Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, Cilt 26, Sayı 2, 2021 ARAŞTIRMA

DOI: 10.17482/uumfd.932288

ATIK AKTİF ÇAMURUN HİDROKSİL VE SÜLFAT RADİKALLERİ İLE DEZENTEGRASYONU

Anıl ELELE *
Fatma Olcay TOPAÇ **

Alınma: 04.05.2021; düzeltme:29.05.2021; kabul:01.06.2021

Öz: Okside edici çeşitli kimyasalların kullanımıyla gerçekleştirilen çamur dezentegrasyonu, anaerobik çamur çürütme performansını ve biyogaz verimini önemli derecede arttıran bir çamur ön arıtım yöntemi olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada farklı dozlarda hidrojen peroksit (HP) ve peroksimonosülfat (PMS) kimyasalları kullanılarak, konserve gıda fabrikası orijinli bir atık aktif çamur örneği dezentegre edilmiştir. Ayrıca ultrasonik yöntemle gerçekleştirilen aktivasyon işleminin (40 kHz, 30 dak.) etkisi, dezentegrasyon verimliliği açısından irdelenmiştir. Uygulanan yöntemlerin etkinliğinin değerlendirilmesi, çamurdaki çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (ÇKOİ) parametresindeki değişimler üzerinden yapılmıştır. Çalışma sonuçları, sadece HP ve PMS ile yapılan dezentegrason yöntemlerinde ulaşılan maksimum ÇKOİ değerlerinin istatistiksel olarak benzer olduğunu göstermiştir. Ultrasonik yöntemle aktivasyonun gerek PMS gerekse HP ile gerçekleştirilen çamur dezentegrasyon verimliliğini belirgin şekilde arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Dezentegre edilmemiş çamurda 0,05 olarak belirlenen ÇKOİ/TKOİ (Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı/Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı) değeri ultrasonik olarak aktive edilmiş kimyasal ilavesiyle 0,33-0,36 seviyelerine çıkmıştır. Yürütülen çalışma kapsamında ultrasonik olarak aktive edilmiş HP'nin 44 mM dozunda uygulanmasıyla en yüksek çamur dezentegrasyon verimliliğine ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktif Çamur, Çamur Dezentegrasyonu, Kimyasal Oksidasyon, Peroksimonosülfat, Hidrojen Peroksit, Ultrasonik Aktivasyon

Disintegration of Waste Activated Sludge by Hydroxyl and Sulfate Radicals

Abstract: Sludge disintegration using various oxidizing chemicals is accepted as a sludge pretreatment method that significantly increases anaerobic sludge digestion performance and biogas yield. In this study, waste-activated sludge from a canned food factory was disintegrated using different doses of hydrogen peroxide (HP) and peroxymonosulfate (PMS) chemicals. In addition, the ultrasonic activation process (40 kHz, 30 min.) has been examined with respect to sludge disintegration efficiency. The evaluation of the effectiveness of the applied methods was made via the changes in the dissolved chemical oxygen demand (SCOD) parameter in the sludge. The results of the study showed that the maximum SCOD values achieved by HP and PMS disintegration were statistically similar. It has been concluded that the activation by the ultrasonic method significantly increased the efficiency of sludge disintegration performed with both PMS and HP. The value of SCOD/TCOD (Dissolved Chemical Oxygen Demand/Total Chemical Oxygen Demand) determined as 0.05 in the non-disintegrated sludge increased to 0.33-0.36 levels with the addition of ultrasonically activated chemicals. It has been determined that the highest sludge disintegration efficiency has been achieved with the application of ultrasonically activated HP at a dose of 44 mM.

Keywords: Activated sludge, Sludge Disintegration, Chemical Oxidation, Peroxymonosulfate, Hydrogen Peroxide, Ultrasonic Activation

* Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 16059, Görükle, Nilüfer, Bursa
** Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Görükle, Nilüfer, Bursa
İletişim Yazarı: F. Olcay Topaç (olcaytopac@uludag.edu.tr)

1. GİRİŞ

Günümüzde miktarları gün geçtikçe artan ve insan/çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyecek özellikler taşıyan atıksuların arıtımı ve bertarafı, öncelikli çevresel konulardan biri olarak kabul edilmektedir. Aktif çamur prosesi, atıksu arıtımında uygun maliyeti sebebiyle yaygın olarak tercih edilen bir arıtım yöntemidir (Lee ve diğ., 2016). Aktif çamur prosesi; atıksu içerisinde bulunan çözünmüş organik kirleticilerin biyokütle, karbondioksit ve suya dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır ve mikrobiyal biyokütle bir araya gelerek prosesin yan ürünü olarak kabul edilen atık aktif çamuru oluşturmaktadır (Gao ve diğ., 2019; Prorot ve diğ., 2011). Atık aktif çamur yüksek miktarda su içerdiği için büyük hacimler kaplamakta, hastalık yapıcı mikroorganizmalar içermekte, istenmeyen kokulara sebep olmakta ve artış gösteren miktarlarıyla atıksu arıtma tesislerinde büyük problem yaratmaktadır (Liang ve diğ., 2021). Ayrıca arıtma tesislerinde atık aktif çamurun kontrolü için ayrılan maliyetin, toplam işletme maliyetinin yaklaşık olarak %60'ına karşılık geldiği bilinmektedir (Barrios ve diğ., 2021; Kim ve diğ., 2016). Bu sebeple, aktif çamur prosesinde yan ürün olarak oluşan atık çamurun doğru şekilde yönetilmesini sağlamak ve maliyeti azaltacak yöntemleri geliştirmek bir zorunluluk haline gelmiştir.

Anaerobik arıtma, genellikle orta ve büyük kapasiteli atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamuru stabilize etmek için tercih edilen yöntemlerden biridir. Anaerobik arıtma, oksijenin bulunmadığı ortamda organik ve inorganik maddelerin, mikroorganizmaların yardımıyla parçalanarak CH_4, CO_2, H_2S ve NH_3 gibi nihai ürünlere dönüşmesi olarak açıklanmaktadır (Öztürk, 1999). Anaerobik arıtım, düşük enerji gerektirmesi, nihai ürün olarak biyogaz elde edilmesi ve küçük alanlarda kurulan tesislere kolayca dahil edilebilmesi gibi sebeplerle yaygın olarak tercih edilen bir stabilizasyon yöntemidir (Barrios ve diğ. 2021). Atık çamurların anaerobik arıtma süreci hidroliz, asidojenez, asetojenez ve metanojenez olmak üzere dört aşamada gerçekleşmektedir. Anaerobik arıtımda; katı substratların (atık aktif çamur) ve yüksek konsantrasyonda askıda katı madde içeren atıksuların arıtılması sırasında, hidroliz aşamasının yavaş gerçekleşmesi ve hız sınırlayıcı aşama olması bir dezavantaj yaratmaktadır (Bougrier ve diğ., 2006; Çırakoğlu ve diğ., 2017). Bu sebeple, hidroliz aşamasına hız kazandırmak ve anaerobik arıtma performansını iyileştirmek için atık çamura bazı dezentegrasyon yöntemleri uygulanmaktadır (Bougrier ve diğ., 2006; Gao ve diğ., 2019; Liang ve diğ., 2021; Olabi ve Yıldız, 2021). Bu yöntemler ile atık çamurun flok yapısı ve hücre duvarları tahrip edilerek, içerdiği su ve organik bileşikler sıvı faza serbest bırakılmaktadır (Wolski, 2020). Atık çamur dezentegrasyonu için mekanik yöntemler (ultrasonik işlem, homojenleştirici karıştırıcılar ile mekanik parçalama, çarpışma plakası, bilyalı öğütücüler), fiziksel yöntemler (ısıl işlem, donma ve çözünme, mikrodalga ışınlama, elektrokinetik parçalama), kimyasal yöntemler (alkali ön işlem, asitli ön işlem, oksidasyon işlemleri) ve biyolojik yöntemler (enzim ve mikroorganizma ilaveli biyolojik hidroliz, anaerobik veya aerobik olarak daha yüksek sıcaklık koşullarında aşamalı anaerobik arıtım) kullanılmaktadır (Gao ve diğ., 2019; Skórkowski ve diğ., 2018).

Kimyasal oksidasyon ile dezentegrasyon yönteminin, atık çamurun flok yapısı ve mikroorganizma bozulmasında, hücre duvarları ve hücre dışı polimerik maddelerin tahrip edilmesinde oldukça etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir (Lee ve diğ., 2016). Kimyasal dezentegrasyon kapsamında çamura farklı oksidasyon maddelerinin ilave edilebilmesiyle etkin bir dezentegrasyon gerçekleştirilebilmektedir (Liu ve diğ., 2018). Hidrojen peroksit, fenton reaktifi, ozon, potasyum permanganat, kalsiyum hipoklorit, peroksimonosülfat ve peroksidisülfat gibi farklı oksidasyon maddeleri çamur dezentegrasyonu için kullanılabilmektedir {Formatting Citation}. Bu oksitleyiciler, hidroksil radikalleri ($OH^{\cdot}$) ve sülfat radikalleri ($SO_4^{\cdot}$) gibi yüksek derecede reaktif radikaller üreterek, atık çamurun flok yapısını bozmakta ve atık çamuru kısmen parçalamaktadır (Erkan, 2019).

Gelişmiş oksidasyon proseslerinden biri olan hidrojen peroksit (H_2O_2) oksidasyonu, atık çamurun azaltılması için kullanılan güçlü oksitleyicilerdendir ve kirletici yan ürünler oluşturmamaktadır (Kim ve diğ., 2009; Olabi ve Yıldız, 2021). Hidrojen peroksidin; geçiş

metali, ultrasonik yöntem, mikrodalga ışınlama ve elektroliz yöntemler ile aktivasyonu sağlanarak yüksek derecede reaktif hidroksil radikali üretilebilmektedir. Hidroksil radikalleri ($OH^{\cdot}$), çok çeşitli organik kirleticileri hızlı ve seçici olmayan bir şekilde parçalayabilmektedir (Yang ve diğ., 2010).

Gelişmiş oksidasyon proseslerinden bir diğeri olan peroksimonosülfat (PMS) oksidasyonunun çamur dezentegrasyonunda kullanımı özellikle son yıllarda gündeme gelen araştırma konularından biri olmuştur. Sülfat radikallerinin ($SO_4^{\cdot}$) kaynağı olarak nitelendirilen peroksimonosülfatın, çoğu kirletici ile reaksiyonları yavaş gerçekleşmektedir (Rastogi ve diğ., 2009). Yapılan uygulamalarda peroksimonosülfat, sülfat radikali oluşturmak için genellikle aktif hale getirilmekte ve reaksiyonun hızlanması sağlanmaktadır. Peroksimonosülfat; ultraviyole (UV) ışığı, geçiş metalleri, ısıl yöntem, alkali ilavesi ve ultrasonik yöntemlerin kullanılmasıyla aktif hale getirilmektedir (Ushani ve diğ., 2020; Waclawek ve diğ., 2016). Aktif hale getirilmiş peroksimonosülfatın oluşturduğu sülfat radikali ($SO4^{\cdot}$), hidroksil radikaline (1.8-2.7 V) kıyasla daha yüksek oksidasyon potansiyeline (2.5-3.1 V) sahiptir Erkan 2019, Rastogi et al. 2009, Ushani ve diğ., 2020).

Bu çalışmada, Bursa'da konserve gıda üretimi yapan bir işletmenin atıksu arıtma tesisinden temin edilen atık aktif çamur, sülfat radikal kaynağı olarak kullanılan peroksimonosülfat ve hidroksil radikal kaynağı olarak kullanılan hidrojen peroksitin farklı miktarlarıyla kimyasal olarak dezentegre edilmiştir. Peroksimonosülfat ve hidrojen peroksitin çamur dezentegrasyon etkinliğinin karşılaştırıldığı çalışmada, ayrıca aktivasyon yöntemi olarak ultrasonik uygulamanın etkisi de irdelenmiştir. Çalışma kapsamında uygulanan kimyasal dezentegrasyon işlemlerinin verimliliği işlem görmüş çamurdaki çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (ÇKOİ) konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler üzerinden değerlendirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Atık Aktif Çamur Örneği ve Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan atık aktif çamur, Bursa'da konserve gıda üretimi yapılan bir işletmenin atıksu arıtma tesisinden temin edilmiştir. Arıtma tesisinin havalandırma havuzu çıkış kısmından alınan atık aktif çamur örneğine ait genel özellikler Tablo 1'de verilmiştir.

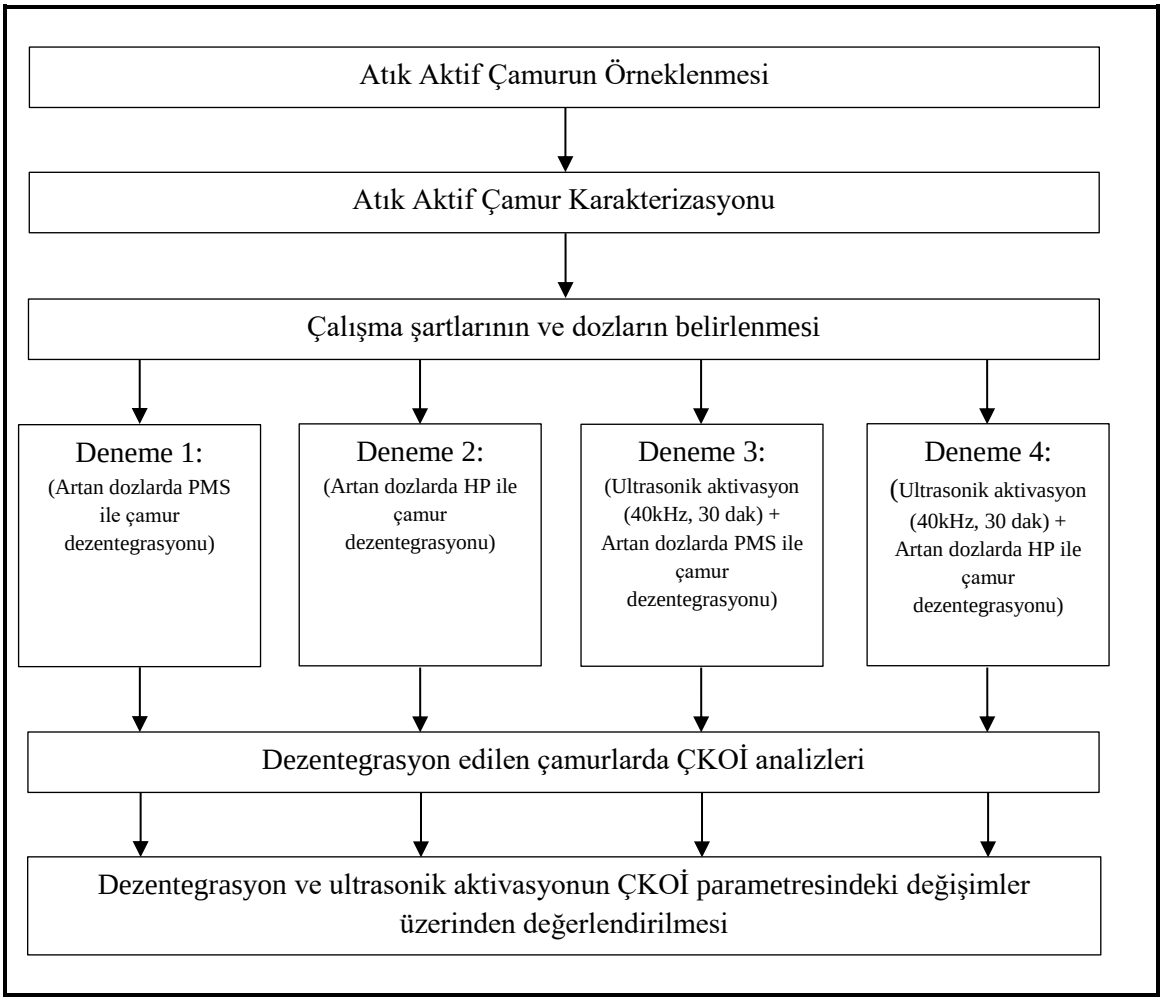
Tablo 1. Çalışmada kullanılan atık aktif çamurun genel özellikleri

Parametre	Değer
Toplam KOİ (mg/l)	8064
Çözünmüş KOİ (mg/l)	374
Toplam Katı Madde (g/l)	9,53
Askıda Katı Madde (mg/l)	6770
pH	6,84
Elektriksel İletkenlik (mS/cm)	2,64

Çalışmada hidroksil ve sülfat bazlı radikaller üretmek amacıyla hidrojen peroksit (HP: H_2O_2, %50, Sigma-Aldrich) ve potasyum peroksimonosülfat (PMS: $2KHSO_5 \bullet KHSO_4 \bullet K_2SO_4$, %99, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

2.2. Deneysel Kurgu

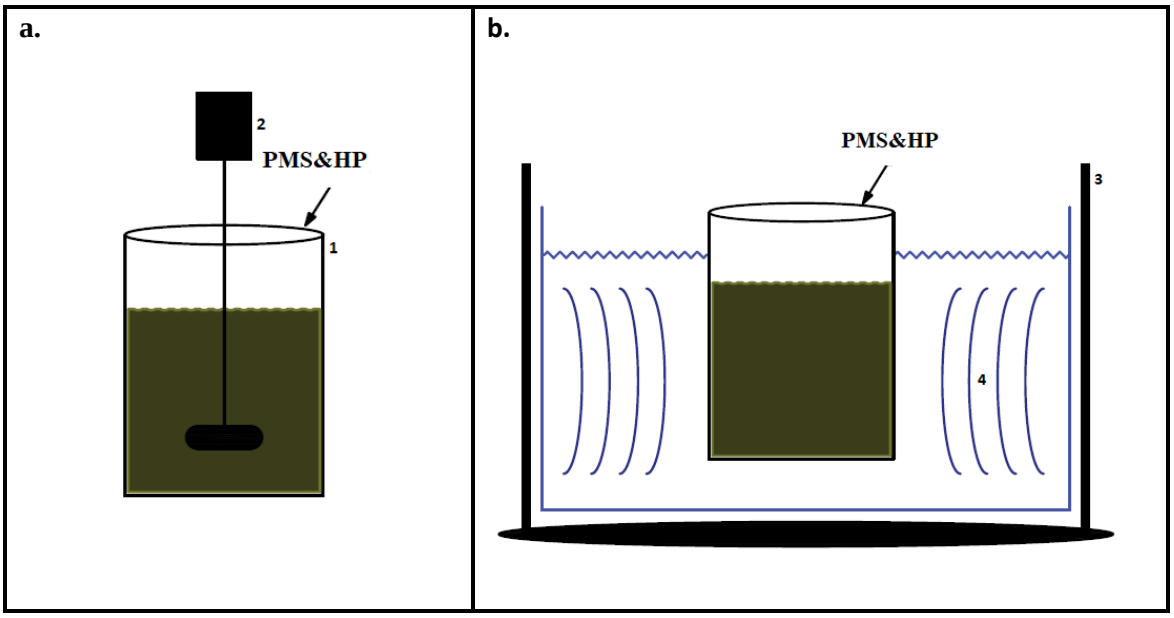
Çalışmada, Şekil 1'de verilen iş akım planı izlenmiştir. Çalışma kapsamında sülfat ve hidroksil radikalleri ile çamur dezentegrasyonu gerçekleştirilmiştir. Atık aktif çamura; sadece hidrojen peroksit, ultrasonik yöntem ile aktif hale getirilmiş hidrojen peroksit, sadece peroksimonosülfat ve ultrasonik yöntem ile aktif hale getirilmiş peroksimonosülfat ilave edilerek 4 farklı dezentegrasyon yöntemi uygulanmıştır.



Şekil 1:
Çalışmada izlenen iş akım planı

Atık aktif çamura kimyasal ilave edilerek gerçekleştirilen çamur dezentegrasyon işlemi Şekil 2a'da şematik olarak gösterilmiştir. Sadece peroksimonosülfat ve hidrojen peroksidin kullanıldığı denemeler için 200 ml'lik çamur reaktörleri oluşturulmuştur. Peroksimonosülfat ilave edilerek gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemi için 0 ila 12 mM arasında toplam 6 farklı doz kullanılmıştır. Hidrojen peroksit ilave edilerek gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemi için 0 ila 176 mM arasında toplam 5 farklı doz kullanılmıştır. Dozlar, reaktöre ilave edildikten sonra işlem hemen başlatılmış ve reaksiyon süresi boyunca karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. 30 dk'lık reaksiyon süresi sonunda, reaktörlerden alınan örnekler 10000 g'de 20 dk boyunca santrifüjlenmiş ve süpernatant mavi bantlı filtreden süzülmüştür. Toplanan örneklerde ÇKOİ analizleri gerçekleştirilerek dezentegrasyon verimi ve uygulamalar arasındaki değişimler değerlendirilmiştir.

Atık aktif çamurun ultrasonik yöntem ile aktive edilen peroksimonosülfat ve hidrojen peroksit ile dezentegrasyonu ise Şekil 2b'de gösterilmiştir. Çalışma kapsamında ultrasonik aktivasyon işlemi için 40 kHz Biobase marka ultrasonik banyo cihazı kullanılmıştır. Ultrasonik yöntemle aktive edilen peroksimonosülfat ve hidrojen peroksit ile gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemleri için 200 ml'lik çamur reaktörleri oluşturulmuştur. Peroksimonosülfat aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemi için 0 ila 12 mM arasında toplam 6 farklı doz kullanılmıştır. Hidrojen peroksit aktivasyonu ile gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemi için 0 ila 176 mM arasında toplam 5 farklı doz kullanılmıştır. Ultrasonik banyo içerisine yerleştirilen reaktörlere kimyasallar ilave edildikten sonra işlem hemen başlatılmış ve ultrasonik banyo içerisinde 30 dk boyunca reaksiyon gerçekleşmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda reaktörlerden alınan örnekler 10000 g'de 20 dk boyunca santrifüjlenmiş ve süpernatant mavi bantlı filtreden süzülmüştür. Toplanan örneklerde ÇKOİ analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2:
PMS ve HP ile gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemi ve ultrasonik aktivasyon yönteminin şematik gösterimi
a. *Sadece PMS ve HP ile gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemi* ***b.*** *Ultrasonik yöntemle aktive edilmiş PMS ve HP ile gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemi*
(1) Çamur örneği ve oksidasyon maddesinin ilave edildiği reaktör, (2) karıştırıcı, (3) ultrasonik banyo cihazı, (4) ultrasonik banyo içerisinde oluşan ultrasonik dalga kuvveti

2.3. Analiz Yöntemleri

Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (ÇKOİ) analizleri için çamur örnekleri 20 dakika boyunca 10000 g'de santrifüjlenmiş ve süpernatant mavi bantlı filtre kullanılarak süzülmüştür. Elde edilen süzüntüde ÇKOİ değeri, standart potasyum dikromat çözeltisi kullanılarak Standart Metodlara (APHA, 1998) göre belirlenmiştir. Deneyler 3 paralelli yapılmış ve dezentegrasyon verimliliği ile yöntemler arası değişimler ortalamalar üzerinden değerlendirilmiştir.

2.4. İstatistiksel Analiz

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen istatistiksel hesaplamalarda Minitab 18 programı kullanılmıştır. Çalışmada uygulanan ultrasonik aktivasyonun ve dozların etkisi her bir kimyasal

için 2 yönlü ANOVA testi ile belirlenmiştir. Uygulanan yöntemde aktivasyon ve kimyasal dozları bağımsız değişken, ÇKOİ parametresi ise bağımlı değişken olarak değerlendirilmiş ve istatistiksel değerlendirmeler $p<0,05$ anlamlılık düzeyinde yapılmıştır. Varyans analizi sonucunda uygulanan aktivasyon yöntemi ve değişen kimyasal dozunun çamurdaki ÇKOİ parametresi üzerindeki etkisi önemli bulunduğunda yani Ho hipotezi reddedildiğinde, hangi ortalamalar arasında fark olduğunu tespit etmek üzere Tukey HSD çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE TARIŞMA

Çalışmada HP ve PMS uygulaması ile dezentegre edilen çamurlarda, dezentegrasyon etkinliği çözünmüş KOİ (ÇKOİ) parametresinin takibiyle değerlendirilmiştir. Elde edilen ÇKOİ verilerine uygulanan 2 yönlü varyans analizi sonuçları Tablo 2 de sunulmuştur. ANOVA sonuçları her iki kimyasal için de, belirlenen ÇKOİ konsantrasyonlarının ultrasonik aktivasyon uygulamasından ve kimyasal madde dozlarındaki değişimlerden önemli derecede etkilendiğini göstermektedir ($p<0,05$).

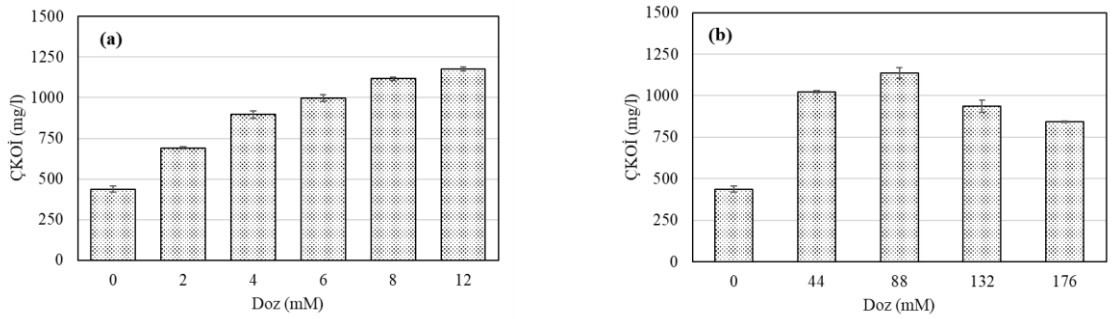
Tablo 2. 2-Yönlü ANOVA sonuçları (bağımlı değişken:ÇKOİ)

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik derecesi	SS	$F_{istatistik}$	P değeri
PMS ile çamur dezentegrasyonu				
Uygulama	1	18332669	16466,47	<0,05
Doz	5	901193	161,89	<0,05
Uygulama x Doz	5	1632927	293,34	<0,05
Hata	24	26720		
HP ile çamur dezentegrasyonu				
Uygulama	1	20726803	10458,05	<0,05
Doz	4	1728726	218,06	<0,05
Uygulama x Doz	4	84536	10,66	<0,05
Hata	20	39638		

Atık aktif çamura farklı dozlarda PMS ve HP kimyasallarının uygulanmasıyla gerçekleştirilen dezentegrasyon işlemine bağlı olarak ÇKOİ konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3a'da görüldüğü gibi çamurdaki en yüksek ÇKOİ değeri PMS kimyasalının 12mM konsantrasyonunda uygulandığı denemelerde elde edilmiştir. Ham çamurun ÇKOİ konsantrasyonu başlangıçta 374 mg iken, artan kimyasal dozuna bağlı olarak ÇKOİ değerleri de artmış ($p<0,05$) ve 12 mM konsantrasyonunda en yüksek değer olarak ölçülen 1177 mg/L konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Su ve atık su arıtımı için gelişmiş oksidasyon süreçleri sunan PMS'nin atık aktif çamura 12 mM konsantrasyonunda uygulanmasıyla ÇKOİ değeri 3,15 kat artmıştır. Şekil 3b'de verilen HP dozuna bağlı ÇKOİ değerlerinin değişimi incelendiğinde ise en yüksek ÇKOİ konsantrasyonunun (1136 mg/l) 88 mM HP dozunda meydana geldiği görülmüştür. Bu uygulama çamurdaki ÇKOİ değerini 3 kat arttırmıştır. Bu noktadan sonra HP dozunun artmasıyla ÇKOİ değerlerinde istatistiksel olarak önemli bulunan bir azalma meydana gelmiştir ($p<0,05$).

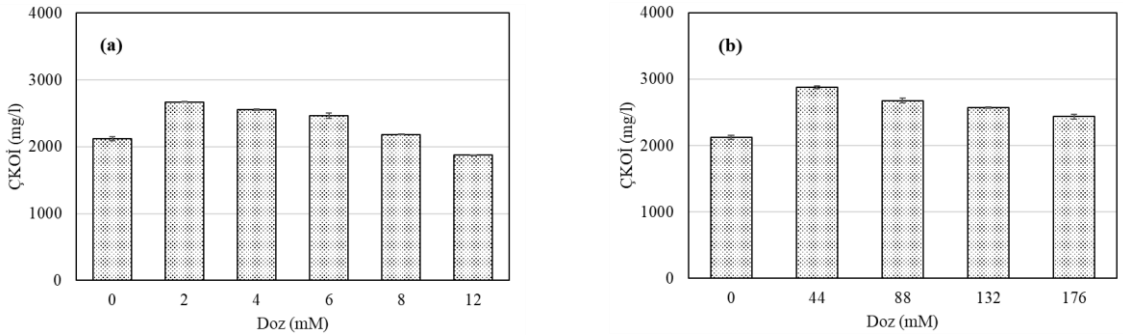
Kimyasal oksitleyicilerle yapılan çamur dezentegrasyon çalışmaları incelendiğinde, ilave edilen oksitleyici madde miktarına bağlı olarak dezentegrasyon derecesinin arttığı, belli bir maksimum değere ulaştıktan sonra bazı organik türlerin tamamen okside olmalarına bağlı olarak

bir azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Sülfat radikallerinin atık aktif çamur dezentegrasyonu için kullanıldığı benzer bir çalışmada ham çamurda 88 mg/l olarak belirlenen ÇKOİ konsantrasyonunun 30 mg PMS/g TK dozu ile 502 mg/L'ye yükselerek çamurun ÇKOİ değerini 5,7 kat arttırdığı tespit edilmiştir. Çalışmada bu dozdan sonra ÇKOİ konsantrasyonunun PMS dozajı ile doğrusal olarak azaldığı belirlenmiştir (Ren ve diğ., 2015). PMS ile çamur dezentegrasyonunun araştırıldığı bir diğer çalışmada da 25 mg PMS/g TK dozunun uygulandığı çamurlarda %29,7'lik bir dezentegrasyon derecesi değeri elde edilmiştir. PMS konsantrasyonu bu değeri aştığında dezentegrasyon derecesi değerlerinin düşme eğiliminde ($p<0,05$) olduğu belirtilmiştir (Niu ve diğ., 2016). PMS gibi diğer oksitleyici maddelerle yapılan çamur dezentegrasyon çalışmalarında da benzer davranışlar gözlenmektedir. Ozon kimyasalının kullanıldığı bir çamur dezentegrasyon çalışmasında, ozon dozu için eşik değer 0,15 g O3/g TK olarak bildirilmiş ve bu doz aşıldığında dezentegrasyon derecesinin azalmaya başladığı sonucuna ulaşılmıştır (Yang ve diğ., 2013). Benzer şekilde potasyum permanganat ve potasyum ferrat oksidasyonu ile gerçekleştirilen çalışmalarda, kimyasalların eşik değerden daha fazla eklenmesi sonucu ÇKOİ değerinde önemli bir artış olmadığı bildirilmiştir (Ye ve diğ., 2012).



Şekil 3:
PMS (a) ve HP (b) ile dezentegre edilen çamurlarda ÇKOİ konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

Ultrasonik yöntemle aktive edilen PMS ve HP uygulamalarının çamur dezentegrasyon etkinliğine ilişkin sonuçlar Şekil 4'te sunulmuştur. Çalışma kapsamında kullanılan her iki kimyasal maddenin ultrasonik yöntem ile aktivasyon işlemi sonucunda ÇKOİ konsantrasyonu yüksek oranda artış göstermiş ve ultrasonik yöntem ile aktivasyon her iki yöntem içinde başarılı olarak değerlendirilmiştir. Şekil 4a'da verilen ultrasonik yöntemle aktive edilen PMS uygulamasına ilişkin sonuçlar incelendiğinde, 2 mM dozundaki PMS'nin en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olduğu görülmüştür. Tukey testleri de ultrasonik yöntemle aktive edilen PMS oksidasyonu için 2 mM dozunun en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olduğunu göstermiş, diğer tüm dozlar ile arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0,05$). Aktivasyon işleminin uygulanmadığı denemede 2 mM PMS dozu çamurdaki ÇKOİ değerini 691 mg/L seviyesine çıkartırken, aynı doz 30 dakikalık ultrasonik yöntem koşulları altında ÇKOİ değerini 2672 mg/l seviyesine ulaştırmıştır. Gerçekleştirilen ultrasonik aktivasyon sonucu açığa çıkan kavitasyon baloncuklarının yol açtığı yüksek sıcaklık ve basınç şartları, O-O bağlarının homoliziyle sülfat radikallerinin ultrasonik oluşumunu sağlamakta ve PMS'nin etkinliğini belirgin şekilde arttırmaktadır (Matzek ve Carter, 2016; Wang ve Wang, 2018).

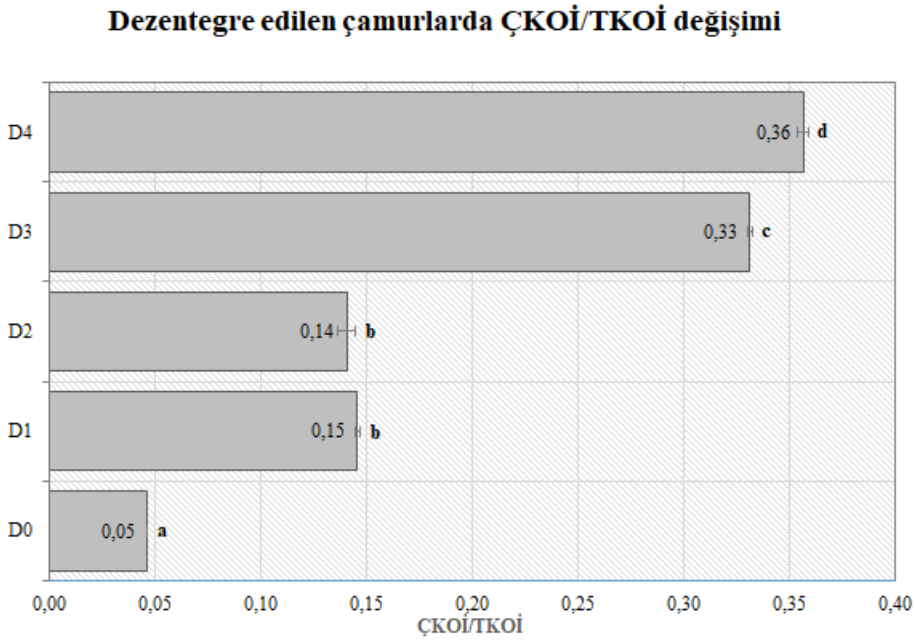


Şekil 4:
Ultrasonik yöntem + PMS (a) ve Ultrasonik yöntem + HP (b) ile dezentegre edilen çamurlarda ÇKOİ konsantrasyonlarının kimyasal dozuna bağlı değişimleri

HP'nin 30 dk boyunca ultrasonik yöntem ile birlikte uygulandığı çalışmada ise (Şekil 3b), kimyasalın 44 mM dozu ile en yüksek ÇKOİ konsantrasyonuna sebep olduğu bulunmuştur. Tukey testleri de ultrasonik yöntemle aktive edilen HP oksidasyonu için 44 mM dozunun en yüksek ÇKOİ değerine sebep olduğunu göstermiş, diğer tüm dozlar ile arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p<0,05$). Aktivasyon olmayan şartlarda 44 mM HP dozu ÇKOİ konsantrasyonunu 1024 mg/l'ye çıkartırken, aynı doz 30 dakikalık ultrasonik yöntem koşulları altında çamurun ÇKOİ değerini 2877 mg/l seviyesine yükseltmiştir. Yapılan çalışmalar, hidrojen peroksitin çok çeşitli inorganik ve organik kirleticilerin arıtılması için kullanılabildiğini, ancak tek başına HP ile muamelenin bazı dirençli kirletici maddelerin yüksek konsantrasyonlarının arıtılması için uygun olmayabileceğini göstermektedir (Neyens ve diğ., 2003). HP'nin ultrasonikasyon, mikrodalga, ozonlama gibi diğer ön işlem yöntemleriyle birleştirilmesinin hidroksil radikalleri şeklinde güçlü oksidan oluşumuna yol açtığı bilinmektedir (Eskicioğlu ve diğ., 2008). Hidroksil radikalleri, HP'nin kendisinden daha güçlü oksidanlar olduğu için (Shen ve Anastasio, 2012), ultrasonik olarak aktive edilmiş HP uygulaması ile muhtemelen daha dirençli organik bileşiklerin de parçalanması sağlanmış ve çamurda daha yüksek ÇKOİ değerleri elde edilmiştir. Ultrasonik yöntemin etkinliğinin değerlendirildiği benzer bir çalışmada, çamurun arıtılması ve hacminin azaltılması için ultrasonik yöntem, hidrojen peroksit-demir (II) oksidasyonu ve ultrasonik yöntemle birleştirilmiş hidrojen peroksit-demir (II) oksidasyonu yöntemleri incelenmiştir (Rahmani ve diğ., 2019). Çalışma sonucunda sadece ultrasonik yöntemin %10, hidrojen peroksit-demir (II) ile oksidasyonunun %33 ve ultrasonik yöntem ile aktif hale getirilmiş hidrojen peroksit-demir (II) oksidasyonunun %77 KOİ giderim verimi sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Kimyasalların ultrasonik dalgalarla aktive edilmesiyle, çamur floklarının parçalanmasını sağlayan daha fazla hidroksil radikalinin üretildiği ve böylece prosesin güçlü bir performans gösterdiği bildirilmiştir. Diğer bir çalışmada ultrasonik yöntem, demir sülfat-hidrojen peroksit oksidasyonu ve ultrasonik yöntem ile birleştirilmiş demir sülfat-hidrojen peroksit oksidasyonu yöntemleri çamur dezentegrasyon verimliliği açısından değerlendirilmiştir. Ultrasonik yöntem ile birleştirilmiş demir sülfat-hidrojen peroksit oksidasyonu ile çamurdaki ÇKOİ konsantrasyonunun sadece ultrasonik yöntemde belirlenen değerlere kıyasla 2,1 kat ve sadece kimyasalların uygulandığı yöntemde belirlenen değerlere kıyasla 1,4 kat artmış olduğu tespit edilmiştir(Gong ve diğ., 2015).

Çalışmada dört dezentegrasyon yöntemi kapsamında ulaşılan en yüksek ÇKOİ değerlerinin TKOİ değerlerine oranı Şekil 5'te karşılaştırılmıştır. Çalışmada kullanılan atık aktif çamur için ÇKOİ/TKOİ oranı yaklaşık 0,05 iken, PMS'nin 12 mM dozunda kullanıldığı dezentegrasyon yönteminde, bu oran 0,15 olarak hesap edilmiştir. 88 mM dozunda HP'nin kullanıldığı dezentegrasyon yönteminde ise ÇKOİ/TKOİ oranı 0,14 olarak hesaplanmıştır. Yürütülen denemeler PMS ve HP ile gerçekleştirilen dezentegrasyon sonucunda çamurda ulaşılan maksimum ÇKOİ değerlerinin benzer olduğunu göstermiştir. Bu iki oran arasındaki fark

istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur (p<0,05). Diğer yandan ultrasonik olarak aktive edilmiş PMS'nin 2 mM dozuyla ilave edilmesiyle çamur belirgin şekilde dezentegre olmuş ve ÇKOİ/TKOİ değeri 0,33'e çıkmıştır. Ultrasonik yöntemle aktive edilmiş HP'nin 44 mM dozunda ilavesi ise çamurdaki ÇKOİ/TKOİ değerini 0,36'ya çıkartmıştır. Ultrasonik yöntemle aktivasyonun, gerek PMS gerekse HP ile gerçekleştirilen çamur dezentegrasyon verimliliğini belirgin şekilde arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Denenen yöntemler içinde en yüksek çamur dezentegrasyon verimliliğini sağlayan yöntemin ultrasonik yöntemle aktive edilmiş HP'nin 44mM dozunda uygulandığı yöntem olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5:
Dezentegre edilen çamurlarda ÇKOİ/TKOİ değerlerinin değişimi (D0:dezentegrasyon yok, D1:PMS ilavesi-12mM, D2:HP ilavesi-88mM, D3:Ultrasonik+PMS-2mM, D4: Ultrasonik+HP-44mM) (Şekil üzerindeki küçük harfler Tukey çoklu karşılaştırma testine göre ortalamalar arası farklılıkları göstermektedir)

4. SONUÇ

Çalışma kapsamında yapılan deneme sonuçları, artan dozlarda HP ve PMS ilavesinin atık aktif çamurdaki ÇKOİ değerlerini arttırdığını göstermiştir. Ancak ulaşılan ÇKOİ/TKOİ değerleri (0,14-0,15) dikkate alındığında bu kimyasalların tek başına kullanılmasının çamur dezentegrasyon verimliliği açısından yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Ultrasonik yöntemle aktivasyon gerek PMS gerekse HP ile gerçekleştirilen çamur dezentegrasyon verimliliğini belirgin şekilde arttırmış, ÇKOİ/TKOİ değerleri daha az kimyasal kullanımıyla 0,33-0,36 seviyelerine çıkmıştır. Çalışma kapsamında denenen yöntemler içinde en yüksek çamur dezentegrasyon verimliliği, ultrasonik olarak (40kHz, 30 dak.) aktive edilmiş HP'nin 44mM dozunda uygulandığı yöntem ile elde edilmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Bu çalışmanın yazarları olarak, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylarız.

YAZAR KATKISI

Fatma Olcay TOPAÇ, çalışmanın kavramsal ve tasarım süreçlerinin belirlenmesi ve yönetimi, makale taslağının oluşturulması, fikirsel içeriğin eleştirel incelemesi ile son onay ve tam sorumluluk, Anıl ELELE, çalışmanın kavramsal ve tasarım süreçlerinin belirlenmesi, veri toplama, veri analizi ve yorumlama, makale taslağının oluşturulması, fikirsel içeriğin eleştirel incelemesi ile son onay ve tam sorumluluk kısımlarına katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

1. APHA, AWWA, WEF, (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., American Public Health Association, Baltimore.

2. Barrios, J. A. ve diğ. (2021) Efficiency of Integrated Electrooxidation and Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge, *Biotechnology for Biofuels*, 14:81. https://doi.org/10.1186/s13068-021-01929-7

3. Bougrier, C., Albasi, C., Delgenès, J. P., ve Carrère, H. (2006) Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45, 711-718. https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.02.005

4. Çırakoğlu, C., Dindar, E., ve Topaç, F. O. (2017) Atık Aktif Çamur Dezentegrasyonu: Mekanik, Termal ve Kimyasal Yöntemler, *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 22, 1, 29-38. https://doi.org/10.17482/uumfd.305184

5. Erkan, H. S. (2019) Waste activated sludge disintegration by hydroxyl and sulfate radical-based oxidation: A comparative study, *Environmental Science: Water Research and Technology*, 5, 2027-2040. https://doi.org/10.1039/c9ew00663j

6. Eskicioglu, C., Prorot, A., Marin, J., Droste, R.L., ve Kennedy, K.J. (2008) Synergetic Pretreatment of Sewage Sludge by Microwave Irradiation in Presence of H_2O_2 for Enhanced Anaerobic Digestion, *Water Research*, 42(18), 4674-4682. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.010

7. Gao, Yu, Yong Liu, ve Tao Han. (2019) Pretreatment of Waste Activated Sludge Based on Pulsed Electric Eield and Corona Discharge Techniques, In *The Activated Sludge Process: Methods and Recent Developments*, ed. Benjamin Lefèbvre. Nova Science Publishers, Inc., 1–62. ISBN: 978-1-53615-202-9

8. Gong, C., Jiang, J., Li, D., ve Tian, S. (2015) Ultrasonic application to boost hydroxyl radical formation during Fenton oxidation and release organic matter from sludge, *Scientific Reports*, 5, 11419. https://doi.org/10.1038/srep11419

9. Kim, M. S., Lee, K. M., Kim, H. E., Lee, H. J., Lee, C., ve Lee, C. (2016) Disintegration of Waste Activated Sludge by Thermally-Activated Persulfates for Enhanced Dewaterability, *Environmental Science and Technology*, 50, 7106-7115. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00019

10. Kim, T. H., Lee, S. R., Nam, Y. K., Yang, J., Park, C., ve Lee, M. (2009) Disintegration of excess activated sludge by hydrogen peroxide oxidation, *Desalination*, 246, 275-284. https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.023

11. Lee, K. M., Kim, M. S., ve Lee, C. (2016) Oxidative treatment of waste activated sludge by different activated persulfate systems for enhancing sludge dewaterability, *Sustainable Environment Research*, 26(4), 177-183. https://doi.org/10.1016/j.serj.2015.10.005

12. Liang, Zhiwei ve diğ. (2021) Sludge Digestibility and Functionally Active Microorganisms

in Methanogenic Sludge Digesters Revealed by E. Coli-Fed Digestion and Microbial Source Tracking, *Environmental Research,* 193: 110539. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110539

13. Liu, C., Wu, B., ve Chen, X. (2018) Sulfate radical-based oxidation for sludge treatment: A review, *In Chemical Engineering Journal*, 335, 865-875. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.162

14. Matzek, L. W., ve Carter, K. E. (2016) Activated persulfate for organic chemical degradation: a review, *Chemosphere* 151, 178–188. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055

15. Neyens, E., ve Baeyens, J. (2003) A Review of Classic Fenton`s Peroxidation as an Advances Oxidation Technique, *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3), 33-50. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0

16. Niu, T., Zhou, Z., Ren, W., Jiang, L. M., Li, B., Wei, H., Li, J., ve Wang, L. (2016) Effects of potassium peroxymonosulfate on disintegration of waste sludge and properties of extracellular polymeric substances, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 106, 170-177. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.10.021

17. Olabi, A., ve Yıldız, S. (2021) Sludge Disintegration Using UV Assisted Sono-Fenton Process, *Environmental Science and Pollution Research*. https://doi.org/10.1007/s11356-021-14505-1

18. Öztürk, İ. (1999) *Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları*, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.

19. Prorot, A., Julien, L., Christophe, D., ve Patrick, L. (2011) Sludge disintegration during heat treatment at low temperature: A better understanding of involved mechanisms with a multiparametric approach, *Biochemical Engineering Journal*, 54(3), 178-184. https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.02.016

20. Rahmani, A. R., Mousavi-Tashar, A., Masoumi, Z., ve Azarian, G. (2019) Integrated advanced oxidation process, sono-Fenton treatment, for mineralization and volume reduction of activated sludge, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 168, 120-126, https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.069

21. Rastogi, A., Al-Abed, S. R., ve Dionysiou, D. D. (2009) Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(3), 171-179. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.010

22. Ren, W., Zhou, Z., Zhu, Y., Jiang, L. M., Wei, H., Niu, T., Fu, P., ve Qiu, Z. (2015) Effect of sulfate radical oxidation on disintegration of waste activated sludge, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 104, 384-390. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.07.008

23. Shen, H. ve Anastasio C. (2012) A comparison of hydroxyl radical and hydrogen peroxide generation in ambient particle extracts and laboratory metal solutions, *Atmospheric Environment*, 46, 665- 668. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.006

24. Skórkowski, L., Zielewicz, E., Kawczyński, A., ve Gil, B. (2018) Assessment of excess sludge ultrasonic, mechanical and hybrid pretreatment in relation to the energy parameters, *Water (Switzerland)*, 10(5), 551. https://doi.org/10.3390/w10050551

25. Ushani, U., ve diğ. (2020) Sulfate Radicals-Based Advanced Oxidation Technology in Various Environmental Remediation: A State-of-The–art Review, *Chemical Engineering*

Journal, 402:126232. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126232

26. Wacławek, S., Grübel, K., ve Černík, M. (2016) The impact of peroxydisulphate and peroxymonosulphate on disintegration and settleability of activated sludge, *Environmental Technology (United Kingdom)*, 37(10), 1296-1304. https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1112434

27. Wang, J., ve Wang, S. (2018) Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chemical Engineering Journal*, 334, 1502–1517. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059

28. Wolski, P. (2020) Sonification Energy in the Process of Ultrasonic Disintegration, *Journal of Ecological Engineering*, 21(3): 36–40. https://doi.org/10.12911/22998993/118301

29. Yang, S. S., Guo, W. Q., Meng, Z. H., Zhou, X. J., Feng, X. C., Zheng, H. S., Liu, B., Ren, N. Q., ve Cui, Y. S. (2013) Characterizing the fluorescent products of waste activated sludge in dissolved organic matter following ultrasound assisted ozone pretreatments, *Bioresource Technology*, 131, 560-563. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.024

30. Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X., ve Niu, R. (2010) Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide, *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 552-8. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.039

31. Ye, F., Ji, H., ve Ye, Y. (2012). Effect of potassium ferrate on disintegration of waste activated sludge (WAS), *Journal of Hazardous Materials*, 219-220, 164-8. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.070