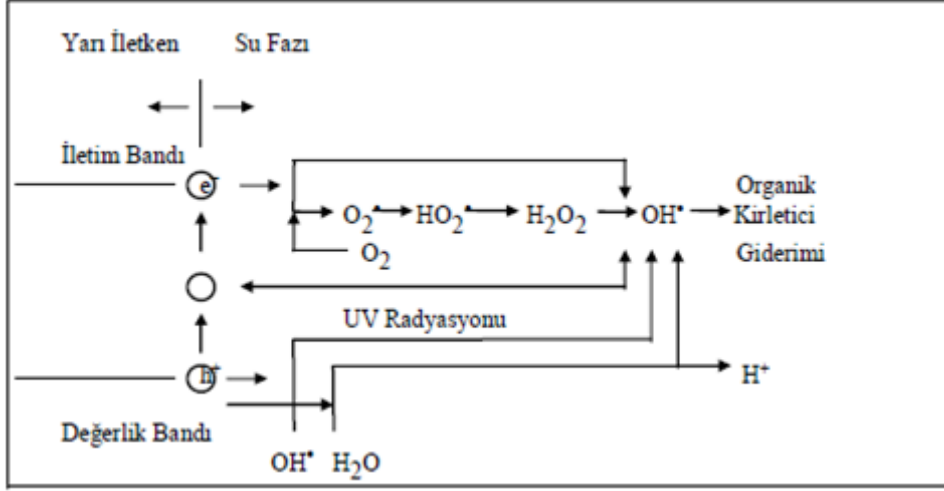
Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışığıyla aydınlandığı zaman elektronlar ve delikler yarı iletken olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneği olur.

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik degradasyon için Fe_2O_3 , $SrTiO_3$, In_2O_3 , K_4NbO_{17} , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve $ZnFe_2O_4$ gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO_2 ' nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO_2 ' i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır.

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan değerlik bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini içeren iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir. Değerlik bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler. Şekil 2.5'de yarı iletken parçacıkta $OH\cdot$ oluşumu görülmektedir (Ekizoğlu 2008).



(2.52)



Şekil 2.5. Yarı iletken parçacıkta OH• oluşum mekanizması (Ekizoğlu 2008)

UV ışınlaması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH⁻ iyonları ve H₂O molekülleri, TiO₂ yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH⁻ ve H₂O gruplarının TiO₂'in değerlik bant boşlukları ile OH• oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür. Günümüzde TiO₂ varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir.

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO₂ iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspansiyon halinde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekildedir (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize TiO₂ kullanımının etkinliği, genellikle süspansiyon halinde TiO₂'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO₂ kullanımı süspansiyon halinde TiO₂ kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspansiyon halinde TiO₂ kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (pH gibi), oksidant kullanımı (H₂O₂ gibi) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır (Ekizoğlu 2008).

2.6 Dezentegrasyon Prosesi

Aritma çamurlarına, nihai bertaraf edilme öncesi uygulanan yoğunlaştırma, stabilizasyon, şartlandırma, susuzlaştırma gibi birim işlemlerin dışında son dönemde çamur yönetiminde çamur miktarının azaltılması-minimizasyona yönelik yeni yöntemler tanıtılmaktadır. Bu yöntemler, mevcut ünitelerin verimlerini arttırdığı gibi, çamur miktarında önemli oranda azalma sağlamaktadır.

Genel adıyla çamur dezentegrasyonu olarak da tanımlanan bu yöntemlerin esası; farklı bileşenlerden oluşan arıtma çamuru floklarının yapısının dışsal etkilerle (fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler) bozunarak, flok bileşenlerinin ayrıştırılması ve içeriğinin çamur sıvı fazına geçirilmesidir. Bu bağlamda, 'dezentegrasyon' terimi yerine 'flok ayrıştırma' ifadesi de kullanılmaktadır. Flok ayrıştırma mekanizmaları esas olarak, üç ana prosesi içermektedir:

- hücre parçalanması: hücre duvarının parçalanarak, hücre içeriğinin çamur sıvısı ortamına geçirilmesi,
- hücre dışı polimerik bileşenlerin bozunması: çamur flok matriksi içinde bulunan protein gibi hücre dışı polimerik bileşenlerin fraksiyonlarının, amino asit gibi daha küçük yapı taşlarına dönüşmesi,
- mikrobiyal bozunma ürünlerinin biyolojik olarak bozunması (Ayol 2007).

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. Dezentegrasyon süresince çamura uygulanan kuvvetlerin etkisiyle çamurdaki partikül boyutunda önemli ve ani bir düşüş meydana gelmektedir. Partikül boyutundaki bu değişimin başlıca nedeni çamur içindeki flok yapının bozulmasıdır (Müller ve ark 2004).

Etkin bir dezentegrasyon sonucunda çamur bünyesindeki organik maddelerin büyük bir kısmı sıvı faza geçmekte, sıvı faza geçemeyen katı çamur partikülleri ise büyük oranda inorganik maddeleri içermekte ve bu sebeple dezentegrasyon uygulanmış arıtma çamurları susuzlaştırma sonrasında daha yüksek katı madde içeriklerine ulaşmaktadırlar (Müller 2003). Dezentegrasyon sonrasında sıvı faz, hücre içi bileşenleri 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. Dezentegre edilen çamurların anaerobik çürümesi, organik maddenin ileri derecede parçalanması sebebiyle yüksek dereceli bir stabilizasyona imkan sağlamakta ve bu şekilde atık çamur miktarı klasik anaerobik çürüme işlemi ile karşılaştırıldığında %30-40 oranında azaltılabilmektedir.

Dezenteegrasyon işlemleri ile köpük problemi olan ve/veya şişkin çamurlarda iplikli yapıyı parçalamak (bozmak) mümkün olmaktadır ve dolayısıyla çamurun çökelebilmek özellikleri geliştirilmektedir. Dezenteegrasyon işlemleri ile çamur yapısında meydana gelen değişimlerden biri de çamurun viskozitesinin azalmasıdır. Çamurun viskozitesindeki azalma çamurun karıştırma ve pompaj işlemlerinin kolaylaştırılması açısından oldukça önemlidir (Filibeli ve Erden Kaynak 2006).

2.6.1 Kimyasal dezenteegrasyon

2.6.1.1 Ozon arıtımı

Oksijenin allotropik formu olan ozon (O_3), oksijenin elektriksel güçle ateşlenmesiyle oluşan kararsız bir gazdır. Ozon yüksek yoğunluklarda mavi renge ve yüksek oksitleme kapasitesine sahip oldukça toksik bir maddedir. Yüksek voltaj altında yaratılan elektriksel alan, serbest halde bulunan elektronların kinetik enerjisini artırır ve birbiri ardına gelen çarpışmalar yaratarak oksijenin parçalanmasına ve ozon moleküllerinin oluşmasına neden olur. Ozon molekülleri sadece kısmen kararlıdır ve katalizörlerin ve oksitlenen substratların yokluğunda birkaç gün içerisinde oksijene dönüşmektedir.

Organik madde parçalanma oranı klasik anaerobik çürüme işleminde ortalama %45 iken 0,06 g O_3 /g katı madde ozon dozu kullanılarak yapılan dezenteegrasyon ile ortalama %65 olmakta, aynı zamanda biyogaz oluşumu da klasik sisteme oranla %30-40 artış göstermektedir (Filibeli ve Erden Kaynak 2006).

2.6.1.2 Bazik ortamda çamur dezenteegrasyonu

Bazik ortam koşulları, hidrolizin gelişmesine ve yağ, hidrokarbon ve proteinlerin alifatik asitler, polisakkaritler ve aminoasitler gibi daha küçük ve çözünebilir maddelere dönüşümüne olanak sağlamaktadır. Bazik ön arıtma sistemlerinin kullanıldığı çalışmalarda NaOH'ın kirece göre daha yüksek bir çözünürlük verimine sahip olduğu belirlenmiştir. Atık aktif çamura uygulanan NaOH konsantrasyonu ve çamurun AKM yüzdesindeki artış çamurda çözünebilir KOİ değerinde artışa neden olmaktadır. Bilindiği gibi çözünebilir KOİ artışı çamurun dezenteegrasyon derecesinin bir göstergesidir (Filibeli ve Erden Kaynak 2006).

2.6.1.3 Fenton prosesi

Fenton prosesi, hidrojen peroksitin oksitleyici etkisi ve Fe^{+2} tuzunun katalizörlüğünde gerçekleşen bir ileri oksidasyon prosesidir. Atıksu arıtımında kullanımı oldukça yaygın olan bu prosesin son yıllarda çamur arıtımı amacıyla kullanımı da gündeme gelmiştir (Filibeli ve

Erden Kaynak 2006). Konuyla ilgili detaylı açıklama İleri Oksidasyon Prosesleri başlığı altında verilmiştir.

2.6.2 Mekanik dezentegrasyon

2.6.2.1 Karıştırıcı bilyeli değirmenler

Karıştırıcı bilyeli değirmenler, yaklaşık 1 m³ hacminde, içerisi tamamıyla öğütücü bilye ile dolu olan düşey veya yatay monte edilen silindirik veya konik bir değirmenden ve bu değirmen içine monte edilen bir karıştırıcıdan oluşmaktadır. Bilyeler genelde 0,2–0,3 mm çapındaki taş malzemedir. Karıştırıcı, değirmen içerisinde rotasyon sağlamaktadır. Mikroorganizma dezentegrasyonu, rotasyon sırasında bilyeler birbirine çarparken oluşan kayma ve basınç gerilmelerinin etkisiyle olmaktadır (Filibeli ve Erden Kaynak 2006).

2.6.2.2 Yüksek basınçlı homojenizasyon ünitesi

Yüksek basınçlı homojenizasyon ünitesi, çok kademeli bir yüksek basınç pompası ve bir homojenizasyon valfinden oluşmaktadır. Yüksek basınç pompası, 300 m/s hızındaki valf ile çamura güç uygulamakta ve çamur partikülleri içerisinde kaviteasyon baloncukları oluşmaktadır. Bu baloncuklar sıcaklık ve basınç artışına neden olmakta ve çamur dezentegrasyonu için gerekli koşulları yaratmaktadır. Yüksek basınçlı homojenizasyon ünitesinde mikroorganizma dezentegrasyonu ani basınç salınımının yarattığı kaviteasyon nedeniyle olmaktadır. Bu proses ile anaerobik çürüme işleminde oluşan metan gazı miktarının %30 oranında artırılabilmesi ve mineralize çamur miktarının %23 oranında azaltılabileceği deneysel olarak belirlenmiştir (Filibeli ve Erden Kaynak 2006).

2.6.2.3 Ultrasonik homojenizasyon ünitesi

Ultrasonik homojenizasyon ünitesi, 20 ile 40 kHz aralığında yüksek voltaj sağlayan bir jeneratör, piezoelektrik materyal olarak kullanılan ve elektriksel gücü mekanik güce çeviren bir seramik kristal ve gücü sıvıya transfer eden bir probtan oluşmaktadır. Ultrasonik işlem ile çamur flok yapısı bozulmakta ve çözünabilir karbonhidratlar ve organik maddeler açığa çıkmaktadır. Anaerobik çürüme işlemi öncesinde çamura ultrasonik arıtma işlemi uygulandığında hem mezofilik hem de termofilik koşullarda yapılan anaerobik çürüme işleminde biyogaz oluşumu artmaktadır. Ultrasonik işlem sıvı fazda kabarcık oluşumuna sebep olmaktadır. Bu kabarcıklar belirli (kritik) bir büyüklüğe ulaştıklarında sönmekle birlikte sıvı-gaz ara yüzeyinde bölgesel bir sıcaklık artışına ve yüksek basınca, sıvı fazda ise türbülansa ve kayma kuvvetlerine neden olmaktadır. Bu olağan dışı bölgesel koşullar radikal oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Filibeli ve Erden Kaynak 2006).

2.6.3 Termal dezentegrasyon

Termal işlemde belirli bir katı madde içeriğine kadar kurutulmuş olan arıtma çamuru 130–175°C sıcaklıkta hidrolize edilmektedir. 170°C’de yapılan tam ölçekli bir çalışma, hidrolize edilmiş çamurun anaerobik çürütücüye verilmesi ile çamur çürüme derecesinin klasik çürüme işlemine göre %80 oranında arttığını göstermiştir (Kepp ve Solheim 2001). Termal işlemde çamura verilen enerji genellikle bir ısı değiştirici tarafından veya çamura buhar uygulamasıyla temin edilmektedir. Arıtma tesisinde üretilmiş olan ısı bu amaçla kullanıldığında enerji maliyeti önemli ölçüde düşmektedir (Filibeli ve Erden Kaynak 2006).

2.6.4 Biyolojik dezentegrasyon

2.6.4.1 Enzim kullanımı

Organik maddelerin yapısında bulunan proteinler ve polimerik karbonhidratlar hücreler tarafından doğrudan bünyelerine alınmamaktadır. Bu nedenle mikroorganizmalar, büyük molekül yapılarını kırmak; şekerler, aminoasitler ve yağ asitleri gibi daha küçük molekül yapılarına çözmek amacıyla selülaz, proteaz ve lipaz gibi hidroliz enzimleri salgılamaktadır. Enzimatik dezentegrasyon işleminde hücre duvarı bileşenleri enzimlerin katalizörlüğünde parçalanmaktadır.

Bu işlem ortam sıcaklığında kendiliğinden gerçekleşebildiği gibi dışarıdan enzim ilavesi de yapılabilmektedir. Enzimlerin hücre içi sıvısına uygulanabilmesi ile, bu işlemin mekanik dezentegrasyon işlemi ile birlikte kullanıldığında dezentegrasyon derecesini artırmaktadır. Enzim kullanımı, hücre dezentegrasyonunda çok etkili bir yöntem olmakla birlikte pahalı ve yeterli araştırmanın yapılmadığı bir işlemdir (Filibeli ve Erden Kaynak 2006).

2.7 Arıtma Çamuru Bertaraf Yöntemleri

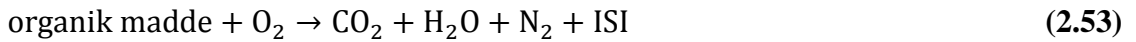
2.7.1 Arazide bertaraf yöntemleri

Çamur bertaraf etme işlemleri arıtma tesisinin toplam yatırım masrafının %20-30’unu, işletme masrafının ise %50’sini oluşturmaktadır. Arıtılan suyun niteliğine göre değişmektedir (Yıldız ve ark. 2009). Arazide bertaraf yöntemleri; uzaklaştırma amacı ile gömme ve depolama, tarımsal amaçlarla gübre vb. olarak kullanımı şeklinde uygulanır. Tarımsal olarak çamur, gübre ve toprak iyileştiricisi olarak kullanılmaktadır. Çamurun toprağa verilmesi ile ilgili potansiyel problemler:

1. Koku sebebiyle civarın olumsuz etkilenmesi,
2. Toksik maddelerin (ağır metaller, patojenler, zehirli organik maddeler) yer altı ve yer üstü suyuna geçiş riskini artırması,
3. Patojen mikroorganizmaların ve ağır metallerin bitkiye ve dolayısı ile de insan ve hayvanlara transfer riskini artırması,
4. Yüksek konsantrasyonlarda NH₃-N gibi bileşenlerin bitkiler için toksik etki yaratma riski olarak gösterilebilir (Sanin 2007).

2.7.2 Yakma

Bu yöntem katı atıkların özel olarak projelendirilmiş fırınlarda yakılmasından ibarettir. Yakma işleminde başlıca hedefler katı atıkları çevreye zarar vermeyecek şekilde stabil bir hale getirmek ve atık hacmini azaltmaktır. Hacim azaltmanın yanında, buhar ve elektrik enerjisi elde etmek amacıyla da kentsel atıklar kontrollü şekilde yakılarak bertaraf edilmektedir. Bu yöntemle katı atıklar hacimde %90, ağırlık bakımından %75 oranında azaltılabilir. Bu uygulamada arıtma çamurları tek başlarına ya da diğer atıklarla birlikte yakılmalıdır (Uzun ve Bilgili 2011).



Bu sistemin avantajları; çamur hacminde büyük bir düşüşe sebep olması, alan gereksinimlerinin az olması, toksik kimyasalların tamamen yok edilebilmesi, enerji eldesi sağlamasıdır (Sanin 2007).

Sistemin dezavantajları; yüksek maliyet, hava kirliliği kontrol birimlerinin sistemle birlikte sürekli çalıştırılma gerekliliği, çamurun düşük ısı değerinin ek bir yakıt gereksinim yaratmasıdır (Sanin 2007).

2.7.3 Arıtma çamurlarının kurutulması

Kurutma işleminin esası, arıtma çamuru içerisindeki suyun buharlaştırılmasıdır. Arıtma çamuru, kurutmadan hemen sonra yakılacak ise kuru katı miktarı %40-50 mertebesine yükseltilmektedir. Arıtma çamuru gübre, ek yakıt gibi çok amaçlı kullanımlar için paketlenenirse kuru katı oranı %90-95 mertebesine çıkartılıp, granüle edilir. Kurutma işlemini uygulamak için herhangi bir işlem öncesi koşullandırmaya ihtiyaç yoktur. Fakat kurutulmuş arıtma çamuru için kalite kriterleri uygulamaya bağlı olarak değişiklik gösterebilir (Yıldız ve Demir 2010).

Termal kurutmanın avantajları; düşük taşıma masrafları, patojenlerin azaltılması ve kurutulmuş çamurun daha iyi depolama ve pazarlama imkanları vermesidir. Termal olarak

kurutulmuş çamur gübre ya da toprak iyileştiricisi olarak kolayca pazarlanabilmekte, depolama ve yakmada kabul görmektedir (Uzun ve Bilgili 2011).

2.7.4 Arıtma çamurlarının havalı /havasız çürütülmesi

Havasız çürütme, çamur stabilizasyonu için kullanılan en eski proseslerde biri olup moleküler oksijen yokluğunda organik ve inorganik maddelerin parçalanması işlemi olarak tanımlanabilir. Atıksu arıtımı sonucu oluşan arıtma çamurlarının biyolojik stabilizasyonunda ve bazı endüstriyel atıksuların arıtımında günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çürüme işlemi hava girişinin önlendiği kapalı bir reaktörde gerçekleştirilir. Havasız çürüme bir seri organizma grubu tarafından yürütülen bir biyolojik bozunma işlemidir.

Havalı çürütme ise; çeşitli arıtma işlemlerinden gelen organik çamurların biyolojik stabilizasyonu için kullanılan bir prosestir. Havalı çürütme aktif çamur prosesine benzer (Yıldız ve Demir 2010).

2.7.5 Kompostlaştırma

Kompostlaştırma, atığın biyolojik olarak parçalanabilen kısmının geri kazanılması ve yeniden değerlendirilmesi olarak görülebilir. Kompostlaştırma prosesinin amacı, atığın çevreye zarar vermeden biyolojik olarak parçalanabilmesidir. Bu proses, biyolojik olarak parçalanabilen atığın hacmini, kütlesini ve nemini azaltıp değerli bir toprak düzenleyici haline dönüştürür (Uzun ve Bilgili 2011).

Kompostlaştırma esnasında susuzlaştırılmış çamur bir yada daha fazla ilave materyalle (ağaç kabuğu, yonga vb.) hem nem muhtevasının kontrolü hem de sistemin C/N oranı ve enerji dengesi sağlamak için karıştırılır. Bu karışım daha sonrasında kompostlaştırma alanına sevk edilir. Kompostlaştırma prosesi tamamlandıktan sonra ürün istenilen aralıklarda elenerek başlangıçta karıştırılan ilave metaryaller tekrar kullanım için geri kazanılabilir. Eleme pek çok sistemde bir ara adımdır. Elemeden sonra kompost piyasaya sürülebilir.

Kompostlaştırma prosesiyle çamurun tüm tipleri işlenebilir. Ancak bununla beraber ham çamurların kompostlaştırılması esnasında işlenmiş çamura nazaran daha fazla koku oluşur ve %40 kadar daha fazla alana ihtiyaç duyulur. Diğer taraftan ham çamur daha hızlı ısınır ve daha iyi kurur (Yıldız ve Demir 2010).

Kompostlaştırma esnasında mikroorganizmalar çamurun organik kısmını ve daha az miktarda ilave metaryalleri parçalarlar. Aerobik parçalanmanın son ürünü çoğunlukla su, CO₂, biyokütle (mikroorganizmalar) ve stabil komposttur. Parçalanma süresince açığa çıkan enerjinin bir kısmı ısıya dönüşür ve bunun sonucunda kompostun sıcaklığı 70-80°C'ye çıkar. Bu sıcaklığın artışı patojenlerin azalımı için gereklidir (Yıldız ve Demir 2010).

Bu metot, düzenli depolamaya göre pahalı, yakmadan ise ucuz bir uzaklaştırma yöntemidir. Arıtma çamurlarının kompostlaştırılması özellikle ABD’de yaygın olarak uygulanmaktadır (Uzun ve Bilgili 2011).

2.7.6 Denize yada okyanusa boşaltma

Arıtma tesislerinin ilk kurulduğu dönemlerde ortaya çıkan çamur tüm dünya ülkelerinde çöp depolama alanlarına ve denizlere dökülmüştür (Uzun ve Bilgili 2011). Denize yada okyanusa boşaltma uygulamasının giderim mekanizmaları; ilk seyrelme (dalgaların etkisi ile), dispersiyon, çürüme-mikrobiyal ölüm ile ya da organik maddenin parçalanarak yok olmasıdır. Uygulamanın problemleri; tabakalaşma sebebi ile karışım ve istenen seyrelmenin sağlanamaması, yüksek hacimli deşarjların zaman içinde oksijen tüketimine yol açması, tabana çökerek büyük anaerobik hacimler yaratması, ağır metallerin balık ve kabuklu deniz hayvanlarında birikmesi. deniz ve okyanusların içinde büyük ölöl bölgeler oluşmasıdır. Bütün bu sebeplerden dolayı; 1988 yılında ABD’de, 1998 yılında Avrupa Topluluğu’nda çamurların denize deşarjı yasaklanmıştır. Ülkemizde de çamurların deniz deşarjı Su Kirliliğinin KontrolüYönetmeliği ile 1988 yılından beri yasaktır (Sanin 2007).

2.7.7 Solidifikasyon/stabilizasyon prosesi

Solidifikasyon/stabilizasyon prosesi, toksik maddelerin kararlı formlara dönüştürüldüğü bir sabitleme prosesidir. Bu uygulama ile atıktan bileşenlerin sızması minimuma indirilerek atığın toksisitesi azaltılmış ve tehlikeli olma özelliği giderilmiş olur. Serbest sıvı akışının önlenmesini sağlamak için toprak, uçucu kül, çimento, kil gibi stabilize edici katılaştırıcılar ile atıklar karıştırılır. Elde edilen malzeme düzenli depolama sahalarında örtü materyali olarak, yol inşaatlarında dolgu materyali olarak, tuğla yapımında ve arazi rekreasyonunda kullanılabilir. Böylece atığın çevreye zararlı olmaktan öte yararlı olabilecek yönde kullanımı da gerçekleştirilmiş olacaktır. Solidifikasyon işlemi için öncelikle analitik yöntemlerle atığın karakterize edilmesi gereklidir. 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. Pb, Cd, Cu, Cr ve Zn gibi kirlletici ağır metalleri içeren inorganik katı atık ve çamurlar, solidifikasyon işlemlerinde en çok kullanılan atıklardır. Solidifikasyon sistemleri organik ve inorganik sistemler olmak üzere iki genel kategoride incelenir. Bu kategoriler atık kompozisyonuna göre değil, kullanılan solidifikasyon katkıları baz alınarak belirlenir (Çelik ve Sivri 2005).

2.8 Arıtma Çamuru İle İlgili Yasal Düzenlemeler

Ülkemizde arıtma çamurları ile ilgili düzenlemeler Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği ve Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde yer almaktadır. Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği madde 28’de, arıtma çamurlarının düzenli depo sahalarında depolanabilmesi ile ilgili olarak şartlar belirtilmiştir. Bunun için çamurların düzenli depo sahalarında bertaraf edilebilmesi için susuzlaştırılmış ve kurutulmuş çamurun katı madde muhtevası %25-%35’in üzerinde olmalıdır.

Dünyada, arıtma çamurlarının tarımda değerlendirilmesi konusunda önemli çalışmalar yapılırken ülkemizde henüz yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır. Özellikle, son aşamada çamur uzaklaştırma sistemlerinin maliyeti düşünüldüğünde, ülkemiz gibi gelişmekte olan ülkelerde bu tip pahalı çözümler yerine çamurun tarım alanlarında kullanımı en uygun yöntemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. AB arıtılmış çamurun arazide geri kullanımını önermektedir. AB’ye uyum sürecinde katı atıkların, çevresel etkileri daha az olan yöntemlerle bertaraf edilmeleri zorunludur. Bu çerçevede, üye ülkeler tarafından benimsenen asgari organik atık bertaraf standardı düzenli depolamadır. Diğer taraftan, AB 1999/31/EC nolu katı atık düzenli depolama direktifine (Directive on the Landfill of Waste) göre 2013 yılından sonra atıkların %50’den, 2020 yılından sonra da %35’ten fazlasını düzenli depolama şeklinde gömerek bertaraf etmeye ilişkin kısıtlamalar getirilmiştir. AB’de kullanılan ve deşarj edilen arıtma çamuru miktarları Çizelge 2.15’de gösterilmiştir (Uzun ve Bilgili 2011).

Çizelge 2.15. AB’de kullanılan ve deşarj edilen çamur miktarı (Uzun ve Bilgili 2011)

Ülkeler	Toplam (10 ³ kuru ton/yıl)	Tarım %	Arazi Depolama %	Yakma %	Deniz %
Belçika	35	57	43	0	0
Danimarka	150	43	29	28	0
Fransa	900	27	53	20	0
Almanya	2 750	25	65	10	0
Yunanistan	200	10	90	0	0
İrlanda	23	23	34	43	0
İtalya	800	34	55	11	0
Lüksemburg	15	80	20	0	0
Hollanda	280	53	29	10	8
Portekiz	200	80	12	0	8
İspanya	300	61	10	0	29
İngiltere	1 500	51	16	5	28

Ülkemizde özellikle son yıllardaki yasal düzenlemelerle birlikte sanayi atık su arıtma tesislerinin sayısında büyük bir artış sağlanmış ve beraberinde de açığa çıkan çamur miktarı önemli oranlara ulaşmıştır. Şu anda 50'si devlet, 338'i özel sektöre ait olmak üzere toplam 388 adet endüstriyel atık su arıtma tesisinde yılda yaklaşık 3,2 milyon ton arıtma çamuru açığa çıkmaktadır. Bu çamurların uzaklaştırma yöntemlerine göre dağılımı Çizelge 2.16'da verilmiştir (Uzun ve Bilgili 2011).

Çizelge 2.16. Bertaraf yöntemlerine göre endüstriyel arıtma çamuru miktarları (Uzun ve Bilgili 2011)

Bertaraf Yöntemi	Çamur Miktarı	
	Ton/yıl	%
Tarımda kullanım	260 000	8,2
Denize boşaltma	405 000	12,7
Araziye boşaltma	1 060 000	33,5
Belediye çöplüğüne atma	145 000	4,5
Yakma	8 000	0,3
Depolama	490 000	15,4
Gömme	92 000	2,8
Diğer	720 000	22,6
Toplam	3 180 000	100,0

Ülkemizde 2008 yılına ait sanayilerden ve belediyelerden alınan verilere istinaden yapılan çalışmalar sonucunda; evsel/kentsel atıksu arıtma tesislerinden yılda 500 000 ton, sanayi tesislerinden ise yılda 575 000 ton olmak üzere yılda toplam 1 075 000 ton (kuru katı madde) arıtma çamurunun oluştuğu değerlendirilmektedir. Arıtma çamurları, alternatif yakıt olarak, hammadde olarak çimento fabrikalarında kullanılmaktadır. 2009 yılında 16 548 ton endüstriyel arıtma çamuru, 27 207 ton evsel arıtma çamuru olmak üzere 43 755 ton arıtma çamuru çimento fabrikalarında ek yakıt olarak kullanılmıştır (Topal ve ark. 2011).

2.9 Literatür Özetleri

Walling (1975)'in yaptığı çalışmada, toprak örneklerine modifiye Fenton işlemi uygulanmıştır. Çalışmada 4 reaksiyon parametresi optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu parametreler H_2O_2 /toprak 0,05-0,1 (ağırlık/ağırlık), Fe^{+3} /toprak 0-0,04 (ağırlık/ağırlık), şelatlayıcı/toprak 0-0,04 (ağırlık/ağırlık) ve reaksiyon süresi 3-24 saat olarak belirlenmiştir. Modifiye Fenton uygulamalarında optimum koşullar; 0,05 H_2O_2 /toprak, 0,025 Fe^{+3} /toprak,

0,04 şelatlayıcı/toprak ve reaksiyon süresi 3 saat olarak tespit edilmiştir. Bu süre sonunda toprak sütununun sırasıyla üst ve alt katmanları için elde edilen PAH giderimleri %79,42 ve %68,08 olarak tespit edilmiştir.

Kawahara ve ark. (1995)'nin yaptığı çalışmada, Fenton reaktifi ile uygulama boyunca, poli aromatik hidrokarbonların (PAH) topraktan giderimi araştırılmıştır. 10 g toprak ve 30 mL deiyonize su 125 mL'lik erlene ilave edilmiştir. Taze hazırlanan %30'luk H₂O₂ ve 8,84 mM demir (II) sülfat çözeltileri kullanılmıştır. Çamurlar su banyosunda 175 rpm'de karıştırılmıştır. 25°C'de karanlıkta inkübe edilmiştir. Fenton reaktifinin her bir bileşeninden (H₂O₂ ve FeSO₄) 20 mL, toprak çamuruna damla damla ilave edilmiştir. 0, 1, 4 ve 24 saat boyunca reaksiyon gözlenmiş ve süre sonunda numuneler analiz edilmiştir. Analiz öncesi her bir numune susuzlaştırılmış ve ekstrakte edilmiştir. Fenton reaktifinin PAH'ların konsantrasyonlarının azalmasında etkili olduğu sonucuna varılmıştır. 1 saat sonunda 14 PAH'dan 12'sinin, topraktan ekstrakte edilebilirliğinde artış görülmüştür (%13-56). Sadece asenaftalin ve asenaften'in ekstrakte edilebilirliğinde artış görülmemiştir.

Nam ve ark. (2001), eski gaz üreten tesis topraklarında (MGP toprak) hidrojen peroksit oksidasyon ve biyolojik bozunmanın kombinasyonu ile PAH'ların bozunmasının artırılması hakkında çalışma yapmışlardır. Hidrojen peroksit (%30 ağırlık/hacim), FeSO₄·7H₂O kullanılmıştır. Demir (II) sülfat, %0,02 HgCl₂ içeren 20 mL distile suda bulunan 10 g PAH ile kirlenmiş toprağa veya 5 g MGP toprağa ilave edilmiştir. Toprak bulamacına 0,2 g, 1,0 g ve 2,0 g H₂O₂ yavaş yavaş ilave edilmiş ve reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirilmiştir. Önceki yapılan çalışmalar hidrojen peroksit ilavesinin damla damla yapılmasının topraktan PAH gideriminde daha etkili olduğunu göstermiştir (birden yapılan ilaveye göre). Çalışma sonucunda, [H₂O₂/FeSO₄] miktarı 2,0 g/0,2 g olduğunda PAH'ların büyük bir kısmı 24 saat oksidasyon sonunda yok edilmiştir. NAP, FLU ve PHE'nin miktarları %90-100 azalmış ve PYR (dört halkalı bileşik) kolayca yok edilmiştir (PYR yaklaşık %84,5 bozunmuştur). Ancak ANT ve CHR'nin hidrojen peroksit uygulamasına karşı biraz dirençli olduğu belirlenmiş ve sırasıyla %40 ve %12 bozunmuştur. BaP'nin biyolojik bozunmaya karşı dirençli olduğu belirlenmiştir. BaP kimyasal oksidasyon ile bozunmaya uğramış ve %3,3'ü (%96,7 bozunmuştur) bozunmadan kalmıştır. MGP toprakta aynı uygulama ile 2-3 halkalı hidrokarbonların %80'i, 4 ve 5 halkalı hidrokarbonların yaklaşık %20-40'dan fazlası bozunmuştur. Fenton reaksiyonunun verimli bir uygulama olduğu görülmüş ancak düşük pH gereksinimi (pH 2-3) biyolojik bozunma ile uyumsuzluk göstermiştir. Bunu gidermek için

modifiye Fenton reaksiyonu geliştirilmiştir. Nötral pH'da modifiye Fenton reaksiyonu için modifiye Fenton reaktifi, şelatlayıcı ajan (katekol veya gallik asit) ve $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanımıyla hazırlanmıştır. Modifiye Fenton reaksiyonu ve biyolojik bozunmanın kombinasyonu ile 2-3 halkalı hidrokarbonlar %98'den fazla, 4-5 halkalı bileşikler %70-85 arasında MGP toprakta bozunmuştur (pH 6,0-6,5 arasında) (Naftalin NAP, Fluoren FLU, Fenantren PHE, Antrasen ANT, Piren PYR, Krisen CHR, Benzo(a)piren BaP).

Lu ve ark. (2003) yaptığı çalışmada, Fenton reaktifleri kullanılarak, aktive edilmiş çamurun susuzlaştırılabilirliği araştırılmıştır. Fenton çözeltisi, Fe^{+2} veya Fe^{+3} içeren 100 mL'lik çözelti hazırlanmasıyla elde edilmiş ve başlangıç pH'ı HClO_4 ile istenen değere ayarlanmıştır. pH ayarlamasından sonra, çözelti 500 mL'lik beher dökülmüş ve 30°C 'de karıştırılmıştır. Fenton reaksiyonu H_2O_2 'nin ilavesinden sonra başlamıştır. Fenton çözeltileri ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ veya $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$) çamur numunelerine ilave edilmiş ve 30 dakika boyunca reaksiyon devam ettirilmiştir. Oksidasyon uygulamaları, 100 mL çamur numuneleri kullanarak, 500 mL beherde yapılmıştır. Fenton sistemlerinin çamurun filtrasyon ve susuzlaştırma verimliliğini etkilemesi ile ilgili gözlemler yapılmıştır. Sonuçlara göre, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının, çamurun susuzlaştırılabilirliğini geliştirmede, hidrojen peroksiti katalizleyebileceği düşünülmektedir. Spesifik direncin azalmasında Fe^{+2} konsantrasyonunun etkilerini belirlemek için, 4 farklı $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı kullanılmıştır. 6 000 mg/L Fe^{+2} ve 3 000 mg/L H_2O_2 çamura eklendiğinde, işlenmiş çamurun spesifik direnci, işlenmemiş çamurun spesifik direncinin %10'u olarak tespit edilmiştir. Fe^{+3} iyonlarının, Fe^{+2} iyonlarına benzer şekilde yüksek katalizleme yeteneğine sahip olduğu ancak Fenton reaktifinin ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), diğer proseslerden daha yüksek susuzlaştırma verimi sağladığı belirlenmiştir. Fenton reaktifi ile işlem görmüş çamurdan elde edilen çamur kekinin nemi %75,2 ve diğer işlemler ile koşullandırmadan sonra %85 olarak tespit edilmiştir.

Neyens ve ark. (2003a) yaptığı çalışmada, Fenton oksidasyon denemeleri, hem laboratuvar koşullarında hem de pilot denemelerde gerçekleştirilmiştir. Çamur numunelerinin pH'ını 3'e ayarlamak için H_2SO_4 (1 750 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$ çözelti) kullanılmıştır. pH ayarlamasından sonra çamura, Fe^{+2} (FeSO_4) ve H_2O_2 (390 g $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{L}$ çözelti) eklenmiştir. Oksidasyon reaksiyonu ortam sıcaklığında ve basıncında gerçekleştirilmiştir. Çamur 100 rpm'de karıştırılmıştır. Oksidasyon sonucunda CO_2 gibi gaz çıkışları gözlenmiştir. Reaksiyon zamanı olarak gaz çıkışının durduğu zaman dikkate alınmıştır. Bu da 60-90 dakika arasında bir değer olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonrası, çamur karışımı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile nötralize edilmiştir.

Nötralizasyondan sonra polielektrolit eklenmiştir, son olarak da filtre presste susuzlaştırılmıştır. Hiç işlem görmemiş çamur numuneleri şahit olarak belirtilmiş, testler aynı koşullarda 3 kez tekrarlanmıştır. Ortalama değerler bulunmuştur ve sonuçlar ortalama değerlerin $\pm\%10$ 'u arasında tespit edilmiştir. Çalışmada 0,167 ve 1,67 g Fe⁺²/kg DS (kuru katı) kullanılmıştır. Deneysel sonuçlarda optimum miktarlar, 5 g H₂O₂/kg DS; 1,67 g Fe⁺² /kg DS; pH 3; reaksiyon süresi 60 dakika olarak bulunmuştur. Verimler; filtre kekinde DS ve ODS (organik kuru katı) yaklaşık % 20 azalmıştır, çamur hacminin %30 azalması ile susuzlaştırılabilirlik artmıştır, şahit numunesi ile karşılaştırıldığında CST (kapiler emme süresi) yaklaşık 40 sn azalmıştır, denemelerde polielektrolit olarak MU 085, K 111L, ZETAG 7878 FS40 kullanılmıştır.

Goi (2005)'nin yapmış olduğu çalışmada, Fenton-Fenton benzeri uygulamaları kullanılarak sulu çamurlarda kirleticilerin bozunma ve uzaklaştırma miktarları incelenmiştir. Kum ve turba toprakları, kimyasal uygulamaların uygulanabilirliğini ortaya koymak için kullanılmıştır. Kum, mineral bir toprak parçasını, turba organik madde içeriği zengin toprağı temsil ettiği tespit edilmiştir. Kumun %94,36 SiO₂, %4,81 Al₂O₃, %0,47 organik karbon, 4,52 gkg⁻¹ toplam demir ve 0,27 g kg⁻¹ Fe⁺²; turbanın 2,64 g kg⁻¹ toplam demir ve 0,23 g kg⁻¹ Fe⁺² içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Sulu çamurların (bidistile su+H₂O₂ çözeltisi ve/veya demir çözeltisi olmadan) standart prosedürü, 24 saat veya 72 saat boyunca uygulanmıştır. pH ayarlamadan veya pH 3' e ayarlanarak uygulama yapılmıştır. H₂O₂ ilavesinin çeşitli biçimleri bu deneylerde kullanılmıştır. H₂O₂ ilavesi tek adımda veya adım adım yapılmıştır. Bütün deneyler 20 \pm 1°C'de yapılmıştır. 24 saat boyunca toplamda H₂O₂ 3 adımda ilave edilmiştir. Reaksiyon Na₂SO₃'ün %10-20' lik sulu çözeltisi eklenerek durdurulmuştur. Kumda %80 PAH, turbada %61 PAH uzaklaştırılmıştır. H₂O₂ birden ilave edildiğinde kumda ve turbada %60 PAH uzaklaştırılmıştır. Kimyasal oksidasyon uygulamasından sonra, biyobozunma işlemi uygulandığında giderim veriminin arttığı belirlenmiştir. Kirletici toprakların iyileştirilmesi için uygulanan kimyasal oksidasyon proseslerinin, kirletici konsantrasyonunun azalmasına biyobozunmadan daha hızlı neden olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmada, kimyasal ve biyolojik proseslerin birlikte kullanılmasının, tek başına olan uygulamaya göre, daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Lundstedt ve ark. (2006) yaptığı çalışmada, Fenton reaksiyonu teflon kaplı-vidalı kapaklı 250 mL'lik cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. 3 şişenin her birine, 20 g toprak, 20 mL etanol (%99,5) ilave edilip karıştırılmıştır. Diğer 6 şişeye 20 g toprak ve 20 mL su ilave

edilmiştir. Sulu çamurlar, desorpsiyon prosesinin başlaması için titreşimli su banyosunda 1 saat 25°C'de bırakılmıştır. 10 damla sülfürik asit (1M) ilavesi ile, pH 2-3 arasına ayarlanmıştır. Toprak/etanol (3 şişeye) ve toprak/su içeren (3 şişeye) şişelere, 20 mL 5 mM Fe⁺² çözeltisi ve 20 mL %15'lik H₂O₂ ilave edilmiştir. Diğer 3 şişeye (toprak/su içeren) 40 mL daha su eklenmiştir. Çamurlar 24 saat 25°C'de titreşimli su banyosunda bırakılmıştır. Reaksiyona konsantre sülfürik asitin (pH<1) 5 damlası ile son verilmiştir. Toprak parçacıkları 1 saat çökmeye bırakılmıştır. Toprak ve sıvı faz 0,45 µm poliamit filtreden geçirilerek ayrılmıştır. Sonuçlara göre, etanol ön uygulaması, topraktan kirleticilerin ekstraksiyonu ile PAH'ların oksidasyonunu arttırmıştır. Böylece hidroksil radikalleri, daha kullanılır hale gelmiştir. Genellikle oksidasyon oranı, PAH moleküllerinde halka sayısı arttıkça azalır. Fakat bu çalışmada istisnalar olmuştur. Örneğin antrasen, benzo(α)piren ve perilen bileşikleri, eşit sayılı birleşik halkalı diğer PAH'lara göre topraktan daha fazla uzaklaştırılmıştır.

Trujillo ve ark. (2006) yaptığı çalışmada, farklı atıkların kompost sızıntı sularında Fenton oksidasyon reaksiyonu uygulanmıştır. Fenton reaksiyonu 25°C'de ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiş, yapılan tüm denemelerde, [H₂O₂]/[KOİ]₀ (g/g) (toplam KOİ) molar oranı 1'de sabit tutulmuştur. [Fe⁺²]/[KOİ]₀ (mol/mol) molar oranı 0,5; 0,1 ve 0,05 olacak şekilde denemeler yapılmıştır. H₂O₂ ilavesi ile ilgili seyrelme etkilerini minimize etmek için, konsantre hidrojen peroksit (%33) kullanılmıştır. Seyrelme etkisi, BOİ₅ ve KOİ uzaklaştırma verimi hesaplanmasında önemlidir. Fenton reaksiyonundan önce konsantre sülfürik asit ilave edilerek tüm numunelerin pH'ı 3'e ayarlanmış, pH ayarlandıktan sonra çökme gözlenmemiştir. Reaksiyon 60 dakika devam ettirilmiştir. WS (atıksu çamuru) ve OFMSW (belediye katı atıklarının organik kısmı) sızıntı sularının ikisi için de optimum [Fe⁺²]/[KOİ]₀ oranı 0,1 olarak belirlenmiştir. WS ve OFMSW için sırasıyla %77 ve %75 KOİ uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. Ancak yüksek Fe⁺² konsantrasyonları kullanıldığında, hidratlanmış demir (III) oksitlerin çökmesine neden olmuştur. Bu durumda, KOİ'nin bir kısmının, Fenton reaksiyonundan ziyade çökme ile uzaklaştırıldığı düşünülmektedir. BOİ giderimi, WS ve OFMSW için sırasıyla %90 ve %98 bulunmuştur. İki sızıntı suyunda BOİ₅/KOİ oranının önemli miktarda azalması, Fenton reaksiyonunun biyolojik ayrışabilir organik maddeleri oksitlediğini göstermiştir. Sonuç olarak, iki sızıntı suyu için Fenton uygulamasından sonra, biyolojik ayrışabilirlikte düşüş gözlenmiştir. Bununla birlikte, Fenton reaksiyonu için bu çalışma, sızıntı sularının oksidasyonu için yapılabilir bir teknik olduğunu ispatlamış ve atıksuların bu tipleri için uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Jonsson ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, oksidasyon denemeleri, teflon kaplı vida kapaklı 250 mL'lik cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler için denemeler 3 kez tekrarlanmıştır. 20 g toprak ve 30 mL deiyonize su karışımı, su banyosunda çalkalama ile, 1 saat 25°C'de inkübe edilmiştir. %5'lik sülfürik asit ile pH 3'e ayarlanmış ve reaktantlar ilave edilmiştir. Oksidasyon, 10 mL 10 mM FeSO₄·7H₂O ve 20 mL %15'lik H₂O₂ ilavesi ile başlamış, reaksiyon sonunda hidrojen peroksit konsantrasyonu %5'e ulaşmıştır. Katı/sıvı (S/L) oranı 1:3 olmuştur. Sulu çamurlar 24 saat su banyosunda karıştırılmıştır. 5 damla konsantre H₂SO₄ (pH<1) ilavesi ile reaksiyon sonlandırılmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra numuneler gaz kromatografisinde analizlenmiştir. 10 farklı toprakta bozunma uygulamaları sonucunda, çalışmalar düşük bozunma verimi ile sonuçlanmıştır (%0-43). Ancak bozunma verimi genellikle düşük molekül ağırlıklı PAH'lar için genellikle yüksek olmuştur. İki halkalı PAH'lar için max %89, üç halkalı PAH'lar için %59 bozunma elde edilmiştir. Dört, beş ve altı halkalı PAH'lar için bozunma miktarı, %0-38 arasında bulunmuştur. Çalışmada, düşük molekül ağırlıklı PAH'larda giderimin fazla, yüksek molekül ağırlıklı PAH'larda giderimin az olduğu gösterilmiştir.

Tokumura ve ark. (2007) yaptığı çalışmada, aktif çamur prosesinden çıkan çamurların dezentegrasyonu için foto-Fenton prosesi araştırılmıştır. Yapılan denemelerde çamurun pH'ı 3'e ayarlanmıştır. UV ışık kaynağı olarak 3 adet 15 W yakın UV (siyah ışık) floresan lamba (352 nm) kullanılmıştır. Dezentegrasyon uygulaması için fotoreaktörde çalışılmıştır. Foto-Fenton reaksiyonu ile kimyasal oksidasyon iki fazda gerçekleştirilmiştir. Çözünmüş KOİ, foto-Fenton reaksiyonunun başlangıcında artmıştır. Bunun sebebi, çamurda bulunan mikroorganizmaların hücre duvarlarının oksidatif bozunması ile organik maddelerin dışarı verilmesinden kaynaklanmaktadır. KOİ belli bir sürede maksimum ölçülmüş ve daha sonra düşmüştür. Bu fazda foto-Fenton reaksiyonu ile çözünür organik maddelerin mineralizasyonunun baskın olduğu düşünülmektedir. Aktive edilmiş çamur içeriği ve Fenton reaktiflerinin başlangıç konsantrasyonunun etkileri belirlenmiştir. Mineralizasyon oluşumu, başlangıç MLSS'nin (çözelti karışımında askıda katılar) konsantrasyonu arttıkça engellenmiştir. Fe⁺² dozajı ve H₂O₂ dozajı artırılmış ve optimum başlangıç [H₂O₂]/[Fe⁺²] dozaj oranı 100 civarında bulunmuştur. Çözeltide çözünebilir TOC (toplam organik karbon) monoton olarak artmıştır. Çözeltide çözünmüş Fe⁺² iyonlarının ölçümü ile, aktive edilmiş çamurda Fe⁺² iyonlarının arttığı görülmüştür. Buna göre, Fe⁺² biyokütle partiküllerine fiziksel veya kimyasal adsorplanmış olabildiği varsayımı yapılmıştır. Fenton reaksiyonu sadece oksidasyon fonksiyonuna neden olmamış, aynı zamanda demir hidrokso komplekslerinin

oluşumu ile koagülasyona da sebep olmuştur. Çalışmada çamur susuzlaştırılabilirliğindeki değişimler incelenmemiştir. Çalışmada, foto-Fenton reaksiyonunun çamurun dezentegrasyonu için uygulanabilir bir proses olduğu sonucuna varılmıştır. Foto-Fenton reaksiyonu sonucunda çamurun rengi kahverengiden griye dönmüştür.

Ferrarese ve ark. (2008) tarafından, kimyasal oksidasyon yöntemi kullanılarak PAH ile kirlenmiş sedimentlerin iyileştirilmesi hakkında araştırmalar yapılmıştır. Sediment örnekleri, organik ve inorganik kirleticiler içeren kanaldan alınmıştır. 30 g sediment numunesi (ss) 500 mL cam reaksiyon kabına konulup ve üzerine bir miktar deiyonize su ilave edilmiştir. Suyun miktarı, finalde çözelti hacmi 100 mL olacak şekilde ilave edilmiştir (oksidant hacminin ilavesini de içeren). Çözelti birkaç dakika karıştırılıp, sıvı oksidantlar yavaşça ilave edilmiştir. Reaktant dozunun tamamının ani ilave edilmesinden kaçınılmıştır. Çünkü çok güçlü reaksiyonla sonuçlanmış, çamur sıcaklığında ani artış olmuş ve köpük oluşmuştur. Oksidasyon prosesi oda sıcaklığında ve doğal pH'da yapılmıştır. Oksidasyon reaksiyonları özellikle modifiye Fenton reaktifi kullanılması halinde, birkaç saat veya daha kısa sürede sonlanmıştır. Kullanılan her bir reaktant için (hidrojen peroksit, modifiye Fenton reaktifi, potasyum permanganat, aktive sodyum persülfat) üç dozaj uygulanmıştır (30 g numune için 50, 100 ve 200 mmol'e eşit miktarlar kullanılmıştır). Hidrojen peroksitin PAH giderme verimi iyi bulunmuştur. 30 g çökelti numunesine 100-200 mmol H₂O₂ ilavesiyle %90'ın üzerinde giderme verimi elde edilmiştir. Potasyum permanganat kullanımı çok iyi sonuçlara yol açmış, toplam PAH giderimi %90 ve üzeri tespit edilmiştir. Buna karşılık permanganat-hidrojen peroksit kombinasyonu daha düşük PAH uzaklaştırma verimine yol açmıştır. Aktive persülfatın kullanımı ile elde edilen PAH giderimi sınırlı bulunmuş (%90 altında) fakat aktive persülfat-hidrojen peroksitin kombinasyonu toplam PAH gideriminde daha iyi sonuçlara yol açmıştır. Sediment örneklerinin toplam başlangıç PAH konsantrasyonu yaklaşık 2 800 mg/kg_{ss} (ss=sediment örnekleri) (hafif PAH 1 600 mg/kg_{ss}, ağır PAH 1 200 mg/kg_{ss}) olarak belirlenmiştir. %95 bozunma miktarı, iyileştirme hedefi olarak belirlenmiştir. İşlem görmüş numunelerde kalan ağır PAH konsantrasyonu 100 mg/kg_{ss}'nin altında bulunmuştur.

Lee ve ark. (2008) tarafından Fenton uygulamaları, oda sıcaklığında (22±2°C) ve atmosferik basınç altında 14 kat seyrettilen melas atık suyu örnekleri kullanılarak yapılmıştır. Melas atıksuyu örnekleri, %34,5'lik H₂O₂ çözeltisinden 45 ml/L ve FeSO₄7H₂O katısından 40,9 g/L alınarak karıştırılmıştır. pH 7,5'a ayarlandıktan sonra örnekler 2 saat boyunca çökmeye bırakılmıştır. Elde edilen demirce zengin çamur anaerobik çürüme işlemi için örnek

olarak kullanılmıştır. Demir içeriği yüksek olan çamurun demir miktarı Plazma Atomik Emisyon Spektrofotometresi kullanılarak 16,7 g/L olarak bulunmuştur.

Anaerobik çürüme işleminde kullanılan yoğunlaştırılmış arıtma çamuru ve demirce zengin arıtma çamuru özellikleri Çizelge 2.17’de verilmiştir.

Çizelge 2.17. Yoğunlaştırılmış ve demirce zengin arıtma çamurunun özellikleri (Lee ve ark. 2008)

Parametre	Yoğunlaştırılmış Arıtma Çamuru	Demirce Zengin Çamur
pH	5,95	7,36
KOI	53 g/L	4,3 g/L
Toplam katı	%5,7	%4,4
Kül	%1	%3,6
Uçucu katı	%4,7	%0,9
Fe	-	16,7 g/L

Sun ve Yan (2008) yaptığı çalışmada, toprakta bulunan piren kombinasyonunun Fenton oksidasyon verimine etkisi araştırılmıştır. Toprak numuneleri 40 mg/kg(kuru toprak) konsantrasyonda piren (%98 saflıkta piren) ve %30 nem içerecek şekilde hazırlanmıştır. 2 g piren içeren toprak numuneleri, FeSO₄ (0-80 mM) içeren 10 mL deiyonize suda çamurlaştırılmıştır. Çözeltinin pH'ı 1 M HCl ve 1 M NaOH ile 3,0 (±0,2)’e ayarlanmış, H₂O₂ (0-500 mM) eklenmiştir. Çamur 15-180 dakika karıştırılmış, piren içeriği analiz edilmiştir. Reaksiyon koşullarının değişimine bağlı olarak, hidrofobik organik bileşiklerin oksidasyon verimi değişmiş ve bu değişim sulu fazda daha iyi belirlenmiştir. Optimum H₂O₂ ve Fe⁺² dozajları pH 3’te belirlenmiştir. H₂O₂’in etkilerini araştırmak için, H₂O₂’nin farklı konsantrasyonları (0-500 mM) ve katalizör olarak 20 mM Fe⁺² kullanılmıştır. Sıcaklık 25±1°C’de sabit tutulmuştur. H₂O₂’nin artışı bozunma yüzdesini arttırmıştır. H₂O₂’nin daha fazla artması (400 ve 500 mM), oksidasyon verimliliğini arttırmamıştır. Fe⁺² konsantrasyonunun etkilerini gözlemlemek için, H₂O₂’nin konsantrasyonu 200 mM’da sabit tutularak, Fe⁺² konsantrasyonu 5-80 mM aralığında değiştirilerek denemeler yapılmıştır. 20 mM’ın altında Fe⁺² konsantrasyonu için, Fe⁺²’nin artmasıyla piren bozunması artmış, sonra sabitlenip, yavaşça azalmıştır. En fazla bozunma 20 mM FeSO₄’te gerçekleştirilmiştir. Toprak çamurlarında optimum koşullar, 200 mM H₂O₂ ve 20 mM FeSO₄ yani; oksidant/katalist molar oranı 10:1 olarak bulunmuştur. Piren bozunması üç farklı toprak tipinde %65,4’den %88,9’a değişmiştir. Toprakta organik madde içeriği arttıkça piren bozunması azalmıştır ve toprakta

bulunan organik maddede aromatik karbon içeriği anahtar faktör olarak bulunmuştur. Aromatik karbon fraksiyonu ile kombine olan piren molekülleri (yapısı sıkı ve rijit), Fenton oksidasyonundan daha az etkilendiği düşünülmektedir. Piren bozunması 30 gün yaşlanmadan (toprak ile temas süresi) sonra düşmüştür (60 ve 180 gün sonra çok fazla değişim görülmemiştir).

Tony ve ark. (2008) yaptığı çalışmada, Fenton reaksiyonu ile alum çamurlarının koşullandırılması araştırılmıştır. 250 mL'lik çamur numuneleri, 500 mL'lik behere aktarılmıştır. H_2SO_4 ve NaOH ile pH değeri ayarlanmıştır. Fe^{+2} çözeltisi ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) ilave edilmiş, H_2O_2 (%30 ağırlıkça)'nin ilavesiyle Fenton reaksiyonu başlamıştır. Fenton reaktiflerinin ilavesinden sonra çamur, 30 sn hızlı karıştırılmanın ardından, reaksiyonun ilerlemesi ve flokülasyon için jar testi aparatlarında yavaş karıştırılmıştır. Alum çamuru özellikleri; askıda katı miktarı 2 850 mg/L, pH'ı 5,7-6,0, CST'nin 67,5 sn olduğu belirlenmiştir. Fe^{+2} , H_2O_2 ve Fe^{+2}/H_2O_2 miktarının CST azalmasında etkileri tespit edilmiştir. 3,5 mg H_2O_2 g^{-1} DS⁻¹ uygulandığında çamurun susuzlaştırılabilirlik özelliğinde herhangi bir gelişme görülmemiştir. 350 mg Fe^{+2} g^{-1} DS⁻¹ uygulandığında CST azalma verimi %16 olarak tespit edilmiştir. Fenton reaktifi (Fe^{+2}/H_2O_2) 14/140 mg g^{-1} DS⁻¹ uygulandığında CST azalma veriminin %45 (pH 6 ve reaksiyon zamanı 1 dakika) civarında olduğu bulunmuştur.

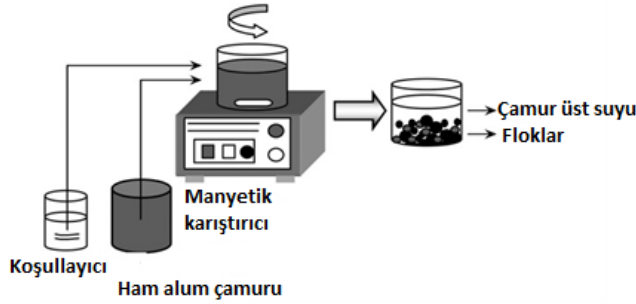
Alum çamurlarının koşullandırılmasında, Fenton reaksiyonu zamanının etkilerini araştırmak için, Fe^{+2}/H_2O_2 dozaj miktarları 14/17,5 mg g^{-1} DS⁻¹ ve 14/140 mg g^{-1} DS⁻¹ olacak şekilde çamura uygulanmıştır (pH ayarlanmamıştır). Maksimum CST azalma verimi 1 dakika için elde edilmiştir (iki dozajda da). Çamurun KOİ ölçümleri 1, 30 ve 90 dakika için yapılmıştır. Çamurun pH'ı 6 ve işlem görmemiş çamurun KOİ'si 221±5 olarak belirlenmiştir. Fe^{+2}/H_2O_2 miktarı 3,5/17,5 mg g^{-1} DS⁻¹ olduğunda, KOİ sırasıyla 39±1, 40±1 ve 39±5; Fe^{+2}/H_2O_2 miktarı 3,5/140 mg g^{-1} DS⁻¹ olduğunda KOİ sırasıyla 30±2, 35±1 ve 40±2 bulunmuştur (tüm çamurlar filtre kağıdından geçirilmiştir).

Başlangıç pH'ının etkilerini gözlemlemek için pH 2-8 arasında, 14/140 mg/g DS Fe^{+2}/H_2O_2 dozajı için Fenton reaksiyonu çalışılmıştır. Reaksiyon zamanı 1 dakika referans alınmıştır. Asidik koşullar pH 4-5, çamurda en iyi susuzlaştırma sağlarken, bazik koşullar çamur susuzlaştırılmasında negatif etki yapmış, CST'yi arttırmıştır. Yüksek pH, hidroksil radikallerini azaltmıştır (Hidroksil radikalleri çamurun susuzlaştırılmasını geliştiren etki yapmaktadır). Tüm bu bilgiler ışığında, Tony ve ark.'nın yapmış olduğu çalışmada, Fenton prosesi için optimum koşullar 21 mg/g DS Fe^{+2} ve 105 mg/g DS H_2O_2 , pH 6 olduğu durumda sağlanmış ve ortalama CST azalma verimi %48±3 olarak bulunmuştur.

Tokumura ve ark. (2009) yaptığı çalışmada, aktif çamur prosesi çamurlarına foto-Fenton yöntemi uygulanmıştır. Çalışmada ışık kaynağı olarak, UVA kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda, pH ve sıcaklık kontrolü sağlanmamıştır. Çamur bulamacı ile Fenton reaktifleri (Fe^{+2} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve H_2O_2), reaktörün alt kısmına yakın konumlandırılan disk türbin çarkları kullanılarak (65 mm çapında) karıştırılmıştır. Çamur parçalanmasının başlangıç noktası, fotoreaktörün solar (güneş) ışığa maruz bırakıldığı zaman kabul edilmiş ve H_2O_2 çamur bulamacına eklenmiştir. Fe^{+2} 'nin başlangıç konsantrasyonu 0,40-60 mg/L ve H_2O_2 'nin başlangıç konsantrasyonu 4 000-6 000 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu başlangıç konsantrasyonları, UV ışık ile yaptıkları önceki deneyler ve sonuçlardan seçilmiştir (Tokumura ve ark. 2007). UV ışık ile önceki çalışmalarında optimum $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]$ oranı 100 civarı olarak bulunmuştur. Şırınga ile sıvı fazdan numune alınmış, katıları uzaklaştırmak için 5 mm filtre kağıdından filtre edilmiştir. Denemeler sonunda çamur parçalanma kinetiği, Fenton reaktiflerinin (Fe^{+2} ve H_2O_2) dozajına bağlı bulunmuştur. Başlangıç Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının artışı (konsantrasyon aralıkları sürekli takip edilmiştir), çamur parçalanmasını arttırmıştır. Çamurda ilk adımda; foto-Fenton reaksiyonuyla hücre parçalanması, çözünmüş KOİ'de artmaya neden olmuştur. İkinci basamak olarak uygulanan, foto-Fenton reaksiyonu ile deşarj edilen organik bileşiklerin oksidatif bozunması, çözünmüş KOİ'de azalmaya neden olmuştur. İlk adımda çözünmüş KOİ'nin artması ve H_2O_2 'nin tüketimi, toplam ışık enerjisine dayalı yalancı sıfıncı merteye kinetikleri ile tanımlanmıştır. Solar foto-Fenton reaksiyonuyla MLSS yaklaşık %40 azalmıştır. Yapılan çalışmalar, pahalı ve tehlikeli yapay UV ışık yerine, güneş ışığının çok etkili olduğunu göstermiştir. Solar foto-Fenton reaksiyonu ile yapılan denemelerde çözünmüş KOİ miktarı, yapay UV ışığa kıyasla, 1,5 kat daha fazla ve daha hızlı artışa neden olmuştur.

Tony ve ark. (2009) yaptığı çalışmada, alum çamuru ile çalışılmıştır. Fenton ve Fenton-benzeri reaktifler için farklı dibazik metal çözeltileri ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. %30'luk H_2O_2 ve pH ayarlamak için sülfürik asit kullanılmıştır. Magnafloc LT-25 (anyonik) ve FO-4140 PWG (katyonik) çamur koşullandırma işlemlerinde uygulanmıştır. 500 mL'lik behere 250 mL çamur numunesi ilave edilmiştir. Metal iyonları (Fe^{+2} gibi) ve H_2O_2 'nin dozları, sırasıyla 20 ve 125 mg/g kuru katı (DS) (önceki çalışmaya bağlı olarak Tony ve ark. 2008) eklenmiştir. Fenton ve/veya Fenton benzeri reaktiflerin ilavesinden sonra çamur, 30 sn hızlı karıştırmanın ardından jar test aparatlarında 30 sn yavaş karıştırılmıştır. Koşullayıcı olarak organik polimer eklendiğinde,

çamur 30 sn hızlı karıştırıldıktan sonra flokülasyonunu geliştirmek için 60 sn yavaş karıştırılmıştır. Deneysel şema Şekil 2.6’da gösterilmiştir (Tony ve ark. 2009).



Şekil 2.6. Fenton reaksiyonunun laboratuvarında çalışma düzeneği (Tony ve ark. 2009)

İşlenmiş numuneler ve ham çamurlar, çökeltme davranışlarının gözlenmesi için, 100 mL’lik mezüre dökülmüştür. Flok/sıvı arayüzeyinin yüksekliği, çökeltme zamanı ile kaydedilmiştir. Denemelerde iki farklı pH (3,0 ve 6,0) kullanılmıştır. Demir tuzlarının, çamur koşullandırmada diğer geçiş metali tuzlarına göre daha verimi olduğu sonucuna varılmıştır. Cu, Co ve Mn tuzları kullanıldığında elde edilen CST azalması %11-%6 (Fenton benzeri reaktif olarak kullanıldığında), Zn ile elde edilen CST azalması %0,8 olarak tespit edilmiştir. Zn kullanıldığında, CST çok düşük miktarda azalmıştır. Tüm geçiş metalleri için (demir iyonu hariç) pH 6 ve 3’de CST azalma miktarında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Buna göre, çamur koşullandırıcı olarak Fe, Zn, Co veya Mn tuzlarından herhangi biri kullanıldığında, CST azalma miktarında pH’ın önemli bir etkisi olmadığı düşünülmektedir. Ancak tersine, Fe⁺²/H₂O₂ şeklinde pH 6’da kullanıldığında CST azalma miktarında pH, belirgin bir şekilde etki göstermiştir. Çalışma sonucunda, Fenton reaktifinin koşullandırma mekanizmasının polimer koşullandırmadan farklı olduğu sonucuna varılmıştır. Alum çamuru koşullandırmada, Fenton reaktifi düşük miktarda CST’de azalma sağlamasına karşın (polimer koşullandırmaya göre), çevresel olarak daha güvenli uygulama sağlamıştır.

Erden ve Filibeli (2010)’ yaptığı çalışmada, Fenton önarıtımı ile biyolojik çamurların anaerobik olarak çürüme potansiyelinin artırılması incelenmiştir. Fenton deneylerinde Fe⁺² kaynağı olarak FeSO₄·7H₂O, %37 (ağırlık/ağırlık) H₂O₂ ve %98-99’luk H₂SO₄ kullanılmıştır. 1,5 L sulu çamur örneklerine, 1 gram H₂O₂’ye 0,067 g Fe⁺² ve kg DS başına 60 g H₂O₂ uygulanmıştır. Bu doz kombinasyonu Box-Wilson Statistical Design Metodunda kullanılan optimizasyondur (Müller 2000). Flok dezentegrasyonunu değerlendirmek için, dezentegrasyon derecesi kullanılmıştır. Fenton prosesinde, çamurun pH’ı H₂SO₄ ile 3’e

ayarlanmıştır. İkinci aşamada belirli konsantrasyonda Fe^{+2} ilavesi yapılmış ve H_2O_2 ilave edilmiştir. 100 rpmde 60 dakika karıştırılmıştır. Reaksiyon sonrasında $Ca(OH)_2$ ile nötralize edilmiştir. Fenton denemesinden sonra anaerobik çürüme çalışmaları yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda Fenton prosesinin anaerobik çürümeyi arttırdığı görülmüştür (30 günlük anaerobik çürüme). Çalışma sonucunda, Fenton uygulanmış çamurlarda, kuru katı, uçucu katı, askıda katı, uçucu askıda katı azalması, metan üretimi, H_2S ve CO miktarları daha fazla olmuştur. Fenton prosesi, kapiler emme süresi açısından, biyokatı su alma direncinin azalmasına yol açmıştır.

Ming-he ve Chao-hai (2010)'nin yaptığı çalışmada, çamur üretiminin minimizasyonu için, membran biyoreaktör sistemi ile Fenton oksidasyon prosesinin birlikte kullanımının performansı incelenmiştir. 200 mL çamur numuneleri 500 mL'lik behere aktarılmış, %98'lik H_2SO_4 ile pH 3'e ayarlanmıştır. Çamur numunelerine $FeSO_4$ (%10) ve H_2O_2 (%30) ilave edilmiş ve 100 rpm'de karıştırılmıştır. Şırınga kullanılarak belirlenen zaman aralıklarında sıvı fazdan numuneler (1 mL) alınmıştır. İnce katıların uzaklaştırılması için numuneler 0,45 μm gözenekli filtreden geçirilmiştir. KOİ, BOİ, TP (toplam fosfor), NH_3-N , NO_3^-N , TN (toplam azot), MLSS ve uçucu askıda katıların çözelti karışımı (MLVSS) standart metotlar kullanılarak analiz edilmiştir (APHA 1992). Çamurun MLSS, Fe^{+2} ve H_2O_2 başlangıç konsantrasyonları sırasıyla, 8 600, 200 ve 8 000 mg/L ve çözelti pH'ı 3 olarak tespit edilmiştir. Dezentegrasyon işleminden önce çamurun rengi koyu kahverengi, uygulamadan sonra ise açık gri renkte olmuştur (bozunan bileşenler). MLSS miktarı 8 600'den 3 300 mg/L'ye ve MLVSS/MLSS oranı 0,85'den 0,66'ya düşmüştür. Fenton oksidasyon prosesi boyunca NH_3-N ve NO_2^-N 'nin değişimleri önemli miktarda olmamıştır. Fakat NO_3^-N ve TN konsantrasyonlarında önemli artış görülmüştür. 120 dakika Fenton oksidasyonu boyunca, NO_3^-N 9,6'dan 142 mg/L'ye ve TN 13'den 618 mg/L'ye artmıştır. Çözeltide organik azot miktarındaki artış dikkate değer miktarda olmuş ve salınan organik azotun %23'ü direkt NO_3^-N 'e okside olmuştur. Aktive edilmiş çamurun empirik formülü $C_5H_7NO_2$ 'dir. BOİ, KOİ, BOİ/KOİ (çözünebilir) önce artıp maksimum olmuş, sonra düşmüştür Bu işlemde çözünebilir organik bileşiklerin oksidasyonu baskın bulunmuştur. Çözünebilir KOİ/TN artış oranının ölçülen değeri teorik değerden düşük olarak tespit edilmiştir.

Pham ve ark. (2010) yaptığı çalışmada, atıksu çamurlarının reolojik özelliklerinde ultrasoniksasyon ve Fenton oksidasyon ön uygulamasının etkileri araştırılmıştır. Farklı katı konsantrasyonunda atık su çamurlarının 300 mL'si, 10 N'lik H_2SO_4 kullanılarak pH 3'e

asitlendirilmiş ve 500 mL'lik şişeye aktarılmıştır. Fenton oksidasyon reaksiyonunun başlaması için, H₂O₂ çözeltisi ve FeSO₄ çözeltisi belirtilen koşullara göre çamur numunelerine eklenmiştir (0,01 mL H₂O₂/g askıda katı; [H₂O₂]₀/[Fe⁺²]₀=150). Fenton oksidasyonu ortam sıcaklığında ve 1 saat 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Reolojik davranışlar viskozimetre kullanılarak incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre; Fenton oksidasyon ve ultrasonikasyon işlemi, çamurun viskozite ve kesme-inceltme (shear-thinning) davranışında azalmaya neden olmuştur. Ham çamur, ultrasonikasyon ve Fenton oksidasyon çamurları tiksotropik (thixotropic) davranış ve katı konsantrasyonu ile üstel korelasyon sergilemiştir. 10-40 g/L katı konsantrasyon aralığında işlenmiş ve ham çamurların akış özellikleri tanımlanmıştır. Hidromekanik kesme kuvvetlerinden dolayı, ultrasonik çamurlar için partikül boyutu azalmış, çamur partiküllerinin yeniden birleşmesine neden olan Fenton oksidasyonu uygulanmış çamurlarda artmıştır. Fenton oksidasyon uygulamasında susuzlaştırılabilirlik artmıştır. Fenton oksidasyon ve ultrasonikasyon işlemlerinin ikisi de, viskoziteyi azaltan, çözünürlüğü arttıran ön uygulama prosesleri olarak, çamurun biyolojik bozunmasını geliştirmiştir. Böylece biyolojik bozunma boyunca, oksijen transferi ve kütle artışına neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Abe ve ark. (2011) yaptığı çalışmada, atıksu arıtma tesisinde anaerobik çürüme işleminden çıkan çamurun arıtılması için proses veriminin geliştirilmesi üzerine uygulamalar yapılmıştır. Çamur olarak termofilik anaerobik çürümeden gelen çamurlar kullanılmıştır. Çamurun bileşimi; toplam katı miktarı 14 070 mg/L, uçucu toplam katı 9 430 mg/L, askıda katı 12 100 mg/L, uçucu askıda katı (VSS) 8 020 mg/L, toplam organik karbon 685 mg/L, pH 8 olarak tespit edilmiştir. Çamura düşük basınç-ıslak oksidasyon, Fenton oksidasyon, alkali işlem, ozon oksidasyon, mekanik yıkım, enzimatik uygulamalar ön işlem olarak yapılmış, ardından anaerobik çürüme işlemi uygulanmıştır. Fenton uygulamasında, çamurun pH'ı 3-8 arasına ayarlanmış ardından 100 mL çamur, 300 mL konik şişeye aktarılmıştır. Fe⁺² (0,1 g/L) ve H₂O₂ (15 g/L) eklendikten sonra 2 saat 105°C'de işlem görmüştür. VSS uzaklaştırma verimine sıcaklığın etkisini araştırmak için, pH'ın 3 olduğu koşulda 50°C ve 105°C'de uygulamalar yapılmıştır. 105°C'de elde edilen VSS uzaklaştırma veriminin 50°C'den elde edilen verime göre daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. VSS uzaklaştırma veriminde pH 3-6 arasında VSS uzaklaştırma verimi %50-55 arasında bulunmuştur. Fakat pH 7'de %32'ye düşmüştür. Düşük pH VSS uzaklaştırma veriminde iyi sonuç vermesine rağmen sonraki anaerobik çürüme için uygun bir seçenek olmadığı düşüncesiyle düşük pH tercih

edilmemiştir. pH 6'da işlem gören çamur, devam eden termofilik anaerobik çürüme işlemi için kullanılmıştır.

Çamura uygulanan ön işlemlerden, %50'den daha fazla VSS uzaklaştırma verimi sağlayanlar; düşük basınç-ıslak oksidasyon, Fenton oksidasyon ve alkali uygulaması olmuştur. Düşük basınçlı ıslak oksidasyon prosesinin ardından uygulanan anaerobik çürüme işlemi, en yüksek VSS uzaklaştırma verimi göstermiştir (%83). Birincil ve ikincil çamur içeren atıksu arıtma çamurlarının toplam VSS uzaklaştırma verimi yaklaşık %92 olmuştur (atıksu çamurunun VSS uzaklaştırma verimi, atıksu arıtma tesisinin anaerobik çürütücüsünde %50 olduğu varsayılarak).

Hu ve ark. (2011) yaptığı çalışmada, tehlikeli katı atık detoksifikasyonunda yarı katı Fenton prosesinde sıvı-katı oranının etkileri araştırılmıştır. Deneysel, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (%30 ağırlık/ağırlık), H_2SO_4 (%98-99) ve NaOH kullanılmıştır. Tüm deneyler 500 mL'lik cam reaktörde karıştırılarak yapılmıştır. 50 g katı atık kalıntıları tartılmıştır ve cam reaktöre konulmuştur. H_2O_2 ilave edilmiş ardından 1N NaOH veya 1N H_2SO_4 ilavesiyle pH ayarlanmıştır. Son olarak demir iyonları karışıma ilave edilmiştir. Yanıcı gazların toplanmasını önlemek için, kapların kapakları reaksiyon boyunca kapatılmamıştır. Box-Behnken tasarımı ve yüzey yanıt metodolojisi, üç bağımsız değişkenin (Fe^{+2} , H_2O_2 , L/S) etkilerini araştırmak ve optimum ONA (o-nitroanilin) ve TOC uzaklaştırma koşullarını tespit etmek için kullanılmıştır (Ferreira ve ark. 2007). Denemelerde ONA'nın dört farklı başlangıç konsantrasyonları (100 mg/kg, 1 g/kg, 10 g/kg ve 100 g/kg kuru koşullarda), L/S'nin etkilerini belirlemek için değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlara göre, ONA konsantrasyonları 100 mg/kg'dan 10 g/kg'a arttığında TOC ve ONA uzaklaştırma aralıkları artmıştır. Kuru koşullarda 100 mg/kg başlangıç ONA konsantrasyonunda, %51,37 ONA uzaklaştırmak için, Fe^{+2} , H_2O_2 ve L/S sırasıyla; 0,10 mg/kg (kuru koşullarda), 0,31 mg/kg (kuru koşullarda) ve 3,80 olması gerektiği belirlenmiştir. Aynı ONA konsantrasyonunda %33,78 TOC uzaklaştırmak için Fe^{+2} , H_2O_2 ve L/S sırasıyla; 0,11 mg/kg (kuru koşullarda), 0,43 mg/kg (kuru koşullarda) ve 3,81 olarak bulunmuştur. Max TOC ve ONA uzaklaştırmak için, Fenton reaktifi gereksinimi, ONA başlangıç konsantrasyonunun artışıyla artmış fakat L/S'nin artışıyla azalmıştır. Ayrıca sonuçlara göre, L/S'nin artışıyla ONA ve TOC'un uzaklaştırma hızları düşmüştür.

Mohapatra ve ark. (2011)'nin yaptığı çalışmada, atıksu çamurlarına ultrasonikasyon, Fenton oksidasyon ve demir-sonikasyon ön işlemleri uygulanmış ve etkileri araştırılmıştır.

Denemelerde kullanılan çamurun AKM'si 30 g/L olarak belirlenmiştir. Fenton uygulaması için, 400 mL atıksu çamurunun pH'ı 3'e ayarlanmıştır (10 N H₂SO₄ kullanılarak). H₂O₂ ve FeSO₄ çözeltileri çamur numunelerine ilave edilmiştir. İlaveler H₂O₂ miktarı 0,01 mL H₂O₂/g askıda katı (14,63 mg H₂O₂/g askıda katı) ve H₂O₂/Fe⁺² oranı [H₂O₂]₀/[Fe²⁺]₀=150 olacak şekilde yapılmıştır. Reaksiyon oda koşullarında 1 saat 150 rpm'de karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Demir-sonikasyon önışlemi, atıksu arıtma çamurlarına önce FeSO₄ çözeltilisinin ilavesi ve ardından ultrasonik önışlem uygulanarak yapılmıştır. Demir sonikasyon ön işlemleri için, 400 mL atıksu arıtma çamurlarının pH'ı 3'e (10 N H₂SO₄) ayarlanmıştır. Fenton oksidasyon prosesinde kullanılan miktarda FeSO₄ çözeltilisi ilave edilmiş, ardından ultrasonik önışlem 120 ve 180 dakika uygulanmıştır. Sadece ultrasonikasyon işlemleri çamurlara 40, 120 ve 180 dakika uygulanmıştır. Ultrasonikasyon, Fenton oksidasyon ve demir sonikasyon önuygulamaları arasında, en fazla askıda katı, VSS, KOİ ve çözümlenür organik karbon (sırasıyla %39,7; %51,2; %64,5 ve %17,6) demir-sonikasyon (180 dakikada yapılan) prosesi boyunca gözlenmiştir, en yüksek bisfenol A bozunması (%82,7) ile sonuçlanmıştır. Ek olarak, ham ve farklı önışlem görmüş çamurlarda en yüksek bisfenol A bozunması olduğu durumda, zeta potansiyel ve reolojik parametreler (viskozite ve partikül boyut)'in etkileri araştırılmıştır. Sonuçlara göre, viskozite ve partikül boyutu azalmıştır, zeta potansiyeli artmıştır.

3.MATERYAL ve YÖNTEM

Yapılan çalışmada mekanik susuzlaştırılmış arıtma çamuruna Fenton prosesi uygulanarak organik maddeyi temsil eden UKM, yanma kaybı, KOİ miktarı ve kuruma hızlarının nasıl değiştiği belirlenmeye çalışılmıştır. Bilindiği üzere Fenton prosesine etki eden faktörler Fe^{2+} konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve reaksiyon süresidir. Çalışmada, çeşitli endüstrilerden çamurlar alınarak farklı koşullarda uygulanan Fenton prosesinin çamurun UKM içeriği, KOİ miktarı ve kurumu hızlarını nasıl etkilediği araştırılmıştır.

3.1 Çamur Kaynakları ve Özellikleri

Çalışmada gıda endüstrisinden, Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesinden (ÇOSB) ve tekstil endüstrisinden alınan arıtma çamurları kullanılmıştır. Kullanılan çamurlar, mekanik susuzlaştırma yöntemi olan filtre pres yöntemi ile susuzlaştırılmıştır. Çalışmada başlangıçta çeşitli çamurların özelliklerini temsil etmesi amacıyla organize sanayi bölgesi çamurları kullanılmıştır. Fakat organize sanayi bölgesinden alınan çamurların UKM'lerinin düşük olması (%40-60 civarında) sebebiyle bu çamurların dışında tekstil endüstrisi çamurları ve gıda endüstrisi çamurları ile de çalışılmıştır. Gıda ve tekstil endüstrisi çamurunun UKM ve KOİ içeriği yüksektir ve böylece çamurdan giderimleri daha net görülmektedir. Çalışmada çamurun özelliklerine göre Fe^{2+} , H_2O_2 dozları değiştirilmiş, reaksiyon süresi optimize edilmeye çalışılmış, sıcaklığın ve suyun etkisi araştırılmıştır. Foto-Fenton reaksiyonunda UVA, UVB ve UVC'nin etkileri araştırılmıştır.

3.2 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Fenton uygulamalarında reaktif olarak %35'lik H_2O_2 ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, pH ayarlamaları için 1 N'lik H_2SO_4 ve 1 N'lik NaOH kullanılmıştır. Fenton prosesleri kapalı cam reaktörde ve belirtilen süre boyunca Jeio Tech marka manyetik karıştırıcıda karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Foto-Fenton proseslerinde çamur numuneleri, kuvars behere aktarılıp üzerine kuvars cam kapatılarak gerçekleştirilmiştir. Foto-Fenton uygulamaları için Luzchem marka fotoreaktör kullanılmıştır. Fotoreaktör, 16 UV ışık takılabilen, aynı zamanda karıştırma işlemini yapan reaktördür. Çamurların kuruma kinetiğini elde etmek ve KOİ, UKM analizlerini gerçekleştirmek için $105^{\circ}C$ 'de ısı sağlayan Precisa marka nem tayin cihazı kullanılmıştır. UKM çalışmalarında $550^{\circ}C$ 'de çamurun yakılması işleminde Nüve marka kül fırını kullanılmıştır. Çalışmalarda cam malzemelerin ve yüksek miktarda çamurların

kurutulması sırasında Nüve marka etüvden yararlanılmıştır. Ayrıca çalışmalarda kullanılan distile sular Nüve marka distile su cihazından alınmıştır.

KOI ölçümlerinde, potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), gümüş sülfat (Ag_2SO_4), Ferroin indikatör ve demir amonyum sülfat ($(NH_4)_2Fe(SO_4).6H_2O$) çözeltisi kullanılmıştır. 2 saat kaynatma boyunca Termal marka ısıtıcı kullanılmıştır.

3.3 Deneysel Metot

Çalışmanın amacı çamurun su içeriğini azaltmak, çamurda bulunan organik maddeleri kimyasal yöntemlerle okside ederek daha stabil bir çamur elde etmek ve çamurun daha kısa sürede kurumasını sağlamaktır.

Çamurlara Fenton ve foto-Fenton prosesi uygulanmış, meydana gelen UKM, KOİ ve kuruma hızındaki değişimler gözlenmiştir. UKM ve KOİ giderim veriminin en iyi olduğu, H_2O_2 , $FeSO_4.7H_2O$, pH, su içeriği ve sıcaklık değerleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Literatürde özellikle bu tip susuzlaştırılmış çamur numunelerine Fenton ve foto-Fenton yöntemlerinin uygulanması için su ilavesi yapıldığı görülmüştür. Bundan dolayı bu çalışmada, suyun etkisinin de belirlenebilmesi için çamurlara su eklenmeden ve su eklenerek Fenton prosesleri denenmiştir. Denemelerde 10 g çamur kullanılmıştır.

Fenton proses çalışmalarında çamurlara belirtilen miktarda su ilave edilmiş (çamura su ilave edilmesi gerekiyorsa) ve pH ayarlanmıştır (gerektiği durumda). İlave edilen su ve asit/bazın homojen dağılması için çamurlar bir süre karıştırıldıktan sonra, $FeSO_4.7H_2O$ ardından H_2O_2 ilave edilmiştir. H_2O_2 'nin ilavesiyle çamur köpürmeye başlamış, cam reaktörde ısınma meydana gelmiş ve gaz çıkışı olmuştur. Bu durum kısa sürmüş ve çamur numuneleri süspansiyon halini almıştır. Bu sonuç, Kakarla ve ark. (2002)'nin belirttiği gibi Fenton reaksiyonunun ekzotermik reaksiyon olduğunu göstermiştir. Reaksiyonun sonunda çamur pH'ı nötr (7-7,5) değere ayarlanmıştır. Şekil 3.1'de Fenton işlemi uygulanmış çamurların karışma anı gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Fenton yöntemi uygulanmış çamurların karışma anı

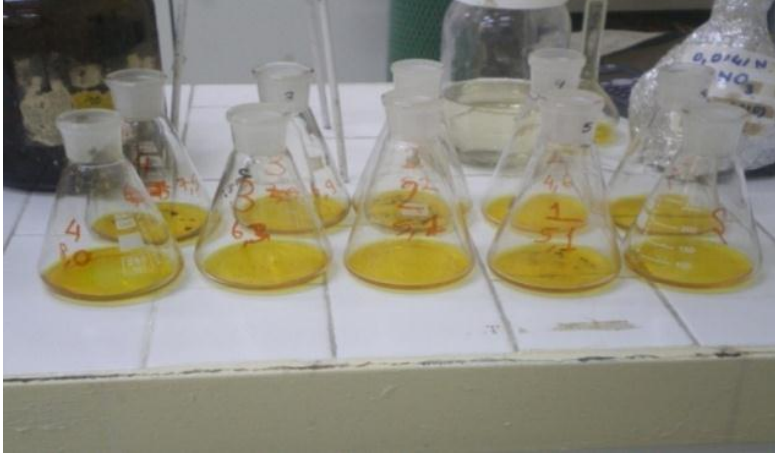
Foto-Fenton proses çalışmalarında, çamur numunelerine Fenton proses uygulamasında belirtilen işlemler uygulandıktan sonra çamurlar kuvars behere aktarılmıştır. Kuvars beherin üzeri Fenton reaksiyonu ile eşit şartların sağlanması için, kuvars cam ile kapatılmış ve fotoreaktörde karıştırılmıştır. Fotoreaktörde çamurda köpürme oluşmuş ve belirtilen reaksiyon süresi sonunda çamurun renginde değişme meydana gelmiştir. Çamurlar fotoreaktörden çıkarılıp, pH'ı nötr hale getirilmiştir. Foto-Fenton uygulamasında UVA, UVB ve UVC ışık kullanılmıştır.

3.4 Analiz Metodu

Ham çamur ve asit/baz ilave edilen çamurun pH ölçümü, pH kağıtları yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Çamurun katımsı özelliğinden ve pH metrenin sabit değer okuyamamasından dolayı pH metre kullanılmamıştır.

Ham çamur ve Fenton/foto-Fenton uygulanmış çamurun içeriğindeki su miktarı, katı madde içeriği ve kuruma hızı değerleri, çamurdan 2 g alınıp, nem tayin cihazında kurutularak tespit edilmiştir. Çamurun katı madde yüzdesi 2 dakika aralıklarla tespit edilmiş ve tespit edilen yüzdeler grafiğe geçirilerek kuruma hızındaki değişimler belirlenmiştir.

UKM içeriğini tespit etmek için 105°C'de kuruyan çamur kullanılmıştır. Kuru çamurdan belli bir miktar tartılmış, kül fırınında 3 saat boyunca 550°C'de yakılmıştır. Boş kroze ağırlığı tartılıp, içerisine kuru çamur konularak dolu ağırlık belirlenmiştir. 550°C'de yakıldıktan krezeler desikatörde soğutulmuş ve sonra tekrar tartılarak ağırlık farklarından çamurun UKM miktarı belirlenmiştir.



Şekil 3.2. KOİ analizinde titrasyon numuneleri

KOİ ölçümü Raposo ve ark.'nın (2008) DIN 38414-S9 standart metodunu modifiye ettiği şekline göre yapılmıştır. Bu metot toprak ve sediment gibi katılar için modifiye edilmiştir. Bu metoda göre bir miktar kuru numune (100-150 mg çamur) alınır ve üzerine 10 mL distile su eklenir. 20 mL $K_2Cr_2O_7$ içeren parçalama ayıracı eklenir. Üzerine 30 mL $Ag_2SO_4-H_2SO_4$ reaktifi eklenir. Bu numune $150^\circ C$ 'de 2 saat kaynatılır. Daha sonra demir amonyum sülfat $((NH_4)_2Fe(SO_4).6H_2O$ çözeltisi) ile ferroin indikatörü eşliğinde titre edilir. Tüm reaktifler Raposo ve ark. (2008)'nin teklif ettiği şekilde hazırlanmıştır. Şekil 3.2'de 2 saat kaynatılan çamurların titrasyon için hazırlık aşaması gösterilmiştir.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 Gıda Endüstrisi Çamuru

Gıda endüstrisinden alınan çamurun karakterizasyonu Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi gıda endüstrisinden alınan çamur yaklaşık %10 oranında katı madde oranına sahiptir. Bu oran çamurun ortalama katı madde oranına sahip olduğunu gösterir. Ayrıca çamurun UKM miktarının da %80 ile yüksek olduğu görülmektedir. Çamur ile çalışılırken çamurun alınması, karıştırılması ve homojen bir numune alınması oldukça zor olmuştur. Bu çamur ile çalışılırken Fenton prosesinin etkisinin tam olarak ortaya konması için Fenton reaksiyonu olmadan tek başına pH değişimi, reaksiyon süresi, tek başına H₂O₂’nin etkisi ile suyun etkisi de belirlenmeye çalışılmıştır.

Çizelge 4.1. Gıda çamuru karakterizasyonu

Parametre	Değer
pH	6,5
KOI (mg/g)	945
Uçucu madde (550 °C) (%)	80
Katı madde (%)	10,32

4.1.1 Tek başına pH değişimi ve reaksiyon süresinin etkisi

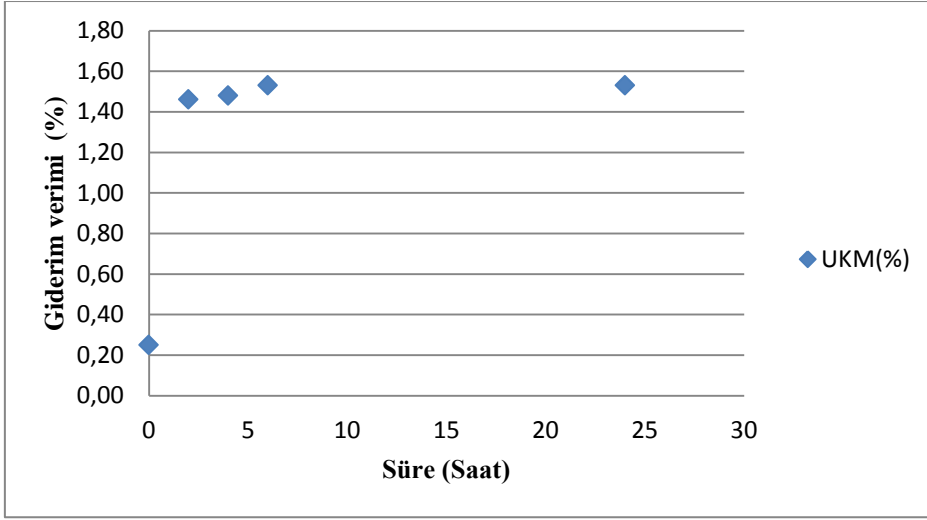
Çamura sadece 10 mL distile su ilave edilmiş ve pH=3’e getirilmiştir. Uçucu madde gideriminin zamanla değişimi Çizelge 4.2 ve Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Şekil 4.2’de ise çamurun kuruma hızı verilmiştir. Bu uygulama sadece pH değişiminin çamuru nasıl etkilediğini tespit etmek için gerçekleştirilmiştir. Böylece çamura, ortamın pH’ını düşürecek asitler ilave edildikten sonra organik maddenin nasıl etkilendiği belirlenmiş olacaktır.

Çizelge 4.2, Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’den de görüldüğü gibi çamur pH’ının 3’e getirilmesi ile çamurun uçucu madde miktarı çok düşük oranlarda değişmiş ve kuruma hızları ise temas süresi arttıkça artmıştır. Şekil 4.1’den de görüldüğü gibi temas süresi değişimi ile giderim verimi artmış, 6 saatten sonra dengeye ulaşmıştır. Hiçbir madde ilavesi yapılmayan çamur (şahit çamur) en uzun sürede kurumuş, pH’ı 3’e düşürüp çeşitli zaman aralıklarında numune alındığında çamurun kuruma süreleri 15 dakikanın altına düşmüştür. Fakat kuruma süresi deneyleri yapılırken çamurun eşit yayılmaması da kurumayı etkilediğinden sadece pH değişiminin etkisi ile bu reaksiyonların optimizasyonu oldukça zor olmuştur. Ayrıca çamurun

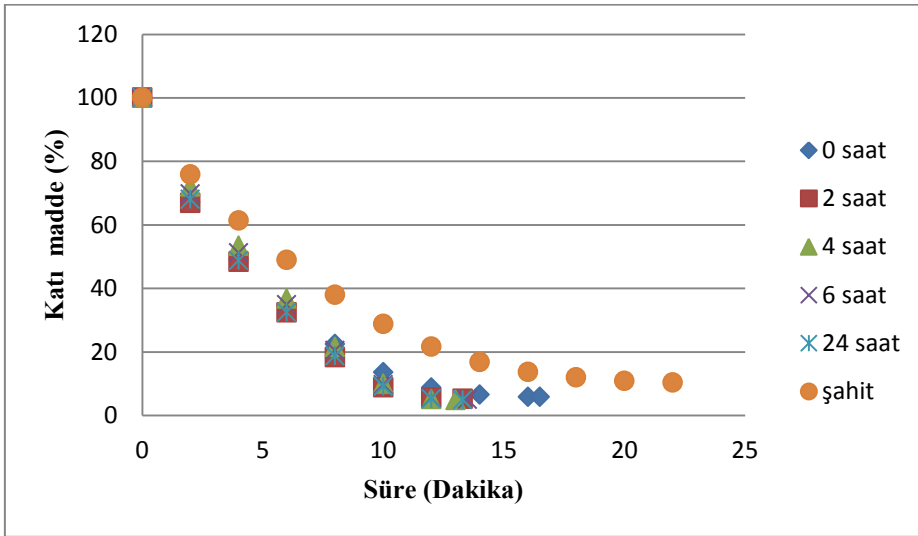
UKM miktarındaki çok az miktarda değişimin, homojen yapıda olmamasından kaynaklanabileceği düşünölmektedir.

Çizelge 4.2. pH değişimi ve reaksiyon süresine bağlı olarak UKM giderimi

Süre (Saat)	UKM Giderim Verimi (%)
0	0,25
2	1,46
4	1,48
6	1,53
24	1,53



Şekil 4.1. pH değişimi ve temas süresinin UKM giderim verimine etkisi



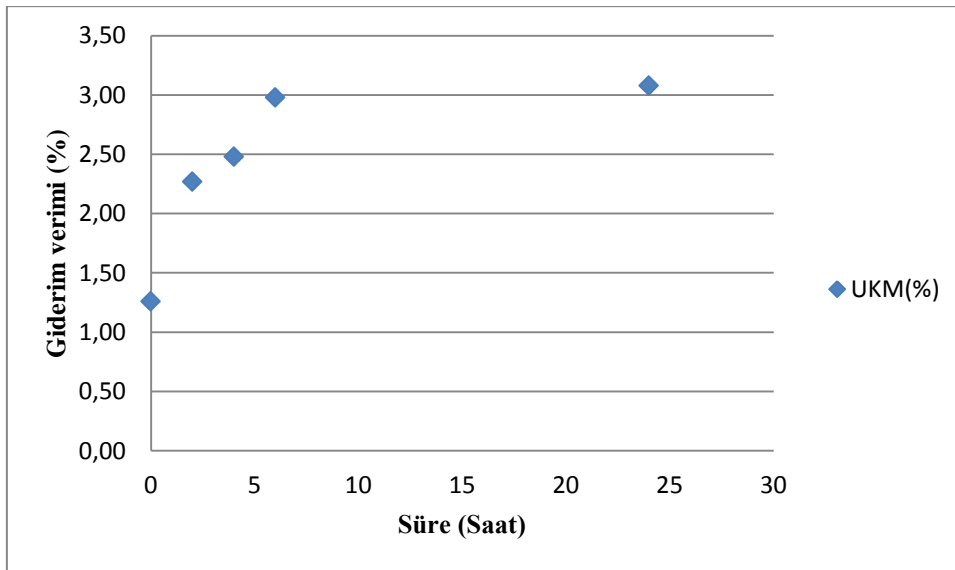
Şekil 4.2. pH değişimi ve temas süresinin çamur kuruma hızına etkisi

4.1.2 Tek başına H₂O₂ ilavesinin etkisi

Gıda çamurunda H₂O₂ miktarının çamur kuruma hızı ve UKM giderimine etkisi de araştırılmıştır. Denemede 1,187 g H₂O₂/g çamur ilave edilmiş, UKM giderimi Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'ten de görüldüğü gibi UKM giderim verimleri tek başına H₂O₂ kullanıldığında oldukça düşük miktarlarda gerçekleşmiştir. H₂O₂ ilavesinde de reaksiyon süresi 6 saat olarak tespit edilmiş ve bu süre Fenton reaksiyonlarında yeterli kabul edilmiştir.

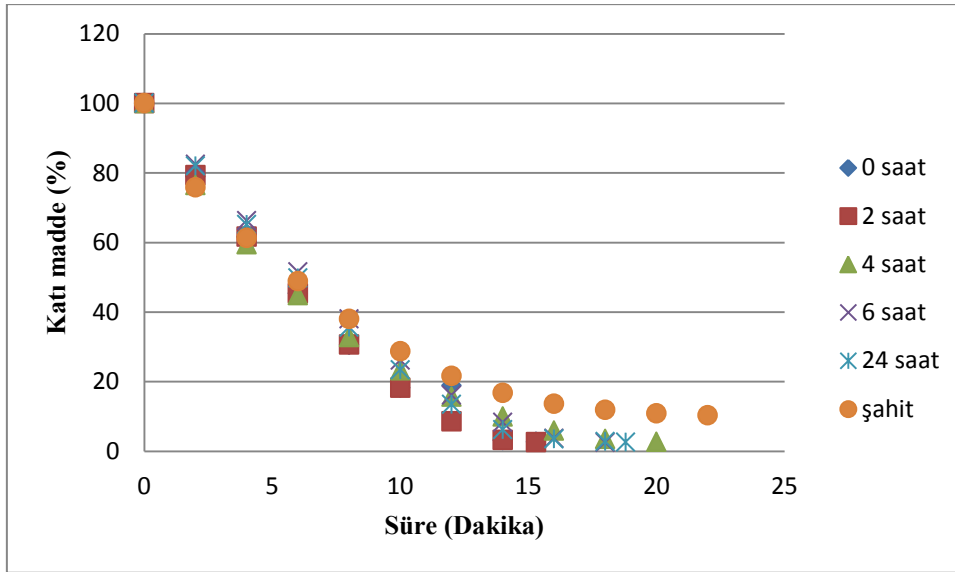
Çizelge 4.3. H₂O₂ ilavesinin zamana bağlı olarak UKM giderimi

Süre (Saat)	Uçucu Madde Giderimi (%)
0	1,26
2	2,27
4	2,48
6	2,98
24	3,08



Şekil 4.3. H₂O₂ ilavesinin zamana bağlı UKM giderimi

Şekil 4.4'te kuruma hızlarında meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Sonuçlar, tek başına H₂O₂ eklenmesi ile, çamur UKM ve kuruma hızı değerlerinin önemli miktarda değişmediğini göstermiştir. Bu nedenle çamur stabilizasyonunda sadece H₂O₂ uygulamasının uygun bir seçenek olmadığı sonucuna varılmıştır.



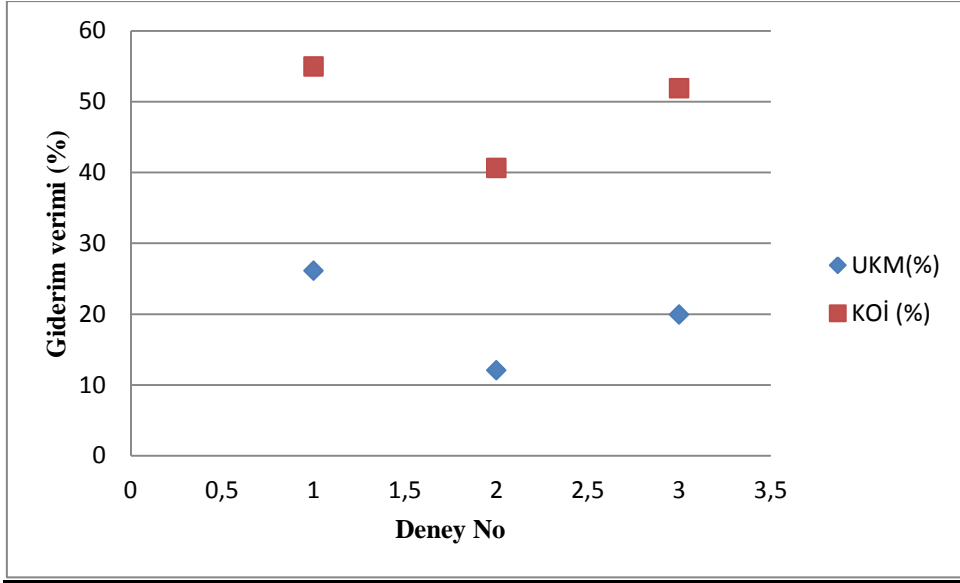
Şekil 4.4. Tek başına H₂O₂ kullanılarak çamur kuruma hızının değişimi

4.1.3 Farklı Fe²⁺ ve H₂O₂ miktarlarının etkisi

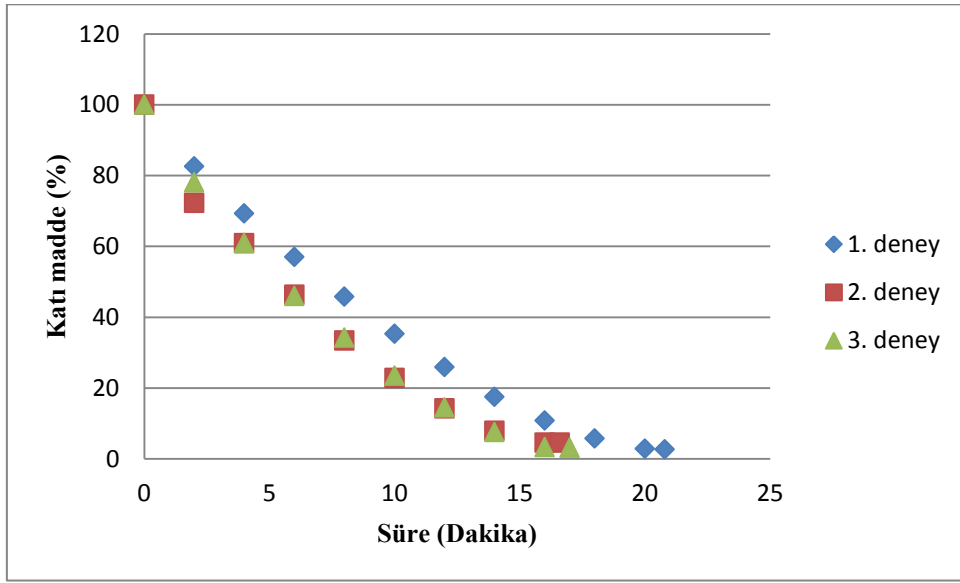
Yapılan ön çalışmalarda, çamurun oldukça katı özelliğinden dolayı, katı FeSO₄7H₂O'nun karışma problemi nedeniyle 0,5 M'lık FeSO₄7H₂O çözeltisi hazırlanmış ve çamura çözelti olarak ilave edilmiştir. Çizelge 4.4 ve Şekil 4.5'ten de görüldüğü gibi farklı oranlar çamura uygulanmış, UKM ve KOİ giderimleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.6'da farklı oranlar uygulanmış çamurun kuruma hızı verilmiştir. Çizelge 4.4 ve Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi en yüksek UKM ve KOİ giderimi 0,791 g H₂O₂/g çamur ve 4,188 mg Fe⁺²/g çamur ilavesi ile elde edilmiştir. Kuruma hızları incelendiğinde en iyi kuruma süresinin en düşük H₂O₂ ve FeSO₄7H₂O ilavesi ile gerçekleştiği, fakat aralarında kayda değer bir fark olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.4. Farklı oranlarda H₂O₂ ve FeSO₄7H₂O'nun UKM ve KOİ giderimine etkisi

Deney No	H ₂ O ₂ ve FeSO ₄ 7H ₂ O Miktarları	UKM Giderim Verimleri (%)	KOİ Giderim Verimleri (%)
1	0,791 g H ₂ O ₂ -4,188 mg Fe ⁺² /g çamur	26,13	54,92
2	0,198 g H ₂ O ₂ -1,396 mg Fe ⁺² /g çamur	12,50	40,63
3	0,593 g H ₂ O ₂ -2,792 mg Fe ⁺² /g çamur	19,93	51,85



Şekil 4.5. H₂O₂ ve Fe⁺² oranlarındaki farkın UKM ve KOİ giderimine etkisi (reaksiyon süresi 6 saat ve pH doğal)



Şekil 4.6. H₂O₂ ve Fe⁺² oranlarındaki farkın çamur kuruma hızına etkisi (reaksiyon süresi 6 saat ve pH doğal)

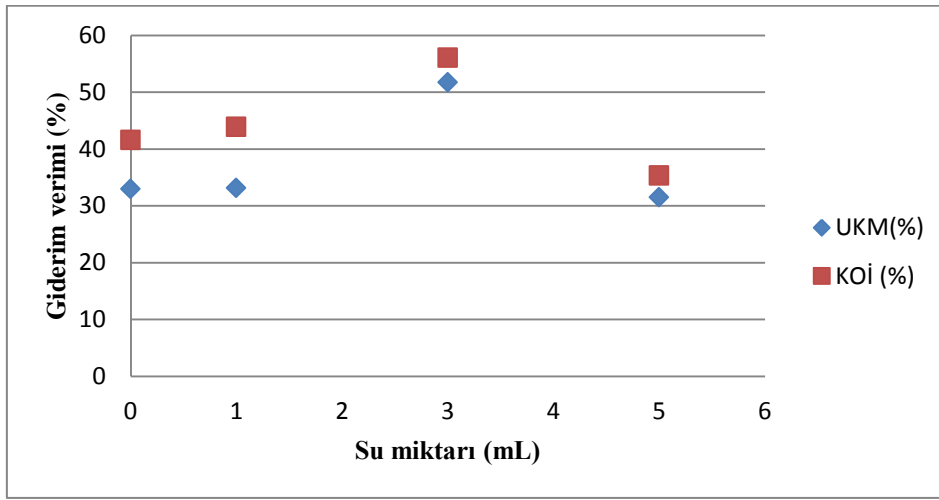
4.1.4 Suyun etkisi

Fenton reaktiflerinin farklı oranlarında yapılan denemelere göre, en fazla UKM ve KOİ giderimi 0,791 g H₂O₂-4,188 mg Fe⁺²/g çamur ilave edildiğinde gözlenmiştir. Bu sonuç suyun etkisinin belirlenmesi için kullanılmış, çamura farklı miktarlarda su ilave edilerek suyun etkisi gözlemlenmiştir. Bilindiği gibi su eklemenin amacı, Fenton reaksiyonunun görülebilmesini sağlamak ve kısıtlayıcının su olmadığı durumda en iyi H₂O₂ ve FeSO₄·7H₂O

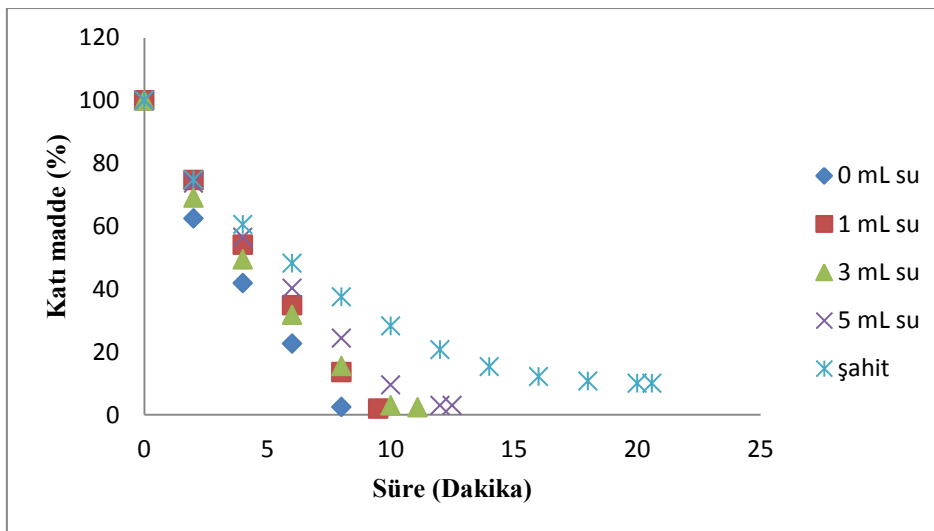
dozlarını saptamaktır. Deneme sonuçları Çizelge 4.5 ve Şekil 4.7’de verilmiştir. Çamur kuruma hızı Şekil 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. UKM ve KOİ gideriminde çamurun su içeriğinin etkisi

Su Miktarı (mL)	UKM Giderim Verimi (%)	KOİ Giderim Verimi (%)
0	32,96	41,59
1	33,13	43,87
3	51,75	56,08
5	31,52	35,34



Şekil 4.7. Fenton reaksiyonlarında çamurun su içeriğinin UKM ve KOİ giderimine etkisi (pH doğal, reaksiyon süresi 6 saat)



Şekil 4.8. Fenton reaksiyonlarında çamurun su içeriğinin kuruma hızına etkisi (pH doğal, reaksiyon süresi 6 saat)

Sonuçlara göre en iyi UKM ve KOİ giderimi çamura 3 mL su ilave edildiğinde gözlenmiş, daha düşük ve daha yüksek su miktarlarında giderim azalmıştır. Hu ve ark. (2011)'nin belirttiğine göre çamurda sıvı/katı oranı Fenton prosesinde önemli bir parametredir ve bir eşik değeri vardır. Çamurun su içeriğinin artışı ile UKM ve KOİ giderimi bir noktaya kadar artmakta ve optimum değerden sonra bu giderim azalmaya başlamaktadır. Dolayısıyla çalışmada elde edilen sonuçlar literatür ile paralellik göstermiştir.

4.2 Organize Sanayi Bölgesi Çamuru

Organize Sanayi Bölgeleri bir çok farklı endüstriden kaynaklanan arıtma çamurlarını içermektedir ve bu çamurun özellikleri gıda çamurundan farklıdır. Çizelge 4.6'da bir organize sanayi bölgesi mekanik susuzlaştırma tesisinden alınan çamurun karakteristiği belirtilmiştir. Çizelge 4.6'dan da görüldüğü gibi çamurun katı madde oranı yüksek olup %10 seviyesinde, yanma kaybı (UKM) değeri ise gıda çamuruna göre düşük olup %43 seviyesinde belirlenmiştir. Ayrıca, organize sanayi bölgesi çamurunun KOİ içeriği de gıda çamuruna göre oldukça düşüktür.

Çizelge 4.6. Çerkezköy Organize Sanayi bölgesi çamurunun karakterizasyonu

Parametre	Değer
pH	7,00
KOİ (mg/g)	700
Uçucu madde (550 °C) (%)	43
Katı madde (%)	10,07

Bu çamurda UKM giderim verimleri belirlenirken zorluklar yaşanmıştır. Çamurda belirgin bir UKM azalması görülmemiş, UKM azalması olsa bile çamurun heterojen yapısı gereği karar vermede sıkıntılar yaşanmıştır. Bu çamurda gıda çamurunda elde edilen veriler de kullanılmıştır. Her çamurun özelliği farklı olacağından dolayı bu çamurda da çeşitli değişkenlerin etkisi araştırılmış, optimum miktarlar belirlenmiştir.

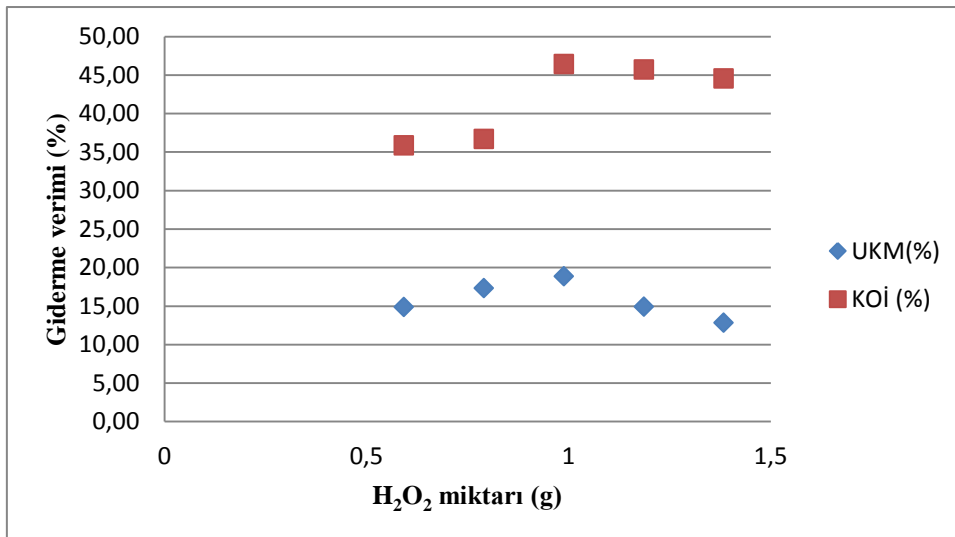
4.2.1 H₂O₂ dozunun etkisi

Çamur numunesinin pH'ı ayarlanmadan gıda çamurunda elde edilen bilgiler kullanılarak sırasıyla; 3 mL distile su, 4,188 mg Fe⁺²/g çamur ve değişen miktarlarda H₂O₂ ilave edilmiştir. Gıda çamuru çalışmalarında reaksiyon süresi olarak 6 saat uygun görülmüştür. Fakat her çamurun içeriğindeki organik maddenin yapısı ve bozunma süresi farklıdır. Bu yüzden Fenton reaktiflerinin optimum miktarlarının belirlenmesi aşamasında,

Nam ve ark. (2001)'nin yaptığı çalışma dikkate alınarak reaksiyon 24 saat devam ettirilmiştir. H₂O₂ miktarının, UKM ve KOİ giderimine etkisi Çizelge 4.7 ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.9'dan da görüldüğü gibi H₂O₂ miktarı artışı ile UKM ve KOİ giderim verimleri belirli bir seviyeye kadar artmakta ve sonra ise azalmaktadır. Çalışmada optimum H₂O₂ miktarı 0,989 g/g çamur olarak bulunmuştur. H₂O₂ miktarının artması ile genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır. Belli bir miktardan sonra H₂O₂ hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Fazla H₂O₂ konsantrasyonu KOİ'nin artmasına da neden olacağı literatürde de belirtilmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008). Ayrıca H₂O₂ ilavesi Nam ve ark.'nın belirttiği gibi yavaş yavaş yapılmıştır. Literatür bilgisinde H₂O₂ ilavesinin damla damla yapılması önerilmektedir (Nam ve ark. 2011). Aynı bilgi Goi'nin yaptığı çalışmada da görülmektedir (Goi 2005).

Çizelge 4.7. H₂O₂ ilavesinin UKM ve KOİ giderimine etkisi

g H ₂ O ₂ /g çamur	UKM Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)
0,593	14,89	35,85
0,791	17,34	36,71
0,989	18,88	46,42
1,187	14,9	45,72
1,384	12,82	44,57



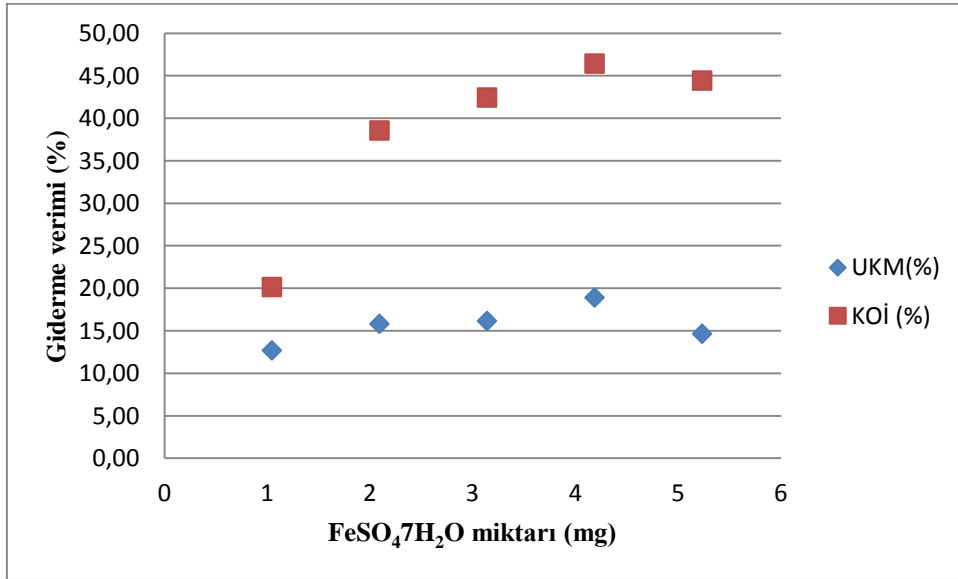
Şekil 4.9. H₂O₂ miktarındaki değişimin UKM ve KOİ giderimine etkisi (pH=doğal, reaksiyon süresi 24 saat)

4.2.2 FeSO₄7H₂O dozunun etkisi

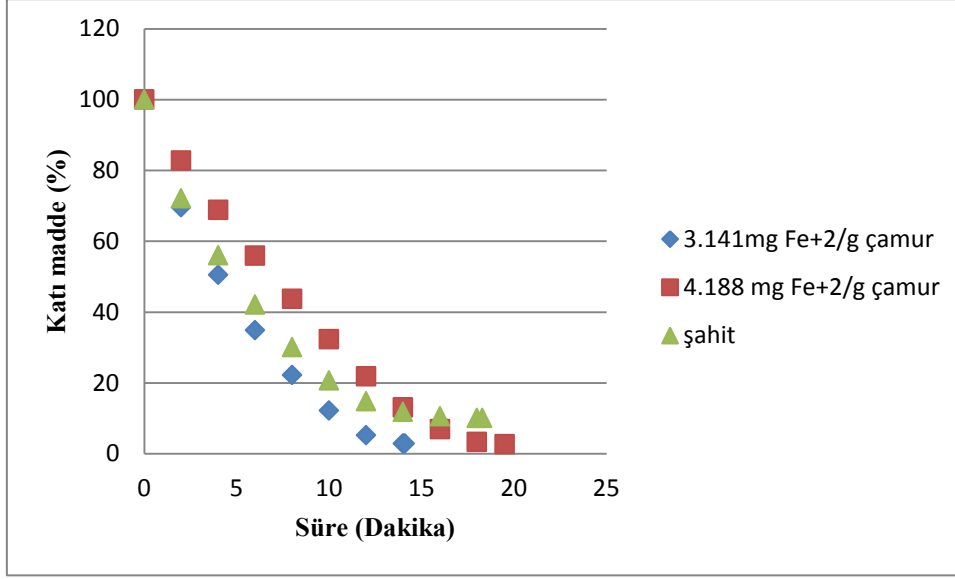
Çamur numunesine pH ayarlamadan, 3 mL distile su, 0,989 g H₂O₂/g çamur ve değişen miktarlarda FeSO₄7H₂O ilave edilmiştir. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.10'da FeSO₄7H₂O miktarının UKM ve KOİ giderim verimine etkisi, Şekil 4.11'de ise FeSO₄7H₂O miktarının artmasıyla çamur kuruma hızındaki değişimler verilmiştir.

Çizelge 4.8. FeSO₄7H₂O miktarının UKM ve KOİ giderimine etkisi

mg Fe ⁺² /g çamur	UKM Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)
1,047	12,69	20,14
2,094	15,82	38,57
3,141	16,14	42,43
4,188	18,88	46,43
5,235	14,63	44,42



Şekil 4.10. FeSO₄7H₂O miktarının UKM ve KOİ giderimine etkisi (reaksiyon süresi 24 saat)



Şekil 4.11. FeSO₄7H₂O miktarının çamur kuruma hızına etkisi (reaksiyon süresi 24 saat)

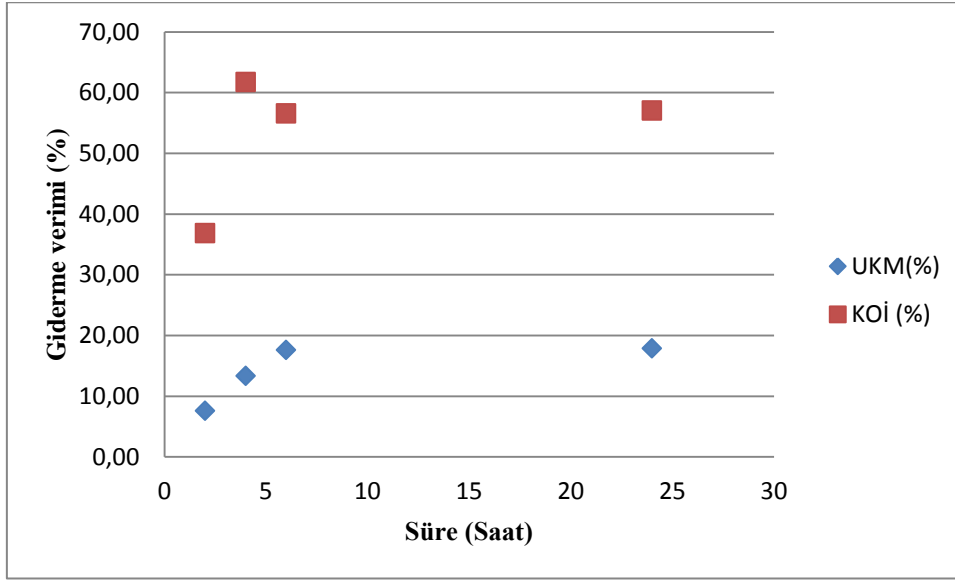
Buna göre 0,989 g H₂O₂-4,188 mg Fe⁺²/g çamur optimum doz olarak bulunmuştur. Demir iyonlarının, H₂O₂ üzerinde katalitik ayrıştırma etkisine sahip olduğu ve demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızının artacağı ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızının oldukça az olduğu literatürde belirtilmektedir. Hatta, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözülmüş veya askıdaki demir miktarının artacağı da belirtilmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008). Deneysel sonuçlar da bunu göstermiştir. Demirin fazla miktarda ilavesi, çamur renginde kırmızılık oluşturmuş ve UKM sonuçlarında inorganik kısmı arttırmıştır. Bu da, UKM gideriminde olumlu bir sonuç gibi kendini göstermiş fakat çamurda UKM giderimi değil, aşırı demir çökeltisi oluşmuştur.

4.2.3 Reaksiyon süresinin etkisi

Çamur numunesine optimum Fenton reaktifleri (0,989 g H₂O₂-4,188 mg Fe⁺²/g çamur) ilave edilerek reaksiyon 2, 4, 6 ve 24 saat sonra durdurulmuştur. Çizelge 4.9 ve Şekil 4.12’de reaksiyon süresinin artmasının UKM ve KOİ giderimini arttırdığı görülmektedir. Bu artış bir süre sonra dengeye ulaşmıştır ve bu süre gıda çamuruna benzer şekilde 6 saat olarak bulunmuş ve reaksiyon süresi için yeterli olarak kabul edilmiştir. KOİ giderimi en fazla 4 saat sonra, UKM giderimi 6 saat sonra olmuştur. KOİ ölçümlerinde küçük miktarlarda numune alındığından, numunenin eşit alınmaması ihtimali daha fazladır. Bu yüzden reaksiyon süresine karar vermede, daha fazla miktarda numune ile çalışıldığından, UKM gideriminin daha doğru bir dayanak olduğu düşünülebilir.

Çizelge 4.9. Reaksiyon süresinin UKM ve KOİ giderimine etkisi

Süre (Saat)	UKM Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)
2	7,58	36,86
4	13,35	61,71
6	17,62	56,57
24	17,89	57,04



Şekil 4.12. Reaksiyon süresinin UKM ve KOİ giderim verimine etkisi (3 mL distile su, doğal pH)

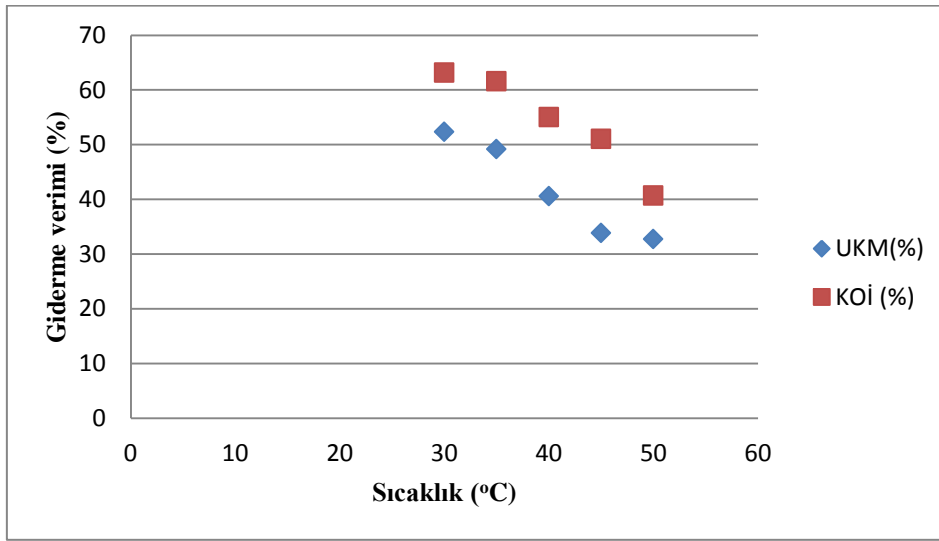
Literatür özetlerinde Fenton reaksiyonu için gereken süre 1 ile 24 saat arasında değişmektedir. Reaksiyon süresinin uzun ve kısa olması, çamurun yapısında bulunan organik maddelerin bozunma kabiliyetinin göstergesidir. Bozunma için gereken sürenin kısa olması, çamurun yapısında kolay bozunan organik maddelerin bulunduğunu gösterir tersi durumda çamur yapısında zor bozunan organik maddeler vardır.

4.2.4 Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için yapılan denemelerde çamur numunesine, su ekmeden 0,989 g H₂O₂-4,188 mg Fe⁺²/g çamur ilave edilmiş ve değişik sıcaklıklarda denemeler yapılmıştır. Fenton reaksiyonunun ekzotermik reaksiyon olması ve dışarıdan da eş zamanlı ısı verilmesi, ısı kontrolünü zorlaştırmaktadır. Deneme sonuçları Çizelge 4.10 ve Şekil 4.13'te verilmiştir. Çizelge 4.10 ve Şekil 4.13'ten de görüldüğü gibi optimum sıcaklık 30°C olarak alınabilmektedir.

Çizelge 4.10. Sıcaklık değişiminin Fenton prosesinde UKM ve KOİ giderimine etkisi

Sıcaklık (°C)	UKM Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)
30	52,32	63,14
35	49,19	61,57
40	40,56	55,00
45	33,86	51,04
50	32,72	40,71



Şekil 4.13. Sıcaklık değişiminin Fenton prosesinde UKM ve KOİ giderimine etkisi (pH doğal, reaksiyon süresi 6 saat)

Literatürde Fenton reaktiflerinin bulunduğu ortamda sıcaklığın artmasıyla reaksiyonun da arttığı 20°C'den düşük sıcaklıklarda daha belirgin olduğu belirtilmiştir. Fakat sıcaklık 40-50°C'nin üzerine çıktığında H₂O₂'den randımanlı bir şekilde yararlanma oranı azalmaktadır (Kaplan 2007). Deneme sonuçları da literatür bilgilerini desteklemektedir. Organize sanayi bölgesi çamuruna, oda koşullarında optimum miktarlarda Fenton reaktifi ve su ilave edildiğinde elde edilen maksimum UKM giderimi %17,62, KOİ giderimi %56,57'dir. 30°C'de kısıtlayıcının su olduğu durumda bile UKM ve KOİ giderimi daha fazladır. Bu sonuç, organize sanayi bölgesi çamurlarının stabilizasyonunda Fenton uygulaması kullanıldığında optimum sıcaklığın 30°C olduğunu göstermektedir.

4.2.5 pH değişiminin etkisi

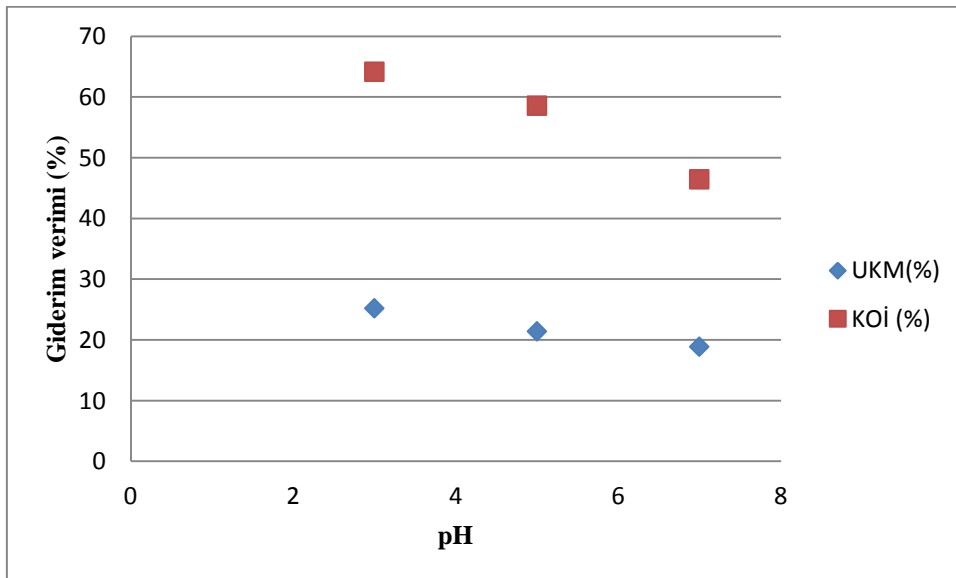
Çalışmada, çamurun pH'ı, FeSO₄7H₂O ve H₂O₂ ilave edilmeden, H₂SO₄ ile değiştirilmiştir. Çamura 0,989 g H₂O₂/g çamur ve 4,188 mg Fe⁺²/g çamur ilavesi yapılmış ve

reaksiyon 30°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. pH'ın UKM ve KOİ giderimine etkisi Çizelge 4.11 ve Şekil 4.14'de verilmiştir. Çizelge 4.11 ve Şekil 4.14'ten de görüldüğü gibi pH değerinin düşmesi ile giderim verimleri artmıştır. En fazla giderim pH 3'de yapılan Fenton çalışmalarında bulunmuştur. Fenton yönteminin de prensibi budur.

Literatürdeki verilere göre, pH değeri 1-2 iken oluşan OH• radikalleri, H⁺ iyonları tarafından kullanılmakta, pH değeri arttıkça da OH• radikallerinin oksidasyon potansiyeli azalmaktadır (Solmaz ve ark. 2010). Nötral pH'larda demir iyonları daha çok hidroksil kompleksleri (Fe(OH)²⁺, Fe(OH)⁺) şeklinde bulunmaktadır. Bu durumda sadece Fe⁺² okside olmamakta Fe(OH)⁺'in de oksidasyonu gerçekleşmektedir. Daha yüksek pH'larda Fe(OH)₃ çökeceğinden, H₂O₂'in H₂O ve O₂'e bozunmasına sebep olmaktadır (Kaplan 2007). Fakat literatürdeki çalışmalarda, düşük pH değerlerinde çamurun yapısında değişimler olabileceği belirtildiğinden ve gıda çamurunda yapılan çalışmalar göz önüne alınarak, bu çalışmada doğal pH'da çalışılmış ve diğer değişkenlerin etkisi bu şekilde belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. pH'ın UKM ve KOİ giderimine etkisi

pH	UKM Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)
3	25,19	64,14
5	21,38	58,57
7	18,88	46,43



Şekil 4.14. pH'ın UKM ve KOİ giderimine etkisi (reaksiyon süresi 6 saat)

4.3 Tekstil Çamuru

Çalışmanın yapıldığı bölge olan Ergene Havzası'ndaki endüstrilerden sayıca en fazla olanı tekstil endüstrisi olduğundan dolayı çalışmada tekstil endüstrisi mekanik susuzlaştırılmış çamurlarından da numuneler alınarak denemeler yapılmıştır. Tekstil endüstrisi çamuru karakteristiği Çizelge 4.12'de verilmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi bu çamurun da katı madde oranı oldukça yüksek olup %14 mertebelerindedir. UKM değeri de yüksek olup %90 seviyelerindedir.

Çizelge 4.12. Tekstil çamuru karakterizasyonu

Parametre	Değer
pH	6,5
KOİ (mg/g)	860
Uçucu madde (550 °C) (%)	90
Katı madde (%)	14,13

Bu çamurda da Fenton reaksiyonuna etki eden parametrelerin UKM ve KOİ giderim verimlerine etkileri araştırılmıştır. Diğer çalışmalara ek olarak bu çamurda foto reaktör ile de çalışılarak UVA, UVB ve UVC'nin Fenton reaksiyonuna etkisi araştırılmıştır.

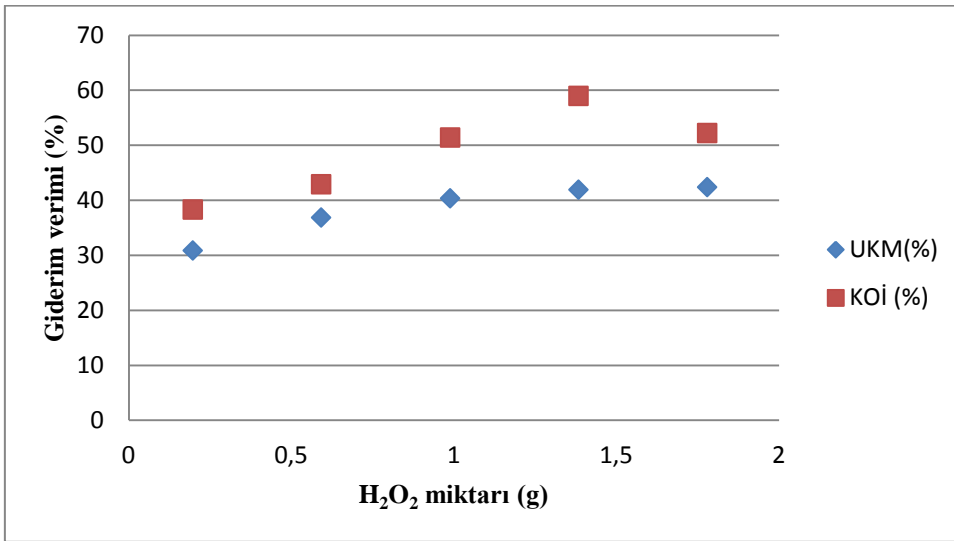
Bu çamur ile çalışılırken, gıda ve organize sanayi bölgesi çamurlarından elde edilen sonuçlar da dikkate alınarak, H₂O₂ eklenmesi ile sıvı miktarı çok arttığından dolayı sadece gerekli olduğu durumlarda kuruma eğrileri yorumlanmıştır. UKM ve KOİ giderim verimleri dikkate alınarak optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır.

4.3.1 H₂O₂ miktarının etkisi

Şimdiye kadar yapılan çalışmalardan faydalanılarak, çamur numunesine pH ayarlamadan, 2 mL distile su, 6,026 mg Fe⁺²/g çamur ve değişen miktarlarda H₂O₂ ilave edilmiş, reaksiyon 6 saat devam ettirilmiştir. UKM ve KOİ giderimleri Çizelge 4.13 ve Şekil 4.15'te verilmiştir. Görüldüğü gibi KOİ gideriminin en yüksek olduğu H₂O₂ miktarı 1,384 g/g çamurdur. UKM gideriminde de 1,384 g H₂O₂/g çamur ilavesinin yeterli olduğu düşünülmektedir. Bundan dolayı 1,384 g H₂O₂/g çamur optimum miktar olarak alınmıştır. pH, çamurun yapısını değiştireceğinden ve katı yapıda olan çamurun pH'ının değiştirilmesi oldukça zor olduğundan doğal pH'da çalışılmıştır.

Çizelge 4.13. H₂O₂ ilavesinin UKM ve KOİ giderim verimine etkisi

g H ₂ O ₂ /g çamur	UKM Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)
0,198	30,83	38,26
0,593	36,81	42,86
0,989	40,32	51,36
1,384	41,91	58,96
1,780	42,35	52,17



Şekil 4.15. H₂O₂ ilavesinin UKM ve KOİ giderim verimine etkisi

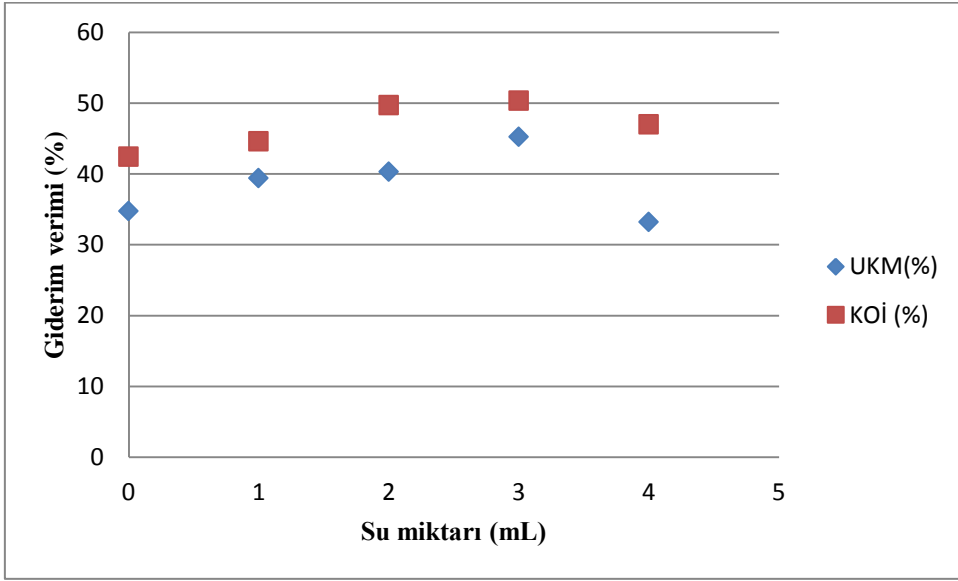
Bulunan sonuçlara göre, 1 g çamura 1,384 g'dan daha fazla H₂O₂ ilave edilmesi giderim verimini olumsuz yönde etkilemiştir. 1,780 g H₂O₂ ilavesinde KOİ artışı olmuş ve KOİ azalmasını olumsuz yönde etkilemiştir.

4.3.2 Su miktarının etkisi

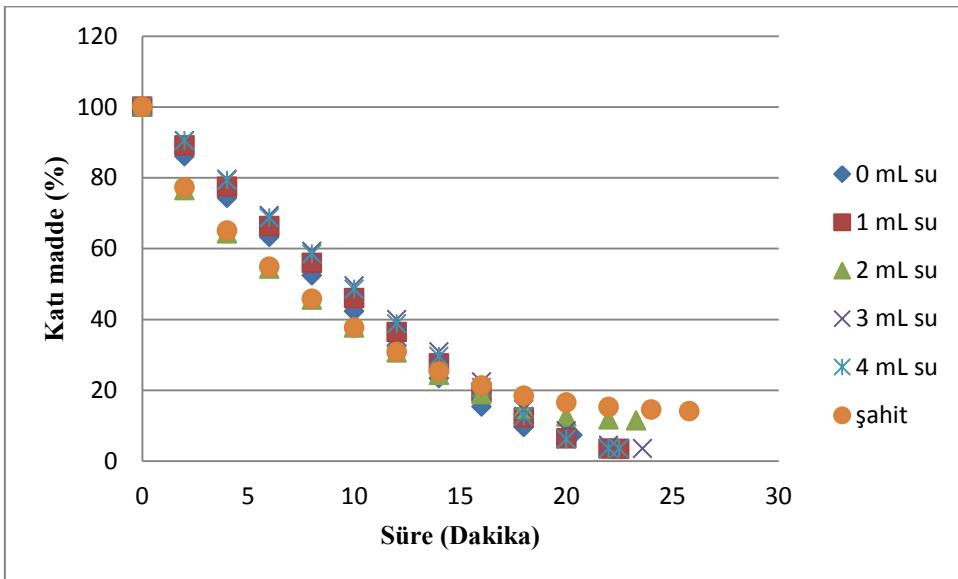
Çamurun su içeriğinin UKM ve KOİ giderimine etkisini gözlemlemek için pH değiştirilmeden çamura 6,026 mg Fe⁺²-0,593 g H₂O₂/g çamur, değişen miktarlarda distile su ilave edilmiş ve reaksiyon 6 saat devam ettirilmiştir. Çamura farklı miktarlarda su ilavesiyle UKM ve KOİ giderimi Çizelge 4.14 ve Şekil 4.16'da, çamur kuruma hızındaki değişim Şekil 4.17'de verilmiştir. Sonuçlara göre en iyi UKM ve KOİ giderimi çamura yine 3 mL su ilave edildiğinde gözlenmiştir. 3 mL'den daha düşük ve daha yüksek su miktarlarında giderim azalmıştır. 3 mL su ilavesi olumlu sonuçlar vermesine rağmen çamurun susuz yapısını değiştirmemek için denemeler su ilave edilmeden yapılmıştır.

Çizelge 4.14. Farklı hacimlerde su ilavesinin UKM ve KOİ giderimine etkisi

Su Miktarı (mL)	Uçucu Madde Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)
0	34,75	42,43
1	39,39	44,59
2	40,32	49,72
3	45,22	50,31
4	33,21	46,97



Şekil 4.16. Farklı hacimlerde su ilavesinin UKM ve KOİ giderimine etkisi



Şekil 4.17. Farklı hacimlerde su ilavesinin çamur kuruma hızına etkisi

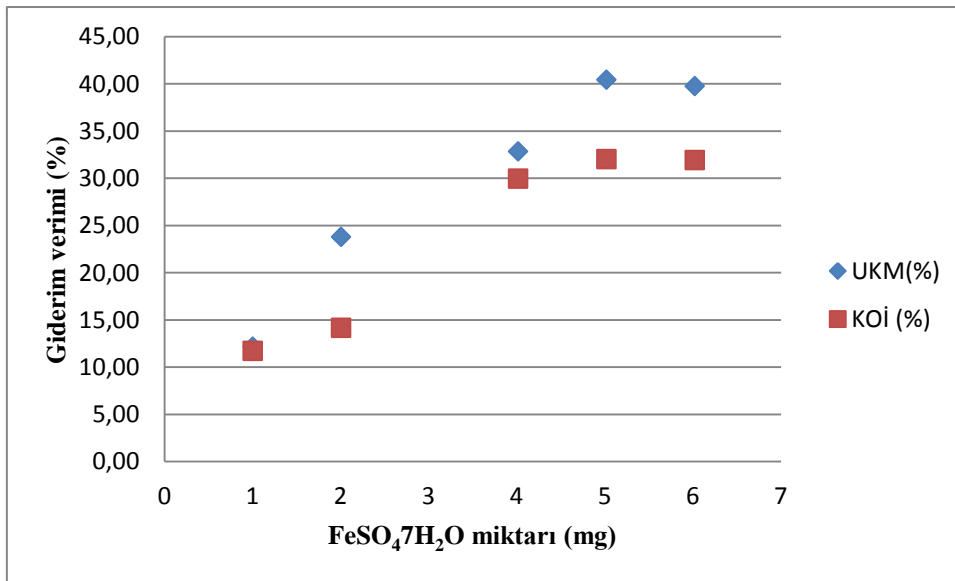
4.3.3 FeSO₄7H₂O miktarının etkisi

Fe²⁺'nin etkisinin belirlenmesi için çamura su ilave edilmeden 0,593 g H₂O₂/g çamur ilave edilmiştir. Farklı miktarda FeSO₄7H₂O ilave edilerek UKM ve KOİ giderim verimleri tespit edilmiştir. Çizelge 4.15 ve Şekil 4.18'de Fe²⁺ miktarlarının UKM ve KOİ giderimine etkisi görülmektedir. Şekil 4.19'da ise 2,009 mg ve 6,026 mg Fe²⁺/g çamur ilavesi ile çamurdaki kuruma hızı değişimleri gösterilmektedir. Çizelge 4.15 ve Şekil 4.18'den de görüldüğü gibi en iyi giderim verimleri 5,022 mg Fe²⁺/g çamur ilavesi ile elde edilmiştir.

Kuruma hızları eğrisi incelendiğinde çamurun herhangi bir madde ilave etmeksizin yaklaşık 27 dakikada kuruduğu, fakat Fenton reaksiyonu ile bu sürenin yaklaşık 16-17 dakikalara indiği görülmektedir (Şekil 4.19). FeSO₄7H₂O miktarı artışının ise kuruma hızlarını çok fazla değiştirmedeği görülmektedir.

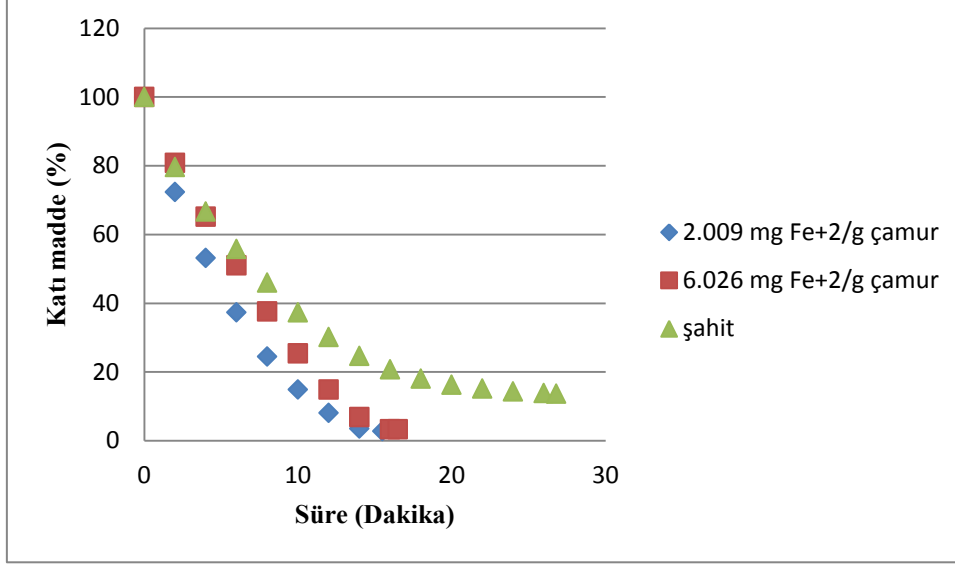
Çizelge 4.15. FeSO₄7H₂O miktarının çamurdan UKM ve KOİ giderim verimine etkisi

mg Fe ²⁺ /g çamur	UKM Giderimi(%)	KOİ Giderimi(%)
1,004	12,16	11,72
2,009	23,78	14,17
4,017	32,84	29,94
5,022	40,42	32,01
6,026	39,75	31,93



Şekil 4.18. FeSO₄7H₂O miktarının çamurdan UKM ve KOİ giderim verimine etkisi (reaksiyon süresi 6 saat, pH doğal)

Bu sonuçlara göre optimum Fe^{+2} miktarı 5,022 mg/g çamur ve H_2O_2 miktarı 1,384 g/g çamurdur.



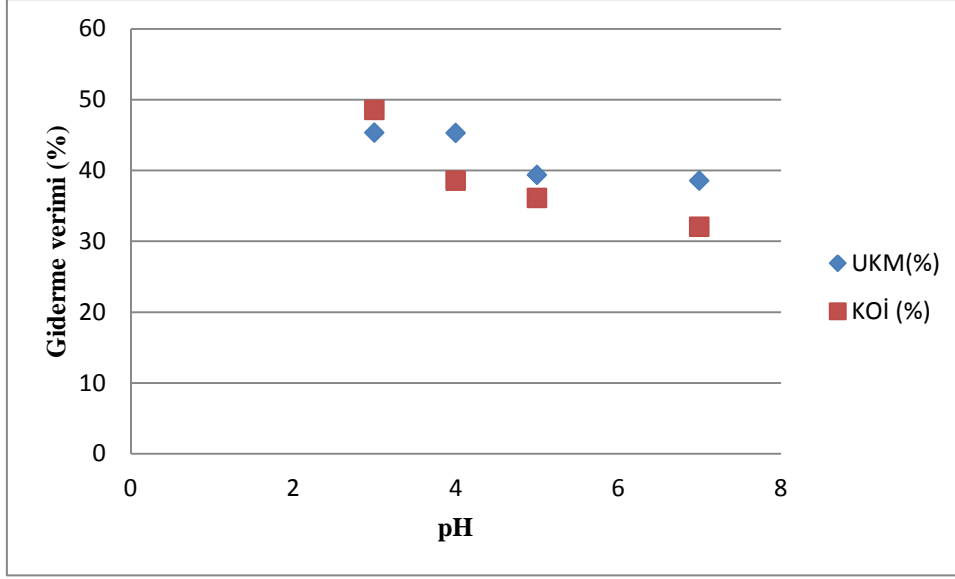
Şekil 4.19. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ miktarlarının kuruma hızlarına etkisi (reaksiyon süresi 6 saat, pH doğal)

4.3.4 pH değişiminin etkisi

Fenton prosesinde, pH'ın giderme verimine etkisini belirlemek için, su ilave edilmeden 1,384 g H_2O_2 /g çamur ve 5,022 mg Fe^{+2} /g çamur ilave edilmiş, pH değiştirilerek reaksiyon 6 saat devam ettirilmiştir. UKM ve KOİ giderim verimleri Çizelge 4.16 ve Şekil 4.20'de görülmektedir. Çizelge 4.16 ve Şekil 4.20'den de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde giderim verimleri artmıştır.

Çizelge 4.16. pH değişiminin UKM ve KOİ giderim verimine etkisi

pH	UKM Giderimi(%)	KOİ Giderimi(%)
3	45,31	48,51
4	45,29	38,52
5	39,37	36,12
7	38,56	32,01



Şekil 4.20. pH değişiminin UKM ve KOİ giderim verimine etkisi

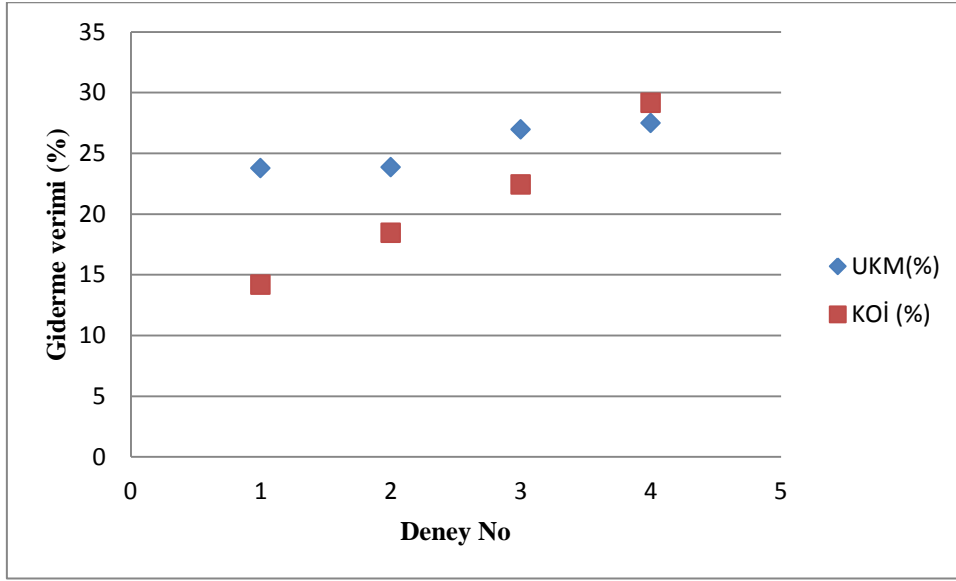
Önceki çalışma sonuçlarını destekler biçimde en iyi giderim verimi pH 3'de bulunmuştur. Fenton prosesinin oluşması ve organik maddelerin oksitlenmesi asidik koşullar altında daha fazladır. Bu yüzden en iyi giderim verimi asidik koşullarda bulunmuştur.

4.3.5 Foto-Fenton reaksiyonu

UV'nin etkisini görmek için, giderim verimi kötü olan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 oranları seçilmiştir. Buna göre, çamura 3 mL distile su, 2,009 mg Fe^{+2}/g çamur ve 0,593 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ çamur ilave edilmiştir. UVA, UVB, UVC ve UV ışık olmadan denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sonrasında KOİ ve UKM giderim verimleri Çizelge 4.17 ve Şekil 4.21'de verilmiştir. Foto-Fenton reaksiyonunda UV ışık türünün çamur kuruma hızına etkisi Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Bulunan sonuçlara göre, UKM ve KOİ giderim verimleri en fazla olan uygulama UVC ışığı ile gerçekleştirilmiştir. Görüldüğü gibi UV ışığın olmadığı durumda UKM ve KOİ giderimi azdır. Literatürdeki bilgilerde, Fenton ve foto-Fenton reaksiyonları kıyaslandığında, aynı miktarda H_2O_2 ve Fe^{+2} ilavesinde, foto-Fenton reaksiyonunda daha fazla $\text{OH}\cdot$ radikallerinin oluşumu nedeni ile arıtımın daha etkili olduğu belirtilmektedir (Çokay ve Şengül 2006). Bunun nedeni $\text{OH}\cdot$ radikallerinin oluşumuna yol açan fotoaktif $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ 'nin ayrışmasıdır (Yonar 2011). Bu sistemin etkinliği $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ve H_2O_2 konsantrasyonuna, ışık şiddetine ve pH'a bağlıdır. Yüksek proses etkinliği için ışık kaynaklarının yüksek enerjili olması ve pH'ın 2,5-5 aralığında olması gereklidir (Kaplan 2007). Çalışmada da UVC ışığı düşük dalga boyuna ve yüksek enerjiye sahip ışıktır ve yüksek miktarda UKM ve KOİ giderimi sağlamıştır.

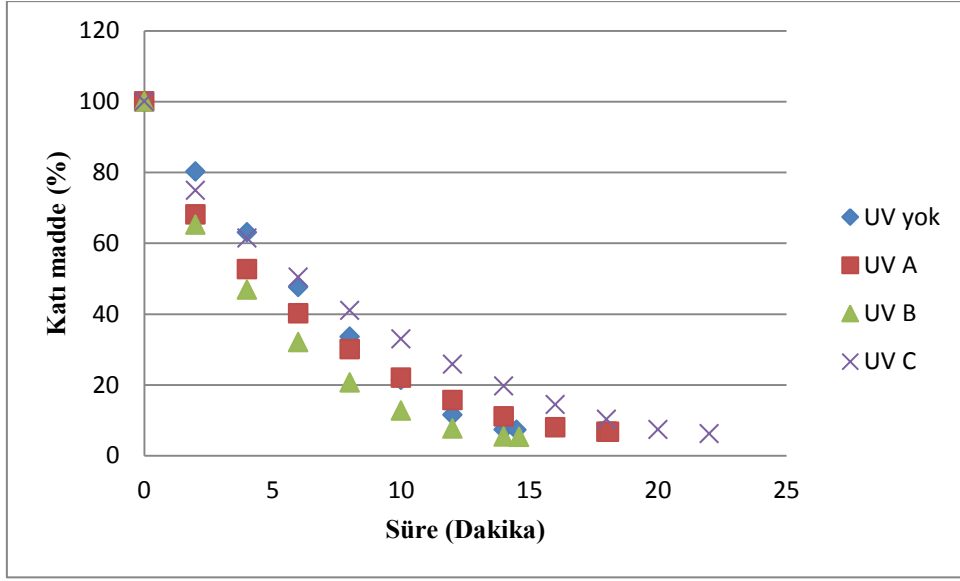
Çizelge 4.17. Foto-Fenton reaksiyonunda ışık türünün UKM ve KOİ giderimine etkisi

Deney No	UV Işık	UKM Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)
1	UV ışık yok	23,78	14,17
2	UV A	23,86	18,45
3	UV B	26,97	22,43
4	UV C	27,49	29,15



Şekil 4.21. Foto-Fenton reaksiyonunda ışık türünün UKM ve KOİ giderimine etkisi (doğal pH, reaksiyon süresi 6 saat)

Kuruma hızları incelendiğinde UVC kullanıldığında, kuruma süresinin 23 dakika ile en uzun olduğu ve dolayısıyla hızın en düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.22). Bunun nedeni olarak çamurun su verme özelliğinin arttığı ve reaksiyon sonrasında oksidasyon ile suyun arttığı ve buna bağlı olarak kurumanın zorlaştığı düşünülmektedir.



Şekil 4.22. Foto-Fenton reaksiyonunda ışık türünün çamur kuruma hızına etkisi (doğal pH, reaksiyon süresi 6 saat)



Şekil 4.23. Foto-Fenton reaksiyonunun çamur renginde meydana getirdiği değişimler (Tokumura ve ark. 2007)

UV işlem görmüş çamur renginde koyu kahve renginden griye değişim olmuştur. Ming-he ve Chao-hai (2010) ile Tokumura ve ark. (2007)'nin belirttiğine göre bu değişim bozulan bileşenlerden kaynaklanmaktadır. Renk değişimleri Şekil 4.23'de gösterilmiştir.

5.SONUÇ ve ÖNERİLER

Çalışmada çeşitli endüstrilerden alınan mekanik susuzlaştırılmış arıtma çamurlarına Fenton ve foto-Fenton prosesi uygulanarak kuruma hızları ve organik madde miktarındaki değişimler belirlenmiştir. Mekanik susuzlaştırılmış çamurlar, yüksek oranlarda katı madde içeriklerinden dolayı oldukça katı özelliktedir. Bu özelliklerinden dolayı homojen bir numune alma ve oksidasyonun sağlıklı bir şekilde gerçekleştirilmesi aşamasında çok fazla zorlukla karşılaşmıştır. Fenton prosesinde Fe^{2+} ve H_2O_2 dozları, çamurun su miktarı, çamurun pH'ı, sıcaklık ve reaksiyon süresinin etkileri belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra foto-Fenton denemelerine başlanmıştır. Foto-Fenton prosesi sadece tekstil çamurunda çalışılmıştır.

Çalışmada, üç farklı endüstrinin mekanik susuzlaştırılmış çamuru ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Tek başına pH, tek başına H_2O_2 değişimleri kuruma hızlarını ve organik madde miktarını çok fazla değiştirmemiştir.
- Optimum süre çalışmalarında, 6 saat sonunda giderim verimlerinde dengeye ulaşıldığından dolayı bu süre optimum reaksiyon süresi olarak alınmıştır.
- Çamura 3 mL su ilave edildiğinde en fazla UKM ve KOİ giderimi elde edilmiştir. 3 mL'den daha düşük ve daha yüksek su miktarlarında giderim azalmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar literatür ile paralellik göstermiştir.
- H_2O_2 miktarı artışı ile organik madde giderim verimleri artmış ve belli bir seviyeden sonra ise azalmıştır. Literatürde de belirtildiği gibi, H_2O_2 miktarının artması ile genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artar. Belli bir miktardan sonra H_2O_2 hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Ayrıca fazla miktarda H_2O_2 , KOİ'nin artmasına da neden olacağı yine literatürde belirtilmektedir. Çalışmalarda kullanılan H_2O_2 konsantrasyonu da önemlidir. Literatür verilerine göre seyreltik H_2O_2 (%5-20) iyileştirme uygulamalarında daha iyi verim sağlamış, fakat çamurda seyrelme etkisi meydana getirdiğinden tercih edilmemiştir. H_2O_2 ilavesinin biçimi de kirleticilerin oksidasyonunda etkili bir parametredir. İlaveler birden yapılmamış, damla damla ve adım adım yapılmıştır. İlave birden yapıldığında, çok güçlü reaksiyonla sonuçlanmış ve çamur sıcaklığında ani artış olmuş, köpük oluşmuştur.
- Demir iyonları, H_2O_2 üzerinde katalitik ayrıştırma etkisine sahiptir. Fe^{2+} miktarı artışı ile organik madde giderim verimleri artmış ve belli bir seviyeden sonra ise azalmıştır.

Ayrıca fazla demirin kullanılmasıyla katı madde miktarı arttığından dolayı çamurun inorganik kısmı artmış ve bu da giderim verimlerine yansımıştır.

- Çalışmalar sonucunda en fazla giderim pH 3'de elde edilmiştir. Bu değerden daha düşük pH'da oluşan OH• radikalleri, H⁺ iyonları tarafından kullanılmakta, pH değeri nötr ve daha yüksek pH'da da OH• radikallerinin oksidasyon potansiyeli azalmaktadır. Bu sonuç da literatür ile uyumludur (pH ile ilgili literatürde yapılan çalışmalarda Fenton uygulanırken pH değişiminin çamurun yapısını bozacağı belirtilmiştir. Bundan dolayı yaptığımız çalışmalarda Fenton reaksiyonundaki girdilerin etkisi araştırılırken doğal pH'ta çalışıp, pH'ın etkisi daha sonra belirlenmiştir).
- Çalışmada Fenton prosesi, optimum koşullarda yüksek miktarda UKM ve KOİ giderimi sağlamıştır. Ancak prosesin etkinliğini arttırmak için kombine prosesler de kullanılabilir. Kombine proseslerin, sadece Fenton uygulamasına göre daha etkili olduğu literatür bilgilerinde yer almaktadır (örneğin Fenton ön uygulamasından sonra biyolojik uygulama). Fenton prosesinden ardından biyolojik proses uygulanacaksa düşük pH'ın uygun bir seçenek olmadığı literatürde belirtilmektedir. Bu sorunların giderilmesi için modifiye Fenton prosesleri uygulanabilir. Modifiye Fenton proseslerinde düşük pH gerekli değildir. Bu yüzden bu uygulama tercih edilebilir.
- Foto-Fenton uygulamaları UVA, UVB, UVC ışık ile ve UV ışık kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Uygulama sonrasında en fazla organik maddede giderimi UVC ışığı ile sağlanmıştır. Kuruma hızları incelendiğinde ise, UVC ışığa maruz kalan çamurun daha uzun sürede kurduğu ve dolayısıyla kuruma hızının da daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak çamurun su verme özelliğinin arttığı ve reaksiyon sonrasında oksidasyon ile suyun arttığı ve buna bağlı olarak kurumunun zorlaştığı düşünülmektedir. Fenton ve foto-Fenton reaksiyonları sonrasında oldukça sulu bir çamur elde edilmiş ve kuruma eğrisi oluşturulurken eşit numune alınamadığından dolayı bazı numunelerde kuruma hızlarına bakılamamıştır.
- Fenton ve foto-Fenton reaksiyonları kıyaslandığında, aynı H₂O₂ ve Fe⁺² dozlarında, foto-Fenton reaksiyonunda daha fazla OH• radikalleri oluşumu nedeni ile daha verimli bir uygulama olduğu literatürde de belirtilmiştir. Fakat foto-Fenton prosesi maliyet olarak daha fazla olduğundan dolayı Fenton prosesi geniş çaplı uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir. Foto-Fenton prosesinin maliyeti, yapay UV ışık yerine güneş ışığı kullanılarak azaltılabilir. Literatürde, sediment numunelerine foto-Fenton uygulanmış, UV ışık yerine güneş ışığının daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Solar foto-Fenton reaksiyonu ile yapılan denemelerde çözünmüş KOİ, yapay UV ışığa kıyasla 1,5 kat daha fazla ve daha hızlı artışa neden olmuştur.

6.KAYNAKLAR

- Abe N, Tang Y Q, Iwamura M, Ohta H, Morimura S, Kida K (2011). Development Of An Efficient Process For The Treatment Of Residual Sludge Discharged From An Anaerobic Digester In A Sewage Treatment Plant. *Bioresource Technology*, 102: 7641–7644.
- Akyarlı A, Şahin H (2005). Arıtma Çamurlarının Bertarafında Kireç Kullanımı. 1. Ulusal Arıtma Çamurları Sempozyumu, İzmir.
- Anonim (1998). Advanced Photochemical Oxidation Process. Handbook. US. EPA. Washington DC.
- Anonim (2010). Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik. Çevre ve Orman Bakanlığı, <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2010/08/20100803-5.htm> (2013).
- Anonim (2011). Arıtma Çamurları 850CK010. Milli Eğitim Bakanlığı Ankara.
- APHA (1992). Standard Methods For The Examination Of Water and Wastewater. 18th ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Arslan Alaton İ, Gürses F (2004). Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. *Araştırma*, 14: 11-16.
- Aydın S (2004). Atıksu Arıtma Tesisi Çamurlarının Değişik Amaçlarla Kullanımının Araştırılması. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ayol A (2007). Arıtma Çamuru Flok Ayırıştırma Mekanizmalarının Çamur Su Verme Özellikleri Üzerine Etkisi: Enzimlerle Arıtım Yöntemi. *İstanbul Teknik Üniveritesi Dergisi*, 17(3): 15-24.
- Azman H E (2005). Evsel Atıksuların Arıtılmasında Arıtma Verimi – Enerji İlişkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Bilgin N, Eyüpoğlu H, Üstün H (2002). Biyokatıların Arazide Kullanımı. Köy Hizmetleri Ankara Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü.
- Çelik S Ö, Sivri N (2005). Tehlikeli Atık Bertarafı İçin İyi Bir Alternatif Olarak Stabilizasyon/Solidifikasyon Teknolojisi. *Türk Sucul Yaşam Dergisi*, 4:278-283.
- Çokay E, Şengül F (2006). Toksik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımı. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Fakültesi Dergisi, 8: 1-9.
- Debik E, Manav N, Coşkun T (2008). Biyolojik Temel İşlemler Ders Notları. İstanbul.
- Demir E, Çimrin K M (2011). Arıtma Çamuru ve Humik Asit Uygulamalarının Mısırın Gelişimi, Besin Elementi ve Ağır Metal İçerikleri İle Bazı Toprak Özelliklerine Etkileri. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 17: 204-216.
- Deng Y, Englehardt J D (2006). Treatment Of Landfill Leachate By The Fenton Process. *Water Research* 40: 3683–3694.

- Ekizoğlu D (2008). Demir III (Fe^{+3}), Demir II (Fe^{+2}), Bakır II (Cu^{+2}), Seryum IV (Ce^{+4}) İyonları ve Bu İyonların Karışımı İle Modifiye Edilmiş Zeolit Minerali Varlığında Azo Boya Çözeltisinin Heterojen Foto Oksidasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Erden G, Filibeli A (2010). Improving Anaerobic Biodegradability Of Biological Sludges By Fenton Pre-Treatment: Effects On Single Stage and Two-Stage Anaerobic Digestion. *Desalination*, 251: 58–63.
- Eren H A, Kurcan P, Anış P (2007). Boyarmadde Hidrolizinin Reaktif Boyama Atıksularının Ozonlama İle Renk Giderimine Etkilerinin Araştırılması. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 17(2): 119-125.
- Fenton H J H (1894). Oxidation Of Tartaric Acid In Presence Of Iron. *J. Chem. Soc. Trans*, 65: 899–911.
- Ferrarese E, Andreottola G, Oprea I A (2008). Remediation Of PAH-Contaminated Sediments By Chemical Oxidation. *Journal Of Hazardous Materials*, 152: 128–139.
- Ferreira S L C, Bruns R E, Ferreira H S, Matos G D, David J M, Brandão G C, da Silva E G P, Portugal L A, dos Reis P S, Souza A S, dos Santos W N L (2007). Box–Behnken Design: An Alternative For The Optimization Of Analytical Methods. *Analytica Chimica Acta*, 597(2): 179–186.
- Filibeli A (2002). Arıtma Çamurlarının İşlenmesi. D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları No. 255, Üçüncü Baskı İzmir.
- Filibeli A, Erden Kaynak G (2006). Arıtma Çamuru Miktarının Azaltılması ve Özelliklerinin İyileştirilmesi Amacıyla Yapılan Ön İşlemler. *İstanbul Teknik Üniveritesi Dergisi*, 16(1-3): 3-12.
- Filibeli A, Erden G (2010). Anaerobik Yöntemle Stabilize Edilen Kentsel Nitelikli Arıtma Çamurların Nihai Bertaraf Açısından Değerlendirilmesi. *İstanbul Teknik Üniveritesi Dergisi*, 20(2): 3-11.
- Flotron V, Delteil C, Padellec Y, Camel V (2005). Removal Of Sorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Soil, Sludge and Sediment Samples Using The Fenton's Reagent Process. *Chemosphere*, 59: 1427–1437.
- Glaze W H (1987). Drinking-Water Treatment With Ozone. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 224-230.
- Gizir M B (2006). Nitroaromatik Bileşiklerin Islak Peroksit ve Elektrokimyasal Yöntemle Oksidasyonlarının Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Goi A (2005). Advanced Oxidation Processes For Water Purification and Soil Remediation. Tallinn University Of Technology, 83 pages, Estonya.
- Gökkuş Ö, Çiner F (2010). Dispers Sarı 119 ve Dispers Kırmızı 167 İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk ve KOİ Giderimlerinin İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25: 49-55.
- Gürtekin E, Şekerdağ N (2008). Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Proses. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14: 229-236.
- Hanay Ö, Hasar H (2007). Fenton Oksidasyon Prosesi İle Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Renk Giderimi. *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi*, 19: 505-509.

- Hu L F, Long Y Y, Feng H J, Shen D S (2009). Evaluation Of A Novel Semi-Solid Fenton Process: Case Study On A Kinetic Model Of O-Nitroaniline Degradation In Hazardous Solid Waste. *Journal Environmental Science and Health, Part A 44*: 1127–1135.
- Hu L F, Feng H J, Long Y Y, Zheng Y G, Fang C R, Shen D S (2011). Effect Of Liquid-To-Solid Ratio On Semi-Solid Fenton Process In Hazardous Solid Waste Detoxication. *Waste Management*, 31: 124–130.
- Jonsson S, Persson Y, Frankki S, Bavel B v, Lundstedt S, Haglund P, Tysklind M (2007). Degradation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) In Contaminated Soils By Fenton's Reagent: A Multivariate Evaluation Of The Importance Of Soil Characteristics and PAH Properties. *Journal Of Hazardous Materials*, 149: 86–96.
- Kakarla P K, Andrews T, Greenberg R S, Zervas D (2002). Modified-Fenton's Processes For Effective In-Situ Chemical Oxidation-Laboratory and Field Evaluation. *Remediat. J.*, 12: 23–36.
- Kaplan F (2007). Zeytin Kara Suyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin, Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak, Elektro-Fenton Yöntemi İle Parçalanmaları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kawahara F K, Davila B, Al-Abed S R, Vesper S J, Ireland J C, Rock S (1995). Polynuclear Aromatic Hydrocarbon (PAH) Release From Soil During Treatment With Fenton's Reagent. *Chemosphere*, 31(9): 4131-4142.
- Kepp U, Solheim O E (2001). Meeting Increased Demands On Sludge Quality—Experience With Full Scale Plant For Thermal Disintegration. 9th World Congress Anaerobic Conversion For Sustainability, Antwerpen, Belgium.
- Kim J S, Kim H Y, Won C H, Kim J G (2001). Treatment Of Leachate Produced In Stabilized Landfills By Coagulation and Fenton Oxidation Process. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 32(5): 425–429.
- Langenkamp H, Part P (2002). Organic Contaminants In Sewage Sludge For Agriculture Use. European Commission Joint Research Centre Institute For Environment and Sustainability Soil and Waste Unit, 68 pages, Italy.
- Lee H, Shoda M (2008). Stimulation of Anaerobic Digestion Of Thickened Sewage Sludge By Iron-rich Sludge Produced By The Fenton Method. *Journal Of Bioscience and Bioengineering*, 106: 107–110.
- Lu M C, Lin C J, Liao C H, Huang R Y, Ting W P (2003). Dewatering Of Activated Sludge By Fenton's Reagent. *Advances In Environmental Research*, 7: 667–670.
- Lundstedt S, Persson Y, Öberg L (2006). Transformation Of PAHs During Ethanol-Fenton Treatment Of An Aged Gasworks' Soil. *Chemosphere*, 65: 1288–1294.
- Ming-he H, Chao-hai W (2010). Performance Of Membrane Bioreactor (MBR) System With Sludge Fenton Oxidation Process For Minimization Of Excess Sludge Production. *Journal Of Hazardous Materials*, 176: 597–601.
- Mohapatra D P, Brar S K , Tyagi R D, Surampalli R Y (2011). Concomitant Degradation Of Bisphenol A During Ultrasonication and Fenton Oxidation and Production Of Biofertilizer From Wastewater Sludge. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18: 1018–1027.
- Müller J A (2000). Disintegration As A Key-Step In Sewage Sludge Treatment. *Water Science and Technology*, 41(8): 123–130.

- Müller J A (2003). Conditioning, Thickening and Dewatering Of Mechanically Disintegrated Excess Sludge. *Separation Science and Technology*, 38(4): 889-902.
- Müller J A, Winter A, Strükmann G (2004). Investigation and Assessment Of Sludge Pretreatment Processes. *Water Science and Technology*, 49(10): 97-104.
- Nam K, Rodriguez W, Kukor J J (2001). Enhanced Degradation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons By Biodegradation Combined With A Modified Fenton Reaction. *Chemosphere*, 45: 11-20.
- Neyens E, Baeyens J, Weemaes M, De heyder B (2003a). Pilot-Scale Peroxidation (H₂O₂) Of Sewage Sludge. *Journal Of Hazardous Materials*, B98: 91-106.
- Neyens E, Baeyens J (2003b). A Review Of Classic Fenton's Peroxidation As An Advanced Oxidation Technique. *Journal Of Hazardous Materials*, B98: 33-50.
- Northup A, Cassidy D (2008). Calcium Peroxide (CaO₂) For Use In Modified Fenton Chemistry. *Journal Of Hazardous Materials*, 152: 1164-1170.
- Özyazıcı M A, Özyazıcı G (2012). Arıtma Çamurunun Toprağın Bazı Temel Verimlilik Parametreleri Üzerine Etkileri. *Anadolu Tarım Bilim Dergisi*, 27(2): 101-109.
- Peyton G R, Glaze W H (1982). Destruction Of Pollutants In Water With Ozone In Combination With Ultraviolet Radiation. 2. Natural Trihalomethane Precursors, *Environ. Sci. Technol.*, 16(8): 454-458.
- Pham T T H, Brar S K, Tyagi R D, Surampalli R Y (2010). Influence Of Ultrasonication and Fenton Oxidation Pre-Treatment On Rheological Characteristics Of Wastewater Sludge. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17: 38-45.
- Pignatello J J (1992). Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation Of Chlorophenoxy Herbicides By Hydrogen-Peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26(5): 944-951.
- Raposo F, de la Rubia M A, Borja R, Alaiz M (2008). Assessment Of A Modified and Optimised Method For Determining Chemical Oxygen Demand Of Solid Substrates and Solutions With High Suspended Solid Content. *Talanta*, 76: 448-463.
- Rivas F J, Beltran F, Gimeno O, Carvalho F (2003). Fenton-Like Oxidation Of Landfill Leachate. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Environ. Sci. Eng.*, 38(2): 371-379.
- Salihoğlu N K, Pınarlı V (2007). Atıksu Arıtma Çamurlarının Kapalı Yataklarda Güneş Enerjisiyle Kurutulması. *İstanbul Teknik Üniveritesi Dergisi*, 17(1): 3-14.
- Sanin F D (2007). Arıtma Çamurlarının Arıtımı ve Uzaklaştırılması. Çevre ve Orman Bakanlığı.
- Solmaz S K A, Azak H, Üstün G E., Morsünbül T (2010). Pestisit Gideriminde Fenton Proseslerinin Kullanımına Yönelik Bir Envanter Çalışması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 15.
- Stahlin J, Hoigne J (1982). Decomposition Of Ozone In water: Rate Of Initiation By Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environmental Science and Technology*, 16: 676-681.
- Sun H w, Yan Q s (2008). Influence Of Pyrene Combination State In Soils On Its Treatment Efficiency By Fenton Oxidation. *Journal Of Environmental Management*, 88: 556-563.
- Tokumura M, Sekine M, Yoshinari M, Znad H T, Kawase Y (2007). Photo-Fenton Process For Excess Sludge Disintegration. *Process Biochemistry*, 42: 627-633.

- Tokumura M, Katoh H, Katoh T, Znad H T, Kawase Y (2009). Solubilization Of Excess Sludge In Activated Sludge Process Using The Solar Photo-Fenton Reaction. *Journal Of Hazardous Materials*, 162: 1390–1396.
- Tony M A, Zhao Y Q, Fu J F, Tayeb A M (2008). Conditioning Of Aluminium-Based Water Treatment Sludge With Fenton's Reagent: Effectiveness and Optimising Study To Improve Dewaterability. *Chemosphere*, 72: 673–677.
- Tony M A, Zhao Y Q, Tayeb A M (2009). Exploitation Of Fenton and Fenton-Like Reagents As Alternative Conditioners For Alum Sludge Conditioning. *Journal Of Environmental Sciences*, 21: 101–105.
- Topal M, Arslan Topal E I, Aslan S, Kılıç M (2011). Termik Santral Uçucu Külü, Cürufu ve Arıtma Çamurundan Ağır Metallerin Liçlenebilirliği. *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi*, 15(2): 97-104.
- Trujillo D, Font X, S'anchez A (2006). Use Of Fenton Reaction For The Treatment Of Leachate From Composting Of Different Wastes. *Journal Of Hazardous Materials*, B138: 201–204.
- Uzun P, Bilgili U (2011). Arıtma Çamurlarının Tarımda Kullanılma Olanakları. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 25(2): 135-146.
- Walling C W (1975). Fenton's Reagent Revisited. *Accounts Of Chemical Research*, 8: 125–131.
- Yang C H (2009). Fate, Source, Concentration Data and The Environmental Assessment Of Organic Pollutants In Solid Waste Compost. Imperial Collage, 85 pages, London.
- Yalılı Kılıç M, Kestioğlu K (2008). Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması. *Uludağ Üniveritesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13.
- Yıldız Ş, Yılmaz E, Ölmez E (2009). Evsel Nitelikli Arıtma Çamurlarının Stabilizasyonla Bertaraf Alternatifleri: İstanbul Örneği. *TÜRKAY 2009 Türkiye'de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu*.
- Yıldız Ş, Demir A (2010). Biyokatıların Aerobik Stabilizasyonu. *Organik Atıklardan Kompost ve Yenilenebilir Enerji Üretimi & Kompostun Kullanım Alanları Çalıştayı, ORAK 2010, Bildiriler Kitabı*, 63-74, İstanbul.
- Yonar T (2011). Decolorisation of Textile Dyeing Effluents Using Advanced Oxidation Processes. *Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa*.
- Zapata A, Velegraki T, Sanchez-Perez J A, Mantzavinos D, Maldonado M I ve Malato S (2009). Solar Photo-Fenton Treatment Of Pesticides In water : Effect Of Iron Concentration On Degradation and Assessment Of Ecotoxicity and Biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88: 448-454.

TEŞEKKÜR

111Y209 nolu ‘Mekanik Susuzlaştırılmış Endüstriyel Arıtma amurlarının Kuruma Potansiyellerinin İyileştirilmesi, Eř Zamanlı Kurutma ve Stabilizasyon Yöntemlerinin Araştırılması’ isimli proje kapsamında bursiyer olarak görev aldığım TÜBİTAK’a desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Tekirdağ-Çorlu'da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini Vize-Çakıllı Kasabası İlköğretim Okulu'nda tamamlamıştır. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Lisans programından 2010 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl güz döneminde Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. Halen bu bölümde Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.