



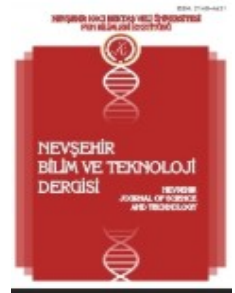
Neveşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: 10.17100/nevbiltek.867334

Geliş Tarihi:24-01-2021

Kabul Tarihi:15-02-2021



Atık Aktif Çamurun Nano-Fenton Prosesi ile Parçalanması^A

Serkan ŞAHİNKAYA^{1*}, Damla KESEK²

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Neveşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Merkez, Neveşehir, 50300, Türkiye
ORCID: 0000-0002-0176-4198

²Çevre Mühendisliği Bölümü, Neveşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Merkez, Neveşehir, 50300, Türkiye
ORCID: 0000-0003-2944-2251

Öz

Bu çalışmada, modifiye Fenton prosesi ile atık aktif çamurun parçalanması incelenmiştir. Fenton prosesinde demir kaynağı olarak nano boyuttaki demir (II, III) oksit kullanılmıştır. Çalışma kapsamında, pH, katalist demir ve H₂O₂ konsantrasyonlarının optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu değişkenlerin çamurun çözünmüş fazındaki kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve protein konsantrasyonları etkisi üzerinde durulmuştur. Ayrıca, Fenton prosesinin temel işletme parametrelerinin çamurun bulanıklığına ve su verme özelliğine etkisi de incelenmiştir. Atık aktif çamurun parçalanması için optimum pH 3 olarak belirlenirken, optimum demir ve H₂O₂ dozları ise sırasıyla 8 ve 80 g/kg TS olarak bulunmuştur. Öte yandan, optimum şartlarda yapılan kinetik çalışmada ise, çamurun parçalanması neticesinde gerçekleşen çözünmüş KOİ artışının sıfırıncı derece kinetik modeline ve protein konsantrasyonundaki artışın ise birinci derece kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, atık aktif çamurun parçalanması için Fenton prosesinde alternatif bir katalizör olarak demir (2, 3) oksidin kullanılabilir olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Atık aktif çamur; çamur parçalaması; demir (II, III) oksit; Fenton prosesi.

Disintegration of Waste Activated Sludge via Nano-Fenton Process

Abstract

In this study, the disintegration of waste activated sludge by modified Fenton process was investigated. In the Fenton process, nano-sized iron (2, 3) oxide was used as the catalyst iron source. Within the scope of the study, optimizations of pH, iron and H₂O₂ concentrations were carried out. The effects of these variables on chemical oxygen demand (COD) and protein concentrations in the dissolved phase of the sludge are emphasized. In addition, the effects of the main operating parameters of the Fenton process on the turbidity and dewatering ability of the sludge were also investigated. While the optimum pH for the disintegration of waste activated sludge was determined as 3, the optimum iron and H₂O₂ doses were found to be 8 and 80 g/kg TS, respectively. On the other hand, in the kinetic study conducted under the optimized conditions, it was determined that the dissolved COD increase as a result of the sludge disintegration, fit the zeroth order kinetic model and the increase in the protein concentration to the first order kinetic model. As a result, it has been observed that iron (II, III) oxide can be used as an alternative catalyst in the Fenton process for the disintegration of waste activated sludge.

Keywords: Waste activated sludge; sludge disintegration; iron (II, III) oxide; Fenton process.

1. Giriş

Aktif çamur prosesi, kentsel atıksuların arıtımında en yaygın kullanılan biyolojik arıtma prosesidir. Aktif çamur prosesi ile atıksuların arıtımı, aerobik şartlarda askıda halde bulunan karışık bir mikroorganizma kültürü tarafından atıksudaki organik maddelerin tüketilmesine dayanmaktadır. Ancak mikroorganizmaların organik maddeleri enerji kaynağı olarak kullandıkları bu solunum faaliyeti neticesinde kaçınılmaz olarak fazla biyokütle de üretilmektedir. Prosesin aerobik şartlarda yüksek verimle işletilebilmesi için sistemdeki fazla biyokütlenin atılması gerekmektedir. Bu

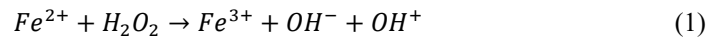
* Sorumlu Yazar: serkansahinkaya@nevsehir.edu.tr

^ABu makale yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

fazla çamur da, “atık aktif çamur” olarak adlandırılmaktadır. Atık aktif çamurun arıtımı ve bertarafı, atıksu arıtma tesislerinin ilk yatırım maliyetinin %30’unu ve işletme masraflarının ise %40’ını oluşturmaktadır [1].

Atık aktif çamurun yüksek organik madde içeriği ile kolayca bozunma ve kokuşma eğilimindedir. Yüksek organik madde içeriğine sahip bu atık çamurun çevreye arıtılmadan deşarj edilmesi ise, geri dönülmez çevresel tahribatlara neden olmaktadır. Bu nedenle atık çamurun arıtılması çok önemlidir ve bu maksatla, atıksu arıtma tesislerinde başlıca iki metot kullanılmaktadır: Küçük atıksu arıtma tesislerinde aerobik çamur çürütücüler kullanılırken, büyük atıksu arıtma tesislerinde atık çamur miktarının fazla olması ve metan üretimi ile prosesin ciddi miktarda metan gazı üretebilmesinden dolayı anaerobik çamur çürütücüler kullanılmaktadır. Ancak her iki proseste de atık aktif çamurun çürütülmesi için ilk aşama olan çamurun hidrolizi, hız sınırlayan aşamadır. Ayrıca uzun hidroliz aşaması çürütücülerdeki hidrolik alıkonma süresinin daha uzun olmasına neden olarak, daha büyük çürütücüler gerektirerek hem ilk yatırım hem de işletme maliyetini arttırmaktadır. Çürütücülerdeki hidroliz aşamasını kısaltmak için, çamur floklarını dağıtarak ve biyokütle hücrelerini parçalayarak katı fazdan sıvı faza organik madde geçişini sağlayan çeşitli fiziksel ve kimyasal çamur parçalama metotları kullanılmaktadır [2]. Bu metotlardan bazıları ultrasonikasyon, mikrodalga ışınlama, termal ön işlem, alkalizasyon, asidifikasyon ve Fenton prosesidir.

Fenton prosesi, asidik şartlarda katalizör olarak kullanılan ferro demir (Fe^{2+}) ile hidrojen peroksitin (H_2O_2) reaksiyonu sonucunda oksitleyici hidroksil serbest radikalinin (OH^\bullet) üretilmesine dayanmaktadır (Eşitlik 1) [3]. Ferro demiri kullanan bu proses, konvansiyonel Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Ürettiği hidroksil radikali, seçici olmayan ve bilinen en güçlü ikinci oksitleyici ajandır. Yüksek verimde hidroksil üretimine dayanan bir ileri oksidasyon metodu olan Fenton prosesinin en önemli avantajları, ucuz, uygulaması basit ve kalifiye eleman gerektirmemesidir. Fenton prosesinin atıksulardan toksik ve biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük olan maddelerin giderimi üzerine literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. Ancak literatürde Fenton prosesi ile atık aktif çamurun parçalanması üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır ve bu çalışmaların çoğunluğu ferro demirin demir kaynağı olarak kullanıldığı, konvansiyonel Fenton prosesi üzerinedir. Örneğin, Şahinkaya ve arkadaşları [4] tarafından yapılan çalışmada atık aktif çamurun parçalanması için ferro demir kullanan konvansiyonel Fenton prosesi ile sıfır değerlikli demir (Fe^0) kullanan modifiye Fenton proseslerinin çamur parçalama verimleri kıyaslanmıştır. Her iki metodun da atık çamuru verimli bir şekilde parçalayabildiği ve anaerobik çamur çürütme sırasında metan üretimini arttırdığı belirlenmiştir. Yıldız ve Cömert [5] tarafından yapılan çalışmada da konvansiyonel ve modifiye Fenton proseslerinin çamurun parçalanmasına etkileri araştırılmıştır. Her iki çalışmada da modifiye Fenton prosesinin çamur parçalama veriminin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada ise Erden ve Filibeli [6], Fenton prosesinin çamurun çözünürlüğünü arttırdığını ortaya koymuşlardır. Ancak, literatürde nano boyutta demir (2, 3) oksidi demir kaynağı olarak kullanan modifiye Fenton prosesi ile atık aktif çamurun parçalanması üzerine bir çalışmaya rastlanmamıştır. Öte yandan, Sahinkaya ve Adanur [7] tarafından nano boyutta demir (2, 3) oksidin katalist olarak kullanıldığı Fenton prosesi ile gri suların arıtımı üzerine yapılmış olan çalışmada, bu katalizörün Eşitlik (1) ve (2)’de gösterilen reaksiyon eşitliklerine uygun olarak, Fenton prosesinde başarı ile kullanılabileceğini belirlenmiştir.



Bu çalışmada, atık aktif çamurun modifiye Fenton prosesi ile kimyasal olarak parçalanması araştırılmıştır. Çamurun parçalanması, çamurun çözünmüş fazındaki kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve protein konsantrasyonlarına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca çamurun bulanıklığı da ölçülmüştür. Çamurun su verme özelliği de kapiler emme süresi (KES) parametresi ile değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında, Fenton prosesinde demir kaynağı olarak nano boyutta demir (2, 3) oksit kullanılmıştır. Literatürde çamur parçalama amacıyla Fenton prosesinde nano boyutta demir (2,

3) oksit kullanılan başka bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmada nano boyutta demir (2, 3) oksit kullanılması, bu çalışmanın literatürdeki çalışmadan farklı ve özgün yönünü oluşturmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Atık aktif çamur

Çalışmada kullanılan atık aktif çamur, Nevşehir Kentsel Atıksu Arıtma Tesisindeki son çökeltim havuzunun havalandırma havuzuna çamur geri çevrim hattından alınmıştır. Alınan çamur numunesi saf su kullanılarak %1 katı madde içeriğine ayarlandıktan sonra deneylerde kullanılmıştır. Bu çamur 1 hafta süre ile buzdolabında karanlıkta +4 °C’de saklanmış ve tüm deneyler bu süre içinde tamamlanmıştır. %1 katı madde içeriğine sahip olan ve deneylerde kullanılan atık aktif çamurun karakterizasyonu da Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. Atık aktif çamurun karakterizasyonu.

Parametre	Değer
pH	7,22
Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (tKOİ), mg/L	8950
Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (çKOİ), mg/L	40
Toplam Katı Madde (TKM), mg/L	9800
Uçucu Katı Madde (UKM), mg/L	7050
Askıda Katı Madde (AKM), mg/L	8075
Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM), mg/L	5990
Çözünmüş Protein, mg/L	20
Bulanıklık, NTU	12,4
Kapiler Emme Süresi (KES), s	8,2

2.2. Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, analitik saflıktadır. Nano boyutta demir (2, 3) oksit (Fe(II, III)O) 50 – 100 nm tanecik boyutu aralığındadır ve Sigma (Almanya)’dan satın alınmıştır. Diğer kimyasallar ise Merck firmasından alınmıştır. Çalışmanın gerçekleştirilmesinde saf su kullanılmıştır.

2.3. Nano-Fenton prosesinin uygulanması

Çalışma kapsamında Fenton prosesinde verime etki eden proses parametrelerinin optimize edilebilmesi için deneyler farklı pH değerlerinde, değişken katalist demir ve hidrojen peroksit (H₂O₂) konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Nano-Fenton prosesinde, katalist demir olarak nano boyuttaki demir (2, 3) oksit kullanılmıştır. Deneyler ise MTops marka altılı jar testi cihazında 250 mL hacminde çamur kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon sürecine dayalı çamur parçalama deneyleri oda sıcaklığında yürütülmüştür. Çamur pH’ını ayarlamak için 1 ve 6 N derişimindeki NaOH ve H₂SO₄ çözeltileri kullanılmıştır.

Fenton prosesinin uygulanmasında ilk aşamada çamur pH’ı istenen başlangıç değerine ayarlanmıştır. Sonra sırasıyla, istenen konsantrasyonu sağlayacak kadar nano boyuttaki demir (2, 3) oksit ve hemen sonrasında hidrojen peroksit ilavesi yapılmıştır. Hidrojen peroksitin ilave edilmesi ile Fenton oksidasyon sürecinin başladığı kabul edilmiştir ve oksidasyon süreci çamur 90 rpm devirde karıştırılarak 1 saat sürmüştür. Bu sürenin sonuçta, çamur pH’ı yaklaşık 7,5 değerine ayarlanmıştır. Nötralizasyondan sonra çamur karıştırma durdurulmuş ve 30 dakika süre ile durgun şartlarda bekletilmiştir. Sonra çamur numuneleri üstteki duru fazdan pipetle, içinde mangan (IV) oksit (MnO₂) bulunan beherlere alınmıştır. MnO₂ oksidasyon sürecinin sonunda reaksiyon karışımının içinde tepkimeye girmeden kalabilen kalıntı H₂O₂’nin bozundurulması için kullanılmıştır [8]. MnO₂, katalizör olarak H₂O₂ ile reaksiyona girmekte ve H₂O₂’yi suya ve oksijene parçalamaktadır [8]. MnO₂ ile 10 dakika temas ettirilen çamur numunesi 15 dakika santrifüjlenmiş ve sonra

0,45 µm gözenek çapına sahip Sartorius marka (Almanya) membran filtre kâğıdından süzölmüştür. Elde edilen süzöntü, çözünmüş KOİ ve protein parametrelerinin analizinde kullanılmıştır.

2.4. Analizler

pH ölçümleri, Hach Lange (Almanya) marka multi parametre ölçer ile gerçekleştirilmiştir. Tablo 1’de sunulan çamurun karakterizasyonunun belirlenmesi için yapılmış olan tKOİ, TKM, UKM, AKM ve UAKM ölçümleri, çamuru doğrudan kullanarak Standart Metotlara göre yapılmıştır [9]. çKOİ ise alınan numunenin membran filtre kâğıdında süzölmesinden sonra, Hach Lange (Almanya) marka spektrofotometre kullanarak kolorimetrik metotla ölçölmüştür [9]. Çözünmüş protein ise, elde edilen bu süzöntü kullanılarak Modifiye Lowry metoduna dayalı olarak Pierce Marka deney kitleri ile Thermo marka UV – VIS spektrofotometrede ölçölmüştür. Protein analizlerinde protein standardı olarak bovin serum albümin kullanılmıştır. Bulanıklık ölçümleri, Velp marka türbidimetre ile yapılmıştır. Çamurun su verme özelliğinin göstergesi olan kapiler emme süresi (KES) ölçümleri ise, Ofite marka KES metre (ABD) ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında, Fenton oksidasyon prosesi ile atık aktif çamurun parçalanma veriminin değerlendirilmesinde, çamurun parçalanma derecesi (PD) parametresi esas alınmıştır. PD parametresi, çözünmüş fazdaki KOİ artışının, çözünmüş KOİ’de gerçekleşebilecek maksimum artışa oranı olarak, Eşitlik 3’te gösterildiği gibi hesaplanmıştır [10].

$$PD = \left[\frac{(çKOİ - çKOİ_0)}{(tKOİ - çKOİ_0)} \right] \cdot 100 \quad (3)$$

Bu formölde, PD, çamurun parçalanma derecesini % olarak göstermektedir. çKOİ, Fenton prosesi ile parçalanmış çamurun çKOİ konsantrasyonunu (mg/L); çKOİ₀, ham (parçalanmamış) çamurun çKOİ konsantrasyonunu (mg/L) ve tKOİ ise ham (parçalanmamış) çamurun tKOİ konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

3. Bulgular

Bu çalışmada Fenton prosesi, atık aktif çamur içinde bulunan flokların dağıtılması ve floklar içinde yer alan bakteri hücrelerinin parçalanması için kullanılmıştır. Çalışma kapsamında, Fenton prosesinin önemli işletme parametreleri olan reaksiyon karışımının başlangıç pH’ının ve reaksiyon karışımında katalist demir ile hidrojen peroksit konsantrasyonlarının optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Tüm bu optimizasyon çalışmaları, oda sıcaklığında, reaksiyon (oksidasyon) aşaması sürecinde 90 rpm karıştırma hızında ve 1 saatlik sürede yapılmıştır. Optimize edilmiş şartlarda da atık arıtma çamurunun parçalanma kinetiği incelenmiştir.

Çalışma kapsamında çamurun parçalama verimi temel olarak, çözünmüş fazdaki KOİ konsantrasyonu ve buna bağılı olarak hesaplanan, parçalama derecesi (PD) parametresi üzerinden değerlendirilmiştir. Ayrıca hem hücreler arası polimerik maddelerden hem de hücre içi polimerik maddelerden olan proteinin çözünmüş fazdaki konsantrasyonunun artışı, flokların dağıtılması ve bakteri hücrelerinin parçalanması ile ilişkili olarak değerlendirilmiştir [11]. Çamurun bulanıklık verisindeki artış ise, dağıtılan floklar ile parçalanan hücrelerden kaynaklı olarak tanecik boyutundaki küçölmenin bir göstergesidir [12]. Bu nedenle, bulanıklık verisi hem çözünmüş fazdaki KOİ ve protein verilerini hem de çamurun su verme özelliğinin önemli bir göstergesi olan KES verilerini desteklemek için değerlendirilmiştir.

3.1. Başlangıç pH’ının çamur parçalama üzerine etkisi

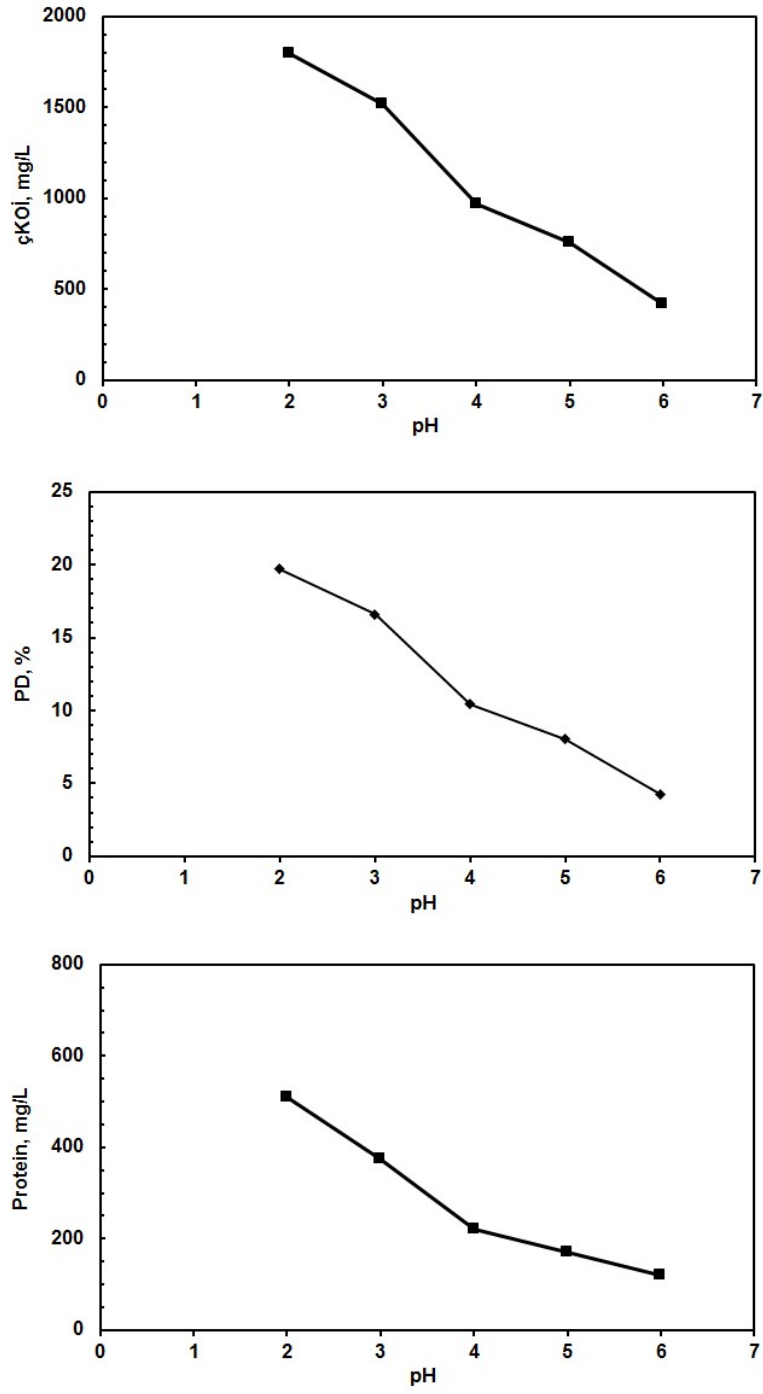
Bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton prosesinin, süreç verimine etki eden en önemli parametrelerden biri, reaksiyon ortamının pH’ıdır. Reaksiyon ortamının pH’ı, reaksiyona giren katalist demirin ortamdaki çözönlürlüğünü ve iyonik türünü belirlemektedir [4]. Ayrıca, hidrojen peroksit, kuvvetli asidik ortamda (Fenton sürecinde katalist demir ile

daha yavaş reaksiyona giren) $H_3O_2^+$ olarak stabilize olabilmektedir [13]. Bu nedenlerle, Fenton prosesinde üretilen oksitleyici OH^\bullet serbest radikal miktarı ve dolayısı ile oksidasyon verimi de doğrudan ortam pH'ı ile ilişkilidir. Başlangıç pH'ının çamur parçalama verimine etkileri, katalist demir dozu 8 g/kg TS ve H_2O_2 dozu ise 80 g/kg TS'de sabit tutularak denenmiştir. Reaksiyon ortamının başlangıç pH'ının etkileri, Şekil 1'de gösterilmiştir.

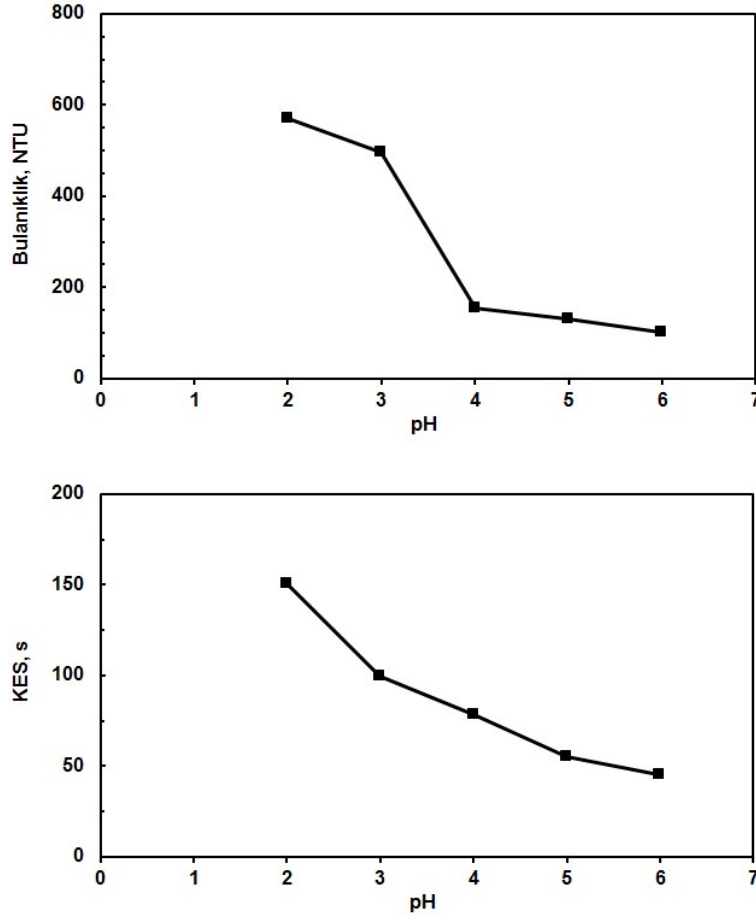
Şekil 1'den anlaşılacağı gibi, maksimum çamur parçalama verimi pH 2'de elde edilmiştir. pH 2'de çözülmüş fazdaki KOİ konsantrasyonu, 45 mg/L'den 1795 mg/L'ye yükselmiştir. Bu yüksek konsantrasyonla ilişkili olarak PD değeri de Eşitlik 2'ye uygun olarak, % 19,7 olarak hesaplanmıştır. Bu kuvvetli asidik şartta modifiye Fenton prosesi ile, çözülmüş protein konsantrasyonu da 20 mg/L'den 510 mg/L'ye yükselmiştir. Bulanıklık değeri de bu sonuçlara uygun olarak pH 2'de maksimum olmuştur. Nano demir tozlarının katalist demir kaynağı olarak kullanıldığı bu çalışmada pH optimizasyon çalışmasının gerçekleştirildiği en düşük pH değeri olan 2'de çamur parçalanmanın maksimum olmasının nedeni, hem kuvvetli asidik şartların biyokütlenin parçalanmasına maksimum düzeyde pozitif katkı yapması hem de kuvvetli asidik şartlarda katı (toz) halde reaksiyon çözeltilisine eklenen nano boyuttaki Fe(II, III) oksit'in maksimum çözünürlüğünün sağlanmasıdır [4]. Öte yandan sadece kuvvetli asidik pH'ın çamurun parçalanmasına olan etkisinin belirlenebilmesi için (katalist demir ve hidrojen peroksit ilavesi olmadan) yapılan deneyde ise, pH 2'de 1 saat bekletildikten sonra çamurun PD değeri %7,2 olarak belirlenmiştir. Böylece bu süreçte baskın olan parçalama mekanizmasının Fenton oksidasyon süreci olduğu tespit edilmiştir. Asidik şartlarda pH'ın etkisi üzerine benzer bir sonuç, Şahinkaya [14] tarafından yapılmış olan çalışmada da bulunmuştur.

Öte yandan nano boyutta toz halde bulunan Fe(II, III) oksidin içeriğinde bulunan demirin iki farklı türde bulunması nedeni ile katı halden sıvı faza çözüldüğünde hem ferro (Fe^{2+}) hem de ferrik (Fe^{3+}) demir olarak bulunmaktadır. Sıvı faza geçen ferro demir Eşitlik 1'e uygun olarak doğrudan reaksiyona girerken, ferrik demir ise önce Eşitlik 2'de gösterildiği gibi ferro demire dönüştürülmekte ve sonra Fenton oksidasyon reaksiyonları Eşitlik 1'e uygun olarak gerçekleşmektedir [7]. Şekil 1'de de gösterildiği gibi reaksiyon ortamının başlangıç pH'ının 2'den 3'e ayarlanması sonucunda, çamurun parçalanmasında hafif bir düşüş gerçekleşmiştir. pH 3'te çamur parçalama derecesi, % 16,6 olmuştur. Başlangıç pH'ının daha fazla yükseltilmesi ise, çamur parçalama veriminde dramatik bir düşüşe neden olmuştur. pH'ın 4, 5 ve 6'ya ayarlandığı şartlarda PD değerleri sırasıyla % 10,4, 8 ve 4,3 olarak hesaplanmıştır. Fenton reaktiflerinin konsantrasyonlarının sabit tutulduğu pH optimizasyon çalışmasında, pH yükseldikçe verimin düşmesinin nedeni, artan pH ile metalik demirin çözünürlüğünün azalmasıdır [4, 5]. Reaksiyon ortamında daha az çözülmüş demir olması ise, Eşitlik 1'e göre daha az OH^\bullet radikalinin üretilmesine neden olarak, prosesin oksidasyon verimi düşürmüştür. Sonuç olarak, maksimum çamur parçalama verimi pH 2'de elde edilmiş olsa bile, pH 3'te kayda değer bir azalma olmadığı için, optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın esas amacı, çoğunlukla bakteriyal biyokütleden oluşan atık aktif çamurun nano-modifiye Fenton prosesi ile parçalanarak çözünürlüğünün artırılması ve bu şekilde kendisinden sonra gelecek bir çamur çürütme prosesinin de veriminin artırılmasıdır. Ayrıca, bu prosesin, çamurun su verme özelliğine etkisi de araştırılmıştır ve Şekil 2'de başlangıç pH'ının çamurun su verme özelliğine etkisi gösterilmiştir. Bu şekilden de anlaşılacağı üzere, çamurun parçalanması arttıkça çamurun su verme özelliği kötüleşmiştir. Bunun başlıca nedeni, parçalanmış çamurdaki tanecik boyutunun küçülmesidir [15]. Bulanıklık verisindeki artış da çamur taneciklerindeki küçülmeyi işaret etmektedir. Diğer neden ise, protein gibi, dağılan çamur floklarının hücreler arası bağ maddelerinin ve parçalanmış bakteri hücrelerinin temel hücre içi yapıtaşlarının sıvı faza geçişi sonucu artan viskozitedir [15]. Böylece, çamurun çözünürlüğündeki gelişmeyle ters orantılı olarak, çamurun su verme özelliği kötüleşmiştir.



Şekil 1. pH'ın çamur parçalamaya etkisi.

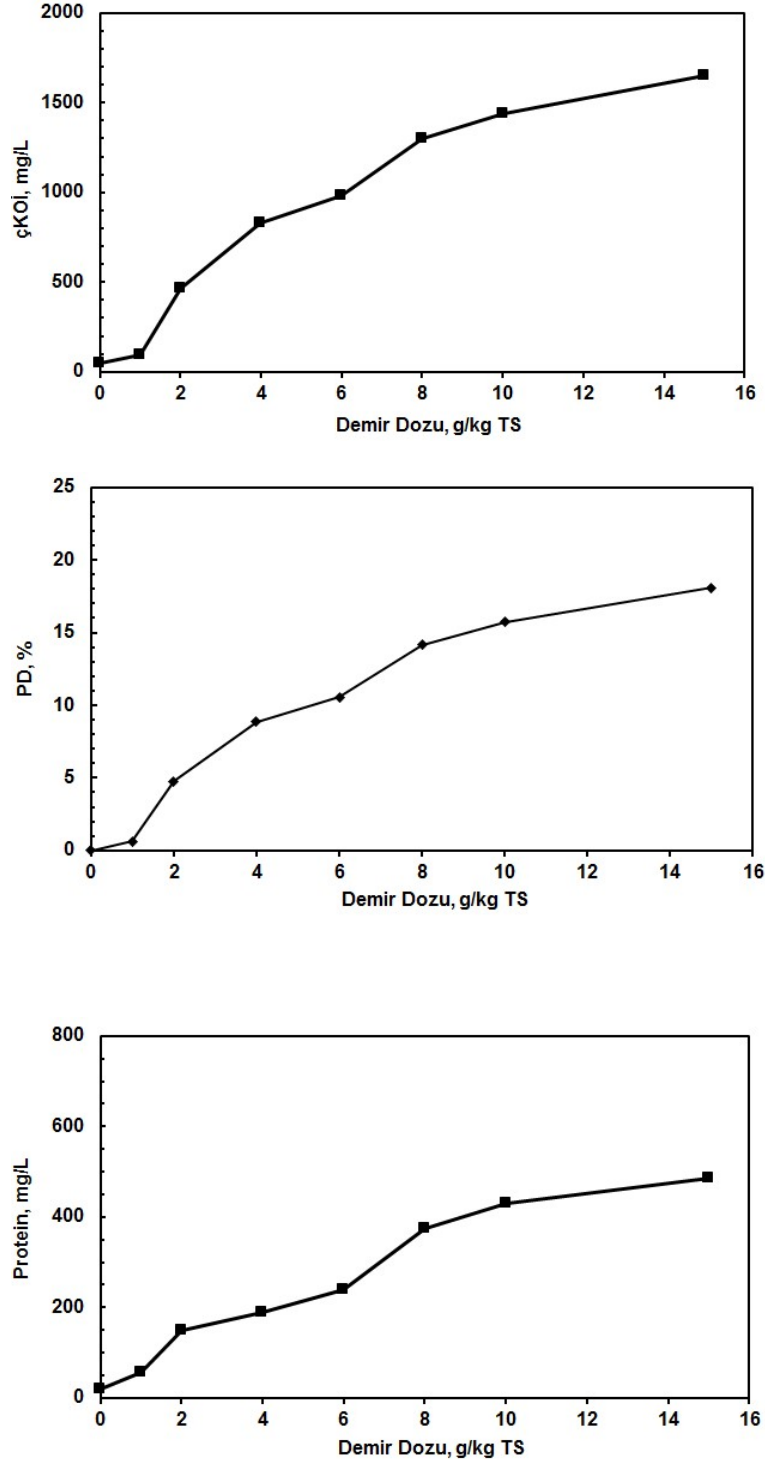


Şekil 2. pH'in çamurun fiziksel özelliklerine etkisi.

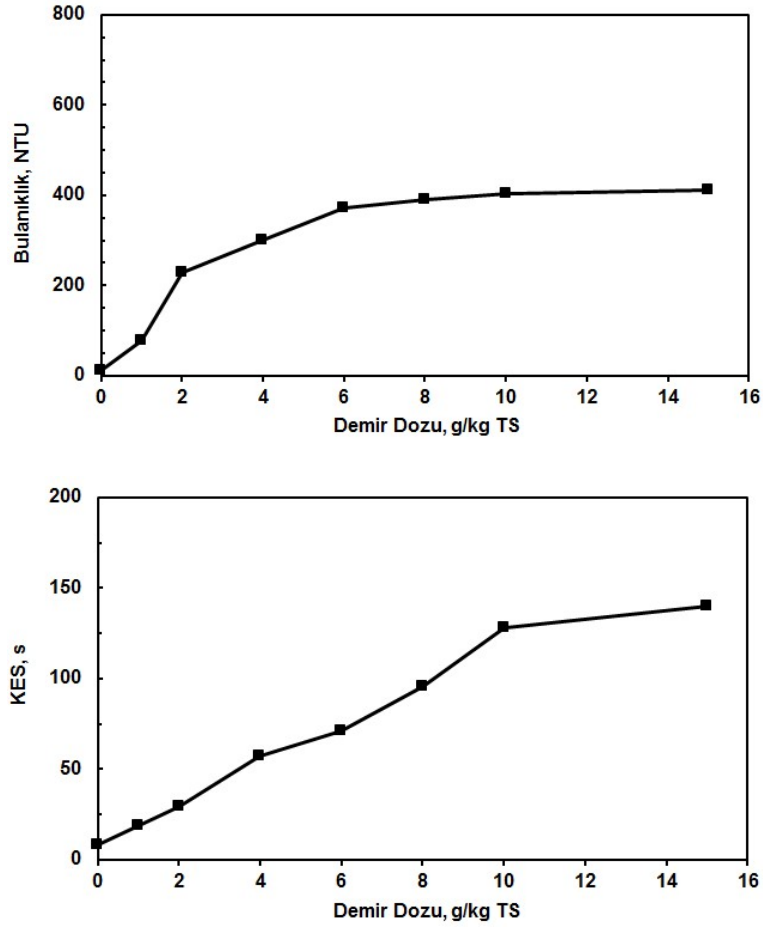
3.2. Demir konsantrasyonunun çamur parçalama üzerine etkisi

Fenton prosesinde kullanılan katalist demirin konsantrasyonunun optimizasyonu, bir diğer önemli parametredir. Çünkü demirin fazla miktarda kullanılması halinde, (1) fazla demir serbest $\text{OH}\cdot$ radikalleri ile reaksiyona girerek radikalleri süpürmektedir, (2) daha fazla kimyasal demir çamuru oluşturmaktadır ve de (3) sürecin işletme maliyeti artmaktadır [3, 7, 17]. Öte yandan, az kullanılması halinde de Eşitlik (1)'e uygun olarak daha az oksitleyici radikal üretilmekte ve sürecin oksidasyon verimi düşmektedir. Ayrıca kullanılan demir türü de Fenton oksidasyon prosesinin verimine etki etmektedir. Literatürde atıksuların arıtımında Fenton prosesinin denendiği çalışmalarda, farklı demir türlerinin denendiği çalışmalar mevcuttur. Çamur parçalama üzerine yapılmış çalışmalarda ise, demir türünün etkisinin incelendiği çalışmalar, katalist demirin ferro iyonu ve sıfır değerlikli halleri ile sınırlı kalmıştır [4-6, 16]. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında nano boyutta demir (II, III) oksidin kullanılması, literatüre farklı bir bakış açısı getirmektedir.

Demir dozunun optimizasyonu deneyleri, 1 – 15 g/kg TS aralığında yapılmıştır. Deneylerde, pH 3'te ve H_2O_2 dozu ise 100 g/kg TS değerinde sabit tutulmuştur. Deneysel sonuçlar, Şekil 3'te sunulmuştur. Bu grafiklerden de anlaşılacağı üzere, demir dozundaki artışa bağlı olarak çamurun parçalanması sürekli artmıştır. Bu artış, 8 g/kg TS dozuna kadar hızla gerçekleşmiştir. 8 g/kg TS dozunda elde edilen çözünmüş KOI ve protein konsantrasyonları, 1300 ve 375 mg/L olarak ölçülmüştür. Parçalama derecesi ise % 14,1 olmuştur. Ancak doz 10 ve 15 g/kg TS dozuna yükseltildiğinde ise, çamurun çözünürlüğünü, nispeten sınırlı seviyede artmıştır. Demir dozundaki aşırı artışa rağmen, radikal süpürme etkisi görülmemiştir. Bunun nedeni, reaksiyon ortamına metalik toz olarak dozlanan katalist demirin öncelikle çözünmesinden kaynaklanmıştır.



Şekil 3. Demir dozunun çamur parçalamaya etkisi.



Şekil 4. Demir dozunun çamurun fiziksel özelliklerine etkisi.

Şekil 4'te ise demir dozunun bulanıklık ve çamurun su verme özelliğine etkisi sunulmuştur. Çamurun bulanıklık değeri, 6 g/kg TS demir dozuna kadar artmıştır. Daha yüksek dozlarda ise artan demirin flokülasyon etkisi ile çamurun parçalanma derecesindeki artışa rağmen bu parçacıklar bir araya gelerek tanecik boyutu daha fazla küçülmemiş, bu nedenle de bulanıklık değeri sabit de kalmıştır [18, 19]. Öte yandan, KES değerleri ise, demir dozu arttıkça sürekli artmıştır. Bulanıklığın aksine, çamurun su verme değerinin kötüleşmesinin nedeni, Şekil 3'te gösterildiği gibi çamurun parçalanması neticesinde sıvı fazda protein vb organik maddelerin artan konsantrasyonudur [15, 20]. Çünkü protein gibi hücreler arası ve hücre içi polimerik maddeler çamurun viskozitesini arttırarak, çamurun su verme özelliğini kötüleştirmektedirler [15].

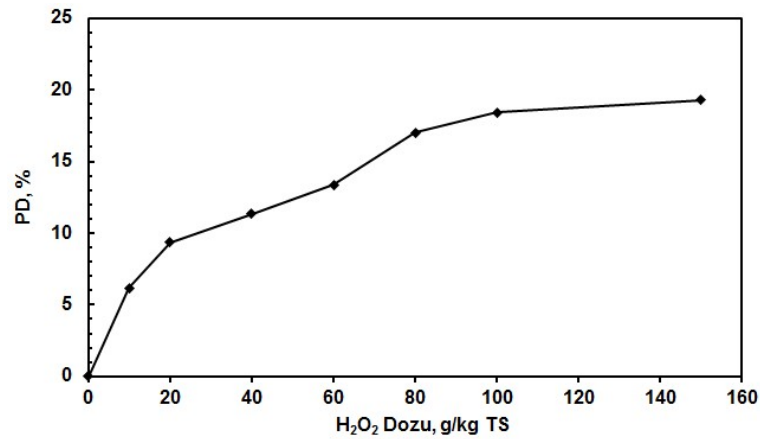
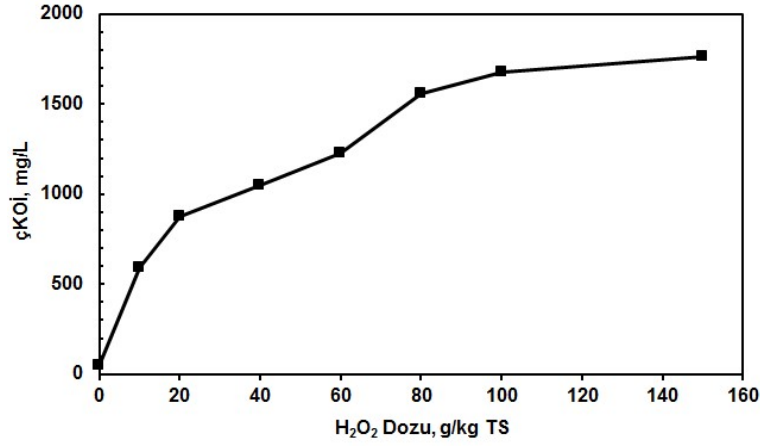
3.3. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun çamur parçalama üzerine etkisi

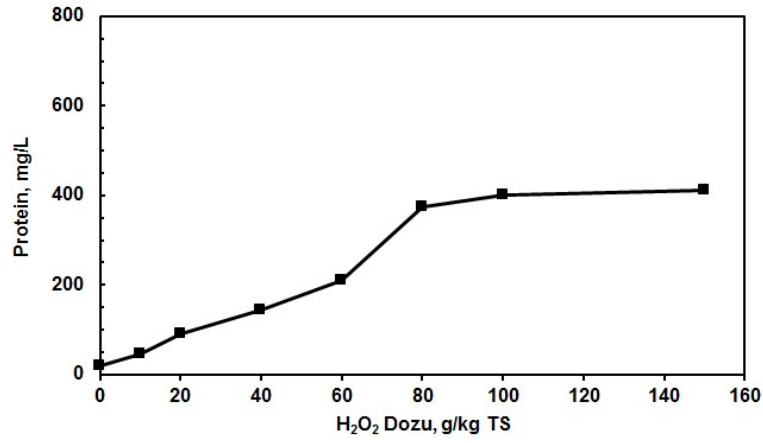
Hidrojen peroksit, Fenton prosesinde üretilen serbest hidroksil radikalının kaynağıdır. Ancak aşırı yüksek dozlarda uygulandığı zaman, hidrojen peroksit, üretilen serbest radikallerle reaksiyona girebildiği için süreç verimini düşürmektedir [8]. Ayrıca, sürecin işletme maliyetini de arttırmaktadır. Bu nedenle, hidrojen peroksit dozunun optimize edilmesi çok önemlidir. Bu çalışmada, hidrojen peroksit dozunun çamur parçalamaya etkisi, 10 – 150 g H₂O₂/kg TS aralığında incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, Şekil 5 ve 6'da sunulmuştur.

Şekil 5'te de görüleceği gibi, hidrojen peroksit dozundaki artış ile çamurun parçalanması da gelişmiştir. 100 g H₂O₂/kg TS dozuna kadar çamurun parçalanması hızla artarken, hidrojen peroksit dozunun 100 ve 150 g/kg TS dozlarına yükseltilmesi çamurun parçalanmasında kayda değer bir artışa neden olmamıştır. 80 g H₂O₂/kg TS ve daha düşük dozlarda, Eşitlik 1'e uygun olarak reaksiyon ortamında hidrojen peroksit dozundaki artış, daha fazla OH• üretilmesine

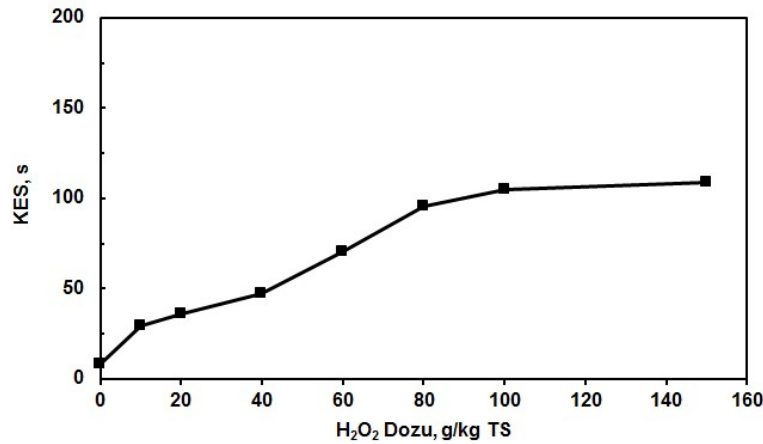
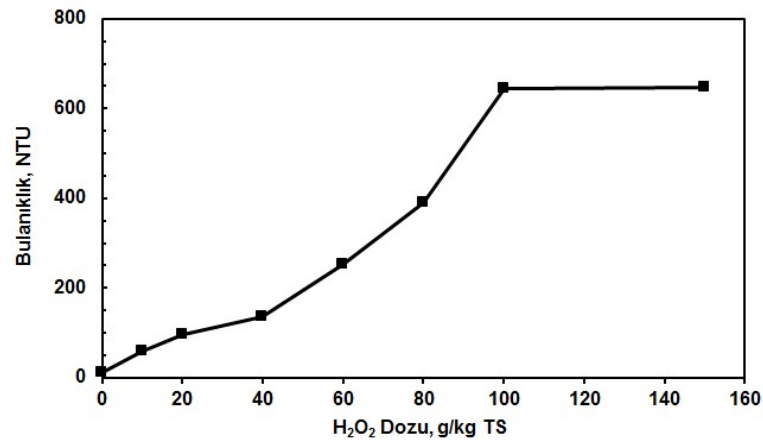
ve böylece çamur parçalama veriminin artmasına neden olmuştur. Böylece optimum hidrojen peroksit dozu 80 g/kg TS olarak belirlenmiştir. 100 ve 150 g/kg TS dozlarında ise şu iki olası nedenden ötürü, çamurun parçalanmasında sınırlı bir gelişme sağlanabilmiştir: (1) hidrojen peroksitin bu yüksek dozlarda kısmen radikal süpürücü etki gösterebilmiş olması [8], (2) hem hidrojen peroksitin hem de reaksiyon sonucunda üretilen OH• radikalının sıvı faza geçen hücre içi polimerik maddeleri okside edebilmesi [20]. Şekil 5 dikkatle incelendiğinde, hidrojen peroksitin dozu 100 ve 150 g/kg TS'ye yükseltildiğinde, hem çözünmüş fazdaki KOİ konsantrasyonunda kayda değer bir artış olmadığı hem de protein konsantrasyonunun hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Bu sonuç da, aşırı yüksek dozlarda hidrojen peroksidin reaksiyon ortamına verilmesi, Fenton prosesi sonucunda dağıtılan flokların hücreler arası bağ materyallerinin ve parçalanmış hücrelerin katı fazından sıvı faza geçen protein gibi hücreler arası maddelerinin okside olması ile sonuçlandığına işaret etmektedir [20].

Hidrojen peroksit dozunun bulanıklığa ve çamurun su verme özelliğine etkisi, Şekil 6'da gösterilmiştir. Grafikte gösterildiği gibi, 100 g H₂O₂/kg TS dozuna kadar çamurun bulanıklığı artmış ve su verme özelliği kötüleşmiştir. Hidrojen peroksit dozunun 150 g H₂O₂/kg TS'ye yükseltildiğinde ise, hem bulanıklık hem de KES parametrelerinde kayda değer bir değişim olmamıştır. Bunun nedeni ise, Şekil 5'te de sunulduğu gibi, 100 g H₂O₂/kg TS dozuna kadar çamurun sıvı fazındaki organik madde konsantrasyonu sürekli artarken, dozun 100 g H₂O₂/kg TS'den 150 g H₂O₂/kg TS'ye yükseltilmesi çamurun parçalanmasında kayda değer bir gelişmeye neden olamamasıdır. Yani, yukarıda da açıklandığı gibi, uygulanan aşırı yüksek dozlarda (100 ve 150 g H₂O₂/kg TS'den) reaksiyon ortamındaki fazla H₂O₂ parçalanmış hücrelerden açıda çıkan protein gibi organik maddeleri okside etmesidir. Bunun sonucunda da çamurun su verme özelliğinde, 150 g H₂O₂/kg TS dozunda çamurun su verme özelliği daha fazla kötüleşmemiştir.





Şekil 5. H₂O₂ dozunun çamur parçalamaya etkisi.

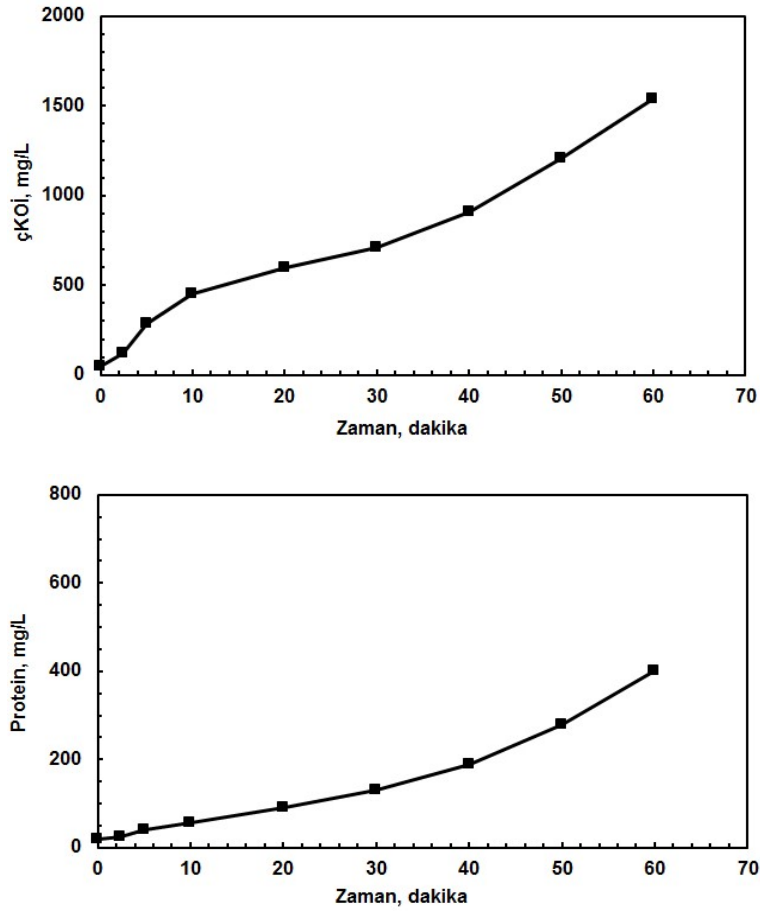


Şekil 6. H₂O₂ dozunun çamurun fiziksel özelliklerine etkisi.

3.4. Kinetik çalışma

Kinetik çalışma, optimize edilmiş şartlarda yapılmıştır. Bu şartlar, başlangıç pH'ı 3, katalist demir dozu 8 g/kg TS ve H₂O₂ dozu ise 80 g/kg TS olarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmada, çamurun parçalanması sonucunda sıvı fazda gerçekleşen çözünmüş KOİ ve protein konsantrasyonlarındaki artış dikkate alınmıştır. Optimize edilmiş şartlarda, 1 saatlik sürede sıvı fazdaki KOİ ve protein konsantrasyonları zamana bağlı olarak ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 7'de sunulmuştur. Bu grafiklerde sunulan kinetik veriler, sıfırıncı, birinci ve ikinci derece kinetiklere uygulanmış ve kinetik modellerin sonuçları ise Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2’de sunulan kinetik modellerin sonuçları, Fenton prosesi ile atık aktif çamurun parçalanma mekanizmasının tam olarak anlaşılabilmesi için önemlidir. Bu tablodan da görülebileceği gibi, çKOİ konsantrasyonundaki artış için sıfırıncı derece kinetik modeli geçerli iken, dağıtılan floklardan ve parçalanan hücrelerden kaynaklanan protein konsantrasyonu için ise birinci derece kinetik modeli geçerlidir.



Şekil 7. Zamana bağlı olarak çKOİ ve protein konsantrasyonlarındaki artışlar.

Tablo 2. Kinetik modellerin sonuçları.

Kinetik Modeller	Çözünmüş KOİ		Çözünmüş Protein	
	k	R ²	k	R ²
0. Derece	22,378	0,9758	5,7774	0,9438
1. Derece	0,0452	0,7521	0,0473	0,9645
2. Derece	-0,0002	0,3726	-0,0007	0,7218

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışma kapsamında nano boyuttaki demir (2, 3) oksidi katalist demir kaynağı olarak kullanan modifiye Fenton prosesi ile atık aktif çamurun parçalanması çalışılmıştır. Çalışmada Fenton prosesinin temel işletme parametreleri olan reaksiyon ortamının başlangıç pH’ı, katalist demir ve hidrojen peroksit dozlarının optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Buna göre optimize edilmiş şartlar şunlardır, pH = 3, [Fe^{2,3+}] = 8 g/kg TS ve [H₂O₂] = 80 g/kg TS. Optimize edilmiş bu şartlarda, zamana bağlı olarak çözünmüş fazdaki KOİ ve protein konsantrasyonlarının artışı da araştırılmıştır. Deneysel sonuçlara göre, çKOİ artışının sıfırıncı derece kinetik modeline ve çözünmüş protein artışının ise birinci derece kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, nano boyuttaki demir (2, 3) oksit tozunu demir kaynağı olarak Fenton prosesinde atık aktif çamurun parçalanması için kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

4. Teşekkür

Bu çalışma, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. Yazarlar, proje desteklerinden ötürü [Proje No: ABAP20F32] Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkürlerini sunmaktadırlar.

5. Kaynakça

- [1] Wilson, C.A., Novak, J.T. Hydrolysis Of Macromolecular Components Of Primary And Secondary Wastewater Sludge By Thermal Hydrolytic Pretreatment, *Water Research*, 4489–4498, 2009.
- [2] Sari Erkan, H., Onkal Engin, G. A Comparative Study Of Waste Activated Sludge Disintegration By Electrochemical Pretreatment Process Combined With Hydroxyl And Sulfate Radical Based Oxidants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4-8, 2020
- [3] Bagal, M.V., Gogate, P.R.. Wastewater Treatment Using Hybrid Treatment Schemes Based On Cavitation And Fenton Chemistry: A Review. *Ultrasonics Sonochemistry*,. 1-14, 2014.
- [4] Şahinkaya, S., Kalıpcı, E., Aras, S. Disintegration Of Waste Activated Sludge By Different Applications Of Fenton Process, Process Safety and Environmental Protection, Cilt: 9 3, s. 274–281, DOI: 10.1016/j.psep.2014.05.010.
- [5] Yıldız, S., Cömert, A. Fenton Process Effect On Sludge Disintegration, *International Journal of Environmental Health Research*, 30(1), 89-104, 2020.
- [6] Erden, G., Filibeli, A. Improving Anaerobic Biodegradability of Biological Sludges By Fenton Pre-Treatment: Effects On single Stage And Two-Stage Anaerobic Digestion. *Desalination*, 25, 58–63, 2010.
- [7] Şahinkaya, S., Yakut, S.M. A Comparative Study On Applicability Of Nano-Sized Iron(II, III)Oxide In Ultrasonicated Fenton Process, *Environmental Engineering Research*, 25(1), 36-42, 2020.
- [8] Neyens, E., Baeyens, J. A Review Of Classic Fenton's Peroxidation As An Advanced Oxidation Technique, *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50, 2003.
- [9] APHA/AWWA/WEF. In: Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D., 1998. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 20th ed., Washington D.C.: American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation.
- [10] Zhang, P., Zhang, G., Wang, W.. Ultrasonic Treatment Of biological Sludge: Floc Disintegration, Cell Lysis And inactivation, *Bioresourcetechnology*, 98, 207–210, 2007.
- [11] Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., Leblanc, R.J., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y. Ultrasonic Pretreatment Of Sludge: A Review, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 1–18, 2011.
- [12] Tahmasebian, S., Borghei, S.M., Torkaman, M., Goudarzi, H.H.. Influence Of Ultrasonic Cell Disintegration On Excess Sludge Reduction In A Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2) , 2019.
- [13] Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2014. A Review On Fenton And Improvements To The Fenton Process For Wastewater Treatment, Journal of Environmental Chemical Engineering, Cilt: 2, s: 557-572, DOI: 10.1016/j.jece.2013.10.011.
- [14] Şahinkaya, S. Disintegration Of Municipal Waste Activated Sludge By Simultaneous Combination Of Acid And Ultrasonic Pretreatment, *Process Safety and Environmental Protection*, 93, 201-205, 2015.
- [15] Wang, F., Ji, M., Lu, S. Influence Of Ultrasonic Disintegration On The Dewaterability Of Waste Activated Sludge. *Environmental Progress*, 25, 257–260, 2006. .

- [16] Banu, J.R., M.Gayathri devi, Kumar, S.A., Kumar, G., DucNguyen, D., Saratale, G.D. Cost Effective Sludge Reduction Using Synergetic Effect Of Dark Fenton And Disperser Treatment, *Journal of Cleaner Production*, 207, 261-270, 2019.
- [17] Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P. A Review On Fenton-Like Processes For Organic Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 762-787, 2016.
- [18] Liang, J., Huang, J., Zhang, L., Sun, F., Ye, M., Liao, X., Huang, S., Suna, S. High-Level Waste Activated Sludge Dewaterability Using Fenton-Like Process Based On Pretreated Zero Valent Scrap Iron As An In-Situ Cycle Iron Donator, *Journal of Hazardous Materials*, 391, 2020.
- [19] Jessieleena, A.A., Priyanka, M., Saravanakumar, M.P., Comparative Study Of Fenton, Fe²⁺/NaOCl And Fe²⁺/(NH₄)₂S₂O₈ On Tannery Sludge Dewaterability, Degradability Of Organics And Leachability Of Chromium, *Journal of Hazardous Materials*, 402 2020..
- [20] Wang, B.B., Shi, X., Liu, X.T., Zou, J.T., Li, H.J., Peng, D.C., Hea, F.. Insight Into The Fenton-Induced Degradation Process Of Extracellular Polymeric Substances (EPS) Extracted From Activated Sludge, *Chemosphere*, 234, 318-327, 2019.