

T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



**ÇAMUR İÇERİĞİNDEKİ KİRLETİCİLERİN ELEKTRO-
SUSUZLAŞTIRMA İŞLEMİ SONRASINDA OLUŞAN
FAZLAR ARASINDAKİ DAĞILIMININ BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

TUĞÇE DEMİR

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Nazlı BALDAN PAKDİL

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Duran KARAKAŞ

BOLU, MAYIS - 2024

KABUL VE ONAY SAYFASI

Tuğçe DEMİR tarafından hazırlanan “**ÇAMUR İÇERİĞİNDEKİ KİRLETİCİLERİN ELEKTRO-SUSUZLAŞTIRMA İŞLEMİ SONRASINDA OLUŞAN FAZLAR ARASINDAKİ DAĞILIMININ BELİRLENMESİ**” adlı tez çalışması jürimiz tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak oy birliğiyle kabul edilmiştir. 13/05/2024

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Nazlı BALDAN PAKDİL
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Doç. Dr. Berrin TOPUZ
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Doç. Dr. Murat SOLAK
Düzce Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Gülbin ERDEN
Pamukkale Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Abdurrahman BAYRAM
Dokuz Eylül Üniversitesi

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. İbrahim KÜRTÜL
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir,

aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Teze ilişkin Turnitin adlı programında enstitü müdürlüğünce belirlenen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan benzerlik raporuna göre, tezin benzerlik oranı %30'u geçmemektedir.

.....

TUĞÇE DEMİR

ÖZET

**ÇAMUR İÇERİĞİNDEKİ KİRLETİCİLERİN ELEKTRO-
SUSUZLAŞTIRMA İŞLEMİ SONRASINDA OLUŞAN FAZLAR
ARASINDAKİ DAĞILIMININ BELİRLENMESİ**
DOKTORA TEZİ
TUĞÇE DEMİR
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NAZLI BALDAN PAKDİL)
(İKİNCİ DANIŞMAN: PROF. DR. DURAN KARAKAŞ)
BOLU, MAYIS - 2024
xiii+96

Dünya'yı kapsayan enerji krizi, gıda rezervi eksikliği ve tehlikeli atık oluşumu sosyo-ekonomik ilişkilerde sorunlara sebep olan ve çevresel sürdürülebilirliği engelleyen büyük zorluklardır. Hızla gelişen teknoloji ve şehirleşme beraberinde atık oluşumunu da getirmektedir. Bu durum da atıksu arıtma tesislerinin sayısını ve ihtiyacını arttırmaktadır. Atıksuların arıtımı sonucunda yan ürün olarak büyük miktarlarda çamur oluşur. Oluşan çamur yüksek miktarda su ve zararlı patojenler içermesinin yanında, aynı zamanda çeşitli temel malzeme ve besinler için bir kaynak görevi de görür. Son yıllarda elektrokimyasal prosesler, çamur susuzlaştırma ve kaynak geri kazanımı için etkili bir teknik olarak yerini almıştır. Elektro-susuzlaştırma (ES) prosesi, serbest ve bağlı suyu çamur matrisinden ayırarak çamur hacmini önemli ölçüde azaltır ve böylece daha uygun maliyetli ve sürdürülebilir bir çamur yönetimi haline gelir. Su ve katı maddeden oluşan giriş çamuru ES işlemi sonrasında filtrat (1), susuz çamur (2) ve uçucu (gaz) faz (3) olmak üzere üç faza ayrılmaktadır. Ancak literatürde proses sırasında meydana gelen gaz salınımı ve karakterizasyonu ihmal edildiği görülmektedir. Bu tez çalışmasında; uçucu organik bileşiklerden doğrusal ve halkalı yapıdaki uçucu metil siloksanlar, toksik ağır metal bileşiklerinden Cu, Cd, Pb ve Zn ile kokulu gazlardan H₂S ve NH₃ bileşiklerinin ES prosesi sonucunda oluşan fazlar arasındaki akıbeti belirlenmiştir. ES reaktöründe optimum işletim şartlarını belirlemek amacıyla Box-Behnken İstatistiksel Analizi kullanılmıştır. Uygulanan voltaj ve basınç değerlerindeki değişiklikler sonucunda, verimli katı-sıvı ayırımının yanında proses sonucunda en az %9 ve en yüksek %25 arasında değişen oranlarda reaktörden gaz çıkışı meydana geldiği hesaplanmıştır. Emisyon akışları ve beraberinde emisyon faktörleri üretilmiştir. Sonuç olarak ES prosesinde yüksek susuzlaştırma veriminin yanında, UMS ve ağır metal bileşikleri için ham çamur içerisinde %40 ile %70 aralığında arıtım yapılırken, %30 ile %60 oranında kirleticilerin susuz çamur içerisinde kaldığı tespit edilmiştir. Böylece ES işleminin çamur yönetimine ve atmosfer kirliliğine olan katkısı ortaya konularak bu sistemin pozitif ve negatif yönleri belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Elektro-susuzlaştırma, Arıtma Çamuru, Uçucu Metil Siloksanlar (UMS), Ağır Metaller, Kokulu Gazlar (H₂S ve NH₃), Kütle Dağılımı.

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE DISTRIBUTION OF POLLUTANTS IN THE SLUDGE CONTENT AMONG THE PHASES FORMED AFTER THE ELECTRO-DEWATERING PROCESS

PHD THESIS

TUĞÇE DEMİR

BOLU ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY

INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. NAZLI BALDAN PAKDİL)

(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. DURAN KARAKAŞ)

BOLU, MAY 2024

xiii+96

The world faces major challenges such as the energy crisis, food shortage, and hazardous waste production which lead to difficulties in socio-economic relations and prevent environmental sustainability. The fast-developing technology and urbanization bring waste generation as well. This causes an increase in the number and need for WWTPs. Treating wastewater comes up with huge amounts of waste activated sludge as a by-product. The sludge not only consists of high amounts of water and harmful pathogens but also contains a source of various essential materials and nutrients. In last years, electrochemical processes have been called an effective technique for sludge dewatering and resource recovery. Since the electro-dewatering (ED) process significantly reduces sludge volume by separating free and bound water from the sludge matrix, it becomes a more cost-effective and sustainable sludge management. After the ED process, the raw sludge divides into three (3) outputs; filtrate (1), dewatered sludge (2), and volatile (gas) phase (3). Nevertheless, this gas volume and its characterization are ignored in the literature studies. In this thesis, the fate of linear and cyclic volatile methyl siloxanes, the toxic heavy metal compounds of Cu, Cd, Pb, Zn, and inorganic odorous gases of H₂S and NH₃ compounds were pointed out during the ED process. Box-Behnken Statistical Analysis was used to determine optimum operating conditions in the ED reactor processing. Once the voltage and pressure values are applied, besides the efficient solid-liquid separation, the gas release from the reactor is calculated in the range of 9% to 25%. Emission fluxes and emission factors were produced. At the end of the process, the removal rate of UMS and heavy metal compounds was 40% to 70% from the raw sludge while the pollutants that remained in dewatered sludge were found to be 30% to 60%. Hence, the positive and negative aspects of this technology in terms of the contribution of the ED process to sludge management and atmospheric pollution were determined.

KEYWORDS: Electro-dewatering, Sewage Sludge, Volatile Methyl Siloxanes (VMS), Heavy Metals, Odorous Gases (H₂S and NH₃), Mass Distribution.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ETİK BEYAN.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ	x
FOTOĞRAF LİSTESİ	xi
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xii
TEŞEKKÜR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ	6
2.1 Biyokütle ve Çamur Yönetimi.....	6
2.1.1 Klasik Çamur Susuzlaştırma Yöntemleri	9
2.1.2 Arıtma Çamurlarının Toprakta Değerlendirilmesi	11
2.1.3 Arıtma Çamurlarından Biyogaz Eldesi	13
2.1.4 Yakma.....	14
2.2 Elektro-Susuzlaştırma (ES) Prosesi ve Prensibi	16
2.2.1 ES İşlemindeki Değişken (Bağımsız) Parametreler	18
2.3 Uçucu Metil Siloksan (UMS) Bileşikleri	24
2.4 Ağır Metal Bileşikleri	26
2.5 Kokulu Gazlar (H ₂ S ve NH ₃).....	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1 Arıtma Çamuru Numunesi ve Karakterizasyonu.....	31
3.2 Laboratuvar Ölçekli ES Reaktörü.....	32
3.3 Kütle Dağılımı Hesaplaması.....	34
3.4 Kirleticilerin Örneklenmesi	36
3.5 Numunelerin Hazırlanması	38
3.5.1 UMS Bileşiklerinin Ön İşlemi	38
3.5.2 Ağır Metal Bileşiklerinin Ön İşlemi	40
3.6 Kokulu Gazların (H ₂ S ve NH ₃) Tayin Yöntemi	41
3.7 Enstrümantal Analiz	41
3.8 Kalite Kontrol ve Kalite Güvence	43
3.9 İstatistiksel Değerlendirme	46
3.10 Emisyon Faktörü.....	47
3.11 Koku Aktivite Değeri (KAD)	48
4. BULGULAR	49
4.1 ES Prosesinin Değerlendirilmesi	49

4.1.1 Farklı İşletim Şartlarında ES İşleminin Akım ve Filtrat Hızındaki Değişimi.....	49
4.1.2 ES İşletim Şartlarının Optimizasyonu	52
4.1.3 ES Prosesi Sonunda Oluşan Katı, Sıvı ve Gaz Oranları.....	57
4.1.4 ES Prosesinde Katı Madde Geri Kazanımı (Tutulan %KM-Solid Capture DS%).....	58
4.2 ES Prosesinde Kirleticilerin Kütle Dağılımı.....	59
4.2.1 Ham Çamur Karakterizasyonu	59
4.2.2 Arıtma Çamurlarının ES Prosesinde UMS Bileşiklerinin Dağılımı	60
4.2.3 Arıtma Çamurlarının ES Prosesinde Ağır Metallerin Dağılımı	62
4.3 Arıtma Çamurlarının ES İşleminde Kokulu Gazlar (H ₂ S ve NH ₃).....	65
4.4 Emisyon Faktörleri	66
4.5 Koku Aktivite Değeri (KAD)	67
5. TARTIŞMA	69
5.1 Optimum Şartlarda İşletilen ES Prosesinde Reaktörden Salınan Gaz Oranı	69
5.2 ES İşleminde UMS Bileşiklerinin Akıbetinin Değerlendirilmesi	70
5.3 ES İşleminde Ağır Metallerin Akıbetinin Değerlendirilmesi	74
5.4 Oluşan Kokulu Gazların Literatür ile Karşılaştırılması.....	78
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	80
7. KAYNAKLAR.....	86
8. EKLER.....	93

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Bu Çalışmada Takip Edilen Genel Yöntem.....	4
Şekil 2.1. Sürdürülebilir Çamur Yönetiminin Temel Öğeleri (Tunçal ve Mujumdar, 2023).....	7
Şekil 2.2. Türkiye genelinde arıtma çamurlarının nihai bertaraf yöntemleri (Çalıştay Raporu, 2013).....	8
Şekil 2.3. Elektro-Susuzlaştırma (ES) Prosesi (Zeng vd., 2022 çalışmasından modifiye edilmiştir).....	17
Şekil 3.1. ES Reaktörü.....	34
Şekil 3.2. ES Reaktöründe Kütle Dağılımı Belirlenen Hedef Kirleticiler.....	35
Şekil 3.3. ES Reaktörü Örnekleme (üst) ve Numune Hücresinin Detaylı Yakın Gösterimi (alt).....	37
Şekil 3.4. UMS Bileşikleri Örnekleme Hacmi Optimizasyonu.....	40
Şekil 4.1. Akım ve Filtrat Akış Hızı Arasındaki İlişki.....	51
Şekil 4.2. Arıtma çamurlarının ES prosesinde %KM içeriği değişiminin incelenmesi.....	56
Şekil 4.3. ES işlemi sonrasında elde edilen çamur keki ve filtrat.....	56
Şekil 4.5. ES Sonunda Oluşan Fazların Dağılımı (%).	57
Şekil 4.6. Ham Çamurdaki UMS Bileşiklerinin Dağılımı (%).	61
Şekil 4.7. ES Prosesi Sırasında UMS Bileşiklerinin Fazlar Arasındaki Dağılımı.	62
Şekil 4.8. Ham Çamurdaki Metal Bileşiklerinin Dağılımı (%).	63
Şekil 4.9. ES Prosesi Sırasında Ağır Metallerin Fazlar Arasındaki Dağılımı.	64
Şekil 5.1. Optimum İşletim Şartlarında Susuz Çamuru için %KM.	69
Şekil 5.2. Optimum İşletim Şartlarındaki Gaz Salınım Oranı (%).	70
Şekil 5.3. Doğrusal ve Halkalı Siloksanların ES İşlemindeki Akıbeti.	72
Şekil 5.4. ES Prosesinde Kalan (%) ve Giderilen (%) UMS Oranları.....	73
Şekil 5.5 ES Prosesinde Giriş Çamur, Susuz Çamur ve Filtrattaki pH Değişimi.....	74
Şekil 5.6. ES Prosesinde Giderilen (%) ve Salınan (%) Ağır Metal Oranları.	77
Şekil 5.7. Toplam Metal Bileşiklerinin ES Prosesi Sonundaki Akıbeti.	78

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Susuzlaştırma Proseslerinin Karşılaştırılması (Turovskiy ve Mathai 2006; Filibeli, 2013).....	10
Tablo 2.2. Arıtma Çamurlarının ES Prosesi ile İlgili Son Yıllara Ait Çalışmalar.	21
Tablo 2.3. UMS Bileşiklerinin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri (Sanchez-Soberon vd., 2022; Guo vd., 2019; Kim vd., 2018)	25
Tablo 2.4. Toprakta kullanılabilecek stabilize arıtma çamurunda müsaade edilecek maksimum ağır metal muhtevaları (EK I-B, 2010).....	28
Tablo 3.1. Ham Çamur Numunesinin Fiziko-Kimyasal Özellikleri.	31
Tablo 3.2. Analiz Parametreleri.....	42
Tablo 3.3. UMS ve Metal bileşiklerinin LOD, LOQ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) ve Geri Kazanım Oranları (%).....	45
Tablo 3.4. Bağımsız değişken değerleri.	46
Tablo 4.1. Tasarım Kodları ve Faktör Seviyeleri.	52
Tablo 4.2. Bağımlı ve Bağımsız Değişkenler Matrisi.	53
Tablo 4.3. Hesaplanan Optimum ES İşletim Şartları.	55
Tablo 4.4. ES işleminde Tutulan %KM Oranları.	58
Tablo 4.5. Ham Çamurun Kimyasal İçeriği.	59
Tablo 4.6. Ham Çamurdaki UMS Konsantrasyonları ve Literatür Karşılaştırması 60	60
Tablo 4.7. Ham Çamurdaki Ağır Metal Konsantrasyonları ve Literatür Karşılaştırması (mg.kg^{-1}).....	62
Tablo 4.8. Kokulu Bileşiklerin Konsantrasyonu.	65
Tablo 4.9. Gaz Fazındaki Kirleticilerin Emisyon Akıları ve Emisyon Faktörleri.	66
Tablo 4.10. H_2S ve NH_3 gazlarının KAD değerleri ve çeşitli prosesler ile karşılaştırılması.	68
Tablo 5.1. UMS Bileşiklerinin ES Öncesi ve Sonrası Konsantrasyonu.....	71
Tablo 5.2. ES Prosesi Önce ve Sonrasında Ağır Metal Konsantrasyonu ve Yönetmelikteki Sınır Değerler.	76
Tablo 5.3. ES prosesi sonucunda atmosfere salınan H_2S ve NH_3 konsantrasyonları ve önceki çalışmalarla karşılaştırılması.....	79

FOTOĞRAF LİSTESİ

Sayfa

Fotoğraf 2.1. ES prosesi sırasında katot üzerinden meydana gelen H ₂ gaz baloncukları.....	18
Fotoğraf 3.1. Santrifüj sonrası ve Na ₂ SO ₄ kolonundan geçen ekstraktlar.....	39
Fotoğraf 3.2. N ₂ gazı akışı altında hacim azaltımı.....	39
Fotoğraf 3.3. GC-MS Cihazı.....	42
Fotoğraf 3.4. UV-VIS Spektrofotometresi.....	43



KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

AAÇ	: Atık Aktif Çamur
AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
AÇ	: Anaerobik Çürütme
DC	: Doğru Akım
KAD	: Koku Aktivite Değeri
OM	: Organik Madde
UMS	: Uçucu Metil Siloksan
KM	: Katı Madde
MS	: Mekanik Susuzlaştırma
ES	: Elektro-Susuzlaştırma
PP	: Polipropilen
L3	: Oktametiltrisiloksan
L4	: Dekametiltetrasiloksan
L5	: Dodekameilpentasiloksan
D4	: Oktametsiklotetrasiloksan
D5	: Dekametsiklopentasiloksan
D6	: Dodekamsikloheksasiloksan
Cu	: Bakır
Cd	: Kadmiyum
Pb	: Kurşun
Zn	: Çinko
H₂S	: Hidrojen Sülfür
NH₃	: Amonyak
NO_x	: Azot Oksitler
T-N	: Toplam Azot
T-P	: Toplam Fosfor
SO₂	: Kükürt Dioksit
V	: Voltaj
Pa	: Paskal

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının oluşturulması ve geliştirilmesinde adım adım her noktasında değerli katkıları ve emekleri bulunan hem akademik hem de sosyal hayatımda bana destek olarak bu sürecin huzurlu ve güvenli geçmesini sağlayan ve yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nazlı BALDAN PAKDİL'e saygılarımla teşekkür ederim.

Lisans, yüksek lisans ve bu tez çalışmamda da her zaman desteği olan ve yardımlarını asla unutamayacağım yardımcı danışman hocam Sayın Prof. Dr. Duran KARAKAŞ'a yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Tez İzleme Komitesi jüri üyelerim Sayın Doç. Dr. Berrin TOPUZ ve Sayın Doç. Dr. Murat SOLAK hocalarıma yapmış olduğumuz özverili toplantılar ve bu çalışmanın gelişmesindeki katkılarından dolayı en samimi teşekkürlerimi ederim. Tez Savunma Sınavı jüri üyelerim Sayın Prof. Dr. Gülbin ERDEN ve Sayın Prof. Dr. Abdurrahman BAYRAM'a değerli katkıları ile onure ettikleri için çok teşekkür ederim.

Gebze Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ ve üniversitemiz makine mühendisliği bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Murat PAKDİL'e çalışmamızdaki teknik ve alt yapı destekleri için çok teşekkür ederim.

Tez sürecimdeki vermiş oldukları moral ve analizlerimdeki desteklerinden dolayı Öğretim Görevlisi Berkin ÜSTÜNYILDIZ, Öğretim Görevlisi Dr. Hatice KARADENİZ ve Öğretim Görevlisi Dr. Sanaz LAKESTANİ'ye teşekkür ederim.

Bolu Atıksu Arıtma Tesisi değerli çalışanları Kimya Mühendisi Ceren ARSLAN, Çevre Mühendisi Ozan TANRISEVER ve diğer tüm personellerine numune teminindeki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Üniversitemiz Çevre Mühendisliği bölümü değerli hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ve fakültemiz çalışanlarına gösterdikleri ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Biricik ailem, Emine & İlhan ÖZDEMİR, sadece bu uzun süreç de değil hayatımın her noktasında sevginiz ve şevkatinizle yanımda oldunuz, bana ışık oldunuz. Ne zaman olmuyor ya da yapamıyorum dediğimde elimden tutup bana sevgiyle sarıldınız ve yelkenime rüzgar oldunuz. Her zaman ve sonsuza dek sizi çok seviyorum.

Bu çalışma Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi 2022.09.02.1548 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) kapsamında desteklenmiştir.

1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla gelişmesi ve şehirleşmenin artışıyla son yüzyılımızda eskiye göre daha fazla atık üretiminin artmasına neden olmuştur. Atık üretimine paralel olarak su tüketimi ve atıksu üretimi hızla artmıştır. Atıksuların arıtımı amacıyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri tercih edilmektedir. Bu yöntemler arasında Türkiye de biyolojik bir yöntem olarak aktif çamur prosesi kullanılmaktadır. Ancak bu biyolojik tekniğin dezavantajlarından biri, yan ürün olarak yüksek miktarda atık çamurun üretilmesidir. Genellikle ham atık çamurun su içeriği %99 (yoğunlaştırmadan önce) ile %95 (yoğunlaştırmadan sonra) arasındadır. Bu durum çamurun daha sonraki arıtımı ve kullanımı için transfer aşamasında zorluklara yol açmakta ve nihai bertaraf işlemlerinin maliyetini arttırmaktadır (Guan vd., 2017). Arıtma çamuru susuzlaştırma işlemleri, söz konusu maliyetlerin düşürülmesi açısından oldukça önemlidir.

Arıtma çamurlarının susuzlaşma kapasitesi zayıf olduğundan, çamur susuzlaştırma veriminin artırılması literatürde yoğun olarak çalışılmaktadır (Novak, 2006). Geleneksel yöntemler olarak çamurdan suyun uzaklaştırılması için çoğunlukla mekanik susuzlaştırma (MS) işlemlerinden belt filtre pres, santrifüj, vakum filtre tercih edilmektedir (Tuan vd., 2012). Atık aktif çamurun sahip olduğu toplam su tiplerinden yaklaşık %85’ni oluşturan serbest su ve flok suyunun belirli bir kısmı MS işlemleri ile giderilmesi mümkün olmaktadır. Ayrıca geleneksel susuzlaştırma yöntemleriyle atık çamurun katı içeriği en fazla %35’e kadar yükselmektedir (Chen vd., 2002; Olivier vd., 2014). Ancak çamurun yumak yapısına bağlı diğer su tipleri olan yüzey su, hücre içi suyu, çamurdaki katı-sıvı yapısından giderilememekte, çamura termal kurutma işlemlerinin uygulanması gerekmektedir (Cao vd., 2021). MS işlemlerinde, çamur susuzlaştırma verimini belirli bir oranda arttırmak amacıyla çamur şartlandırma işlemi uygulanır. Sulu çamurdaki katı-sıvı faz ayrımı sağlamak için organik (sentetik polielektrolitler) ya da inorganik (demir veya alüminyum klorür) şartlandırıcılar ham çamura ilave edilir. Böylece küçük ve şekilsiz partiküller daha büyük ve parçalanması daha zor partiküller haline dönüştürülür (Filibeli, 2013, Mahmoud vd., 2010).

Ancak kimyasal şartlandırma işleminin sonucunda oluşan çamurun, kimyasal yapısının değişmektedir. Çamurun geri kazanılarak yararlı ürün olma özelliğinin engellenmesi, biyolojik hammadde olarak değerlendirilememesi ya da arıtılması gereken çamur miktarının artması sebebiyle bu yöntemden uzaklaşmak ve çamuru daha etkili olarak susuzlaştırmak için yeni metodlar araştırılmaktadır. Çamurun kolloidal yapısı ve sıkıştırılabilirlik gibi sözü edilen sınırlayıcılar temel alınarak klasik susuzlaştırma işlemlerinden farklı, daha yüksek katı madde (KM) içeriğine çıkılabilecek bir tekniğe ihtiyaç duyulmaktadır (Brisolara ve Qi, 2013; Mahmoud vd., 2010).

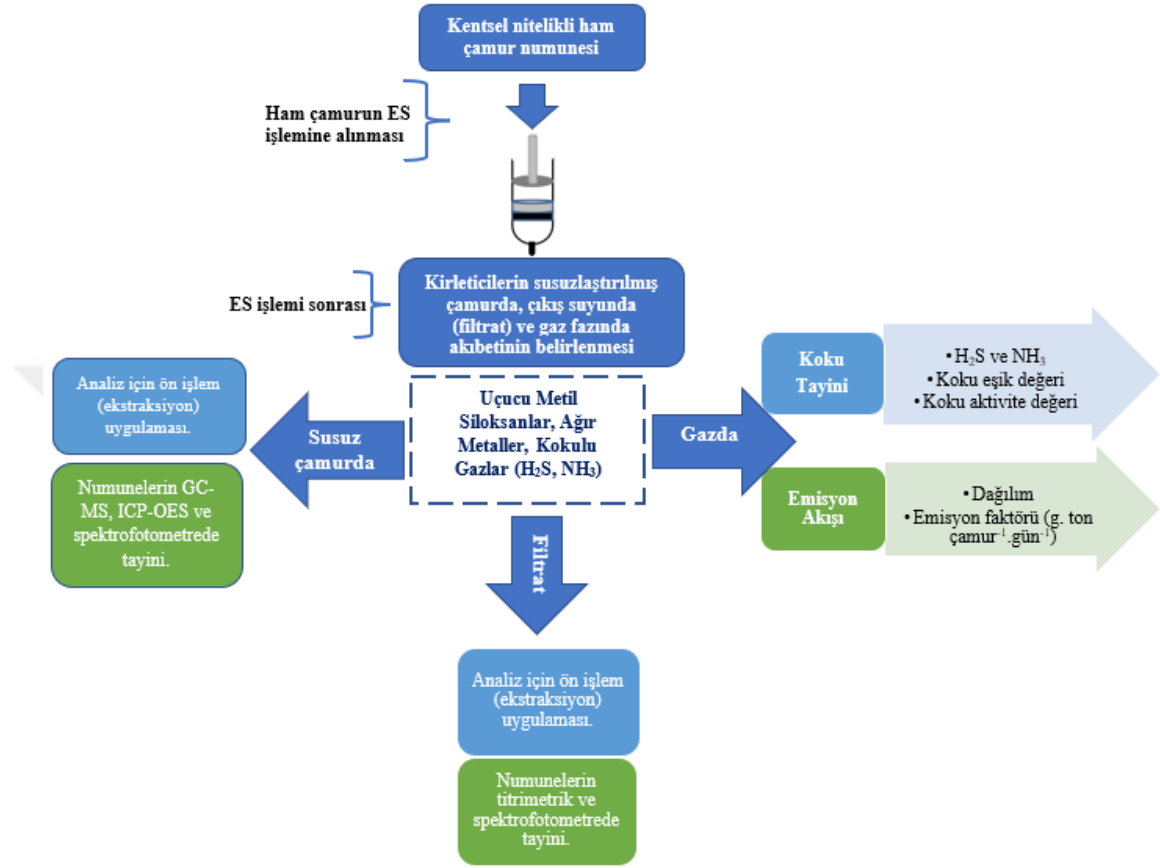
Son yıllarda yapılan çalışmalarda; MS ile susuzlaştırılması zor olan çamurların suyunun alınmasında son derece etkili bir yöntem olan (Iwata vd., 2013) ve yüksek katı madde içeriğine sahip çıkış çamuru elde edilebilen Elektro-Susuzlaştırma (ES) işlemi öne çıkmaktadır. Bu yöntem, ısıl işlem ile kurutmadan daha az enerji harcayarak atık çamurun KM içeriğini ağırlıkça %50'ye kadar arttırabilen yeni bir teknolojidir. ES ile etkili olarak çamur içerisindeki serbest su ve bağlı flok suyu giderimi yapılabilmektedir. Bu yöntem, çamura düşük yoğunlukta doğru akım (DC) verilerek elektrik alanı oluşturma ve elektro-ozmotik olayla yüklü parçacıkların çamur matrisinde hızının artması prensibine dayanır (Mahmoud vd., 2010). ES işlemi sırasında elektrik direncinin artmasıyla meydana gelen ısı salınması, ohmik ya da joule ısıtma olarak tanımlanır (Navab-Daneshmand vd., 2015; Mahmoud vd., 2018). Ohmik ısıtma, sistemin akımıyla doğru orantılıdır. ES sistemlerinde ohmik ısıtma, çamurun sıcaklığının artmasına böylece viskozitesin düşmesine ve çıkış suyu miktarının artmasına neden olduğundan susuzlaştırma işleminde pozitif bir rol oynar. Aynı zamanda ES işlemi sonucunda ohmik ısıtma ile susuzlaştırılmış çamurda toplam koliform ve E-coli inaktivasyonu sağlanabilmektedir (Navab Daneshmand vd., 2012; Zeng vd., 2019). ES susuzlaştırma performansının artması için; basınç (Yuan ve Weng, 2003), elektrik alan şiddeti (Weng vd., 2013), akım yoğunluğu (Olivier vd., 2015), pH (Navab-Daneshmand vd., 2015), sıcaklık (Lv vd., 2019; Navab-Daneshmand vd., 2015), katı içeriği (Li vd., 2007) gibi işlemi etkileyen faktörler ve deneysel işletim şartlarının optimize edilmesi konusunda pek çok çalışma mevcuttur (Lv vd., 2020).

Arıtma çamurlarının ES prosesi konusunda yapılan çalışmalarda genellikle yüksek KM oranına ulaşmak hedeflenmiştir. ES işlemi sonunda üç (3) farklı çıkış matriksi olarak; (1) susuzlaştırılmış (susuz) çamur, (2) çıkış suyu (filtrat) ve (3) gaz oluşumu meydana gelmektedir. ES işlemi esnasında reaktör içerisinde oluşan fiziksel/elektro-kimyasal reaksiyonlar ve ohmik ısıtmanın meydana gelmesiyle ham çamur içeriğindeki organik (uçucu organik kirleticiler gibi) ve inorganik yapıdaki kirleticiler (ağır metaller ve kokulu bileşikler gibi) çıkış matriksleri arasında dağılmakta ve/veya dönüşüme uğramaktadır. Katı-sıvı ayrımı hakkında sınırlı sayıda çalışma olmasına rağmen, bilğimiz dahilinde gaz fazının incelenmesi hakkında literatürde bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu doktora çalışmasının temel araştırma sorusu “*ES işleminde arıtma çamurundaki belirli kirleticilerin çamur kütlesinden ayrılıp geçtiği fazdaki (katı-susuzlaştırılmış çamur, sıvı-çıkış suyu, gaz-gaz çıkışı) potansiyel etkisi ve bu potansiyelin pozitif ve negatif etkileri nelerdir?*” şeklindedir. Bu noktadan başlayarak aşağıdaki alt soruların cevapları üzerinde yoğunlaşmıştır.

- (1) Maksimum %KM içeriğine sahip kentsel nitelikli susuz çamur elde etmek için optimum ES işletim şartları nedir?
- (2) Optimum şartlarında işletilen bir ES hücresinde, verimli katı-sıvı ayrımının yanında uçucu forma geçerek sistemden ayrılan gaz hacmi ihmal edilebilir mi?
- (3) Bir ES hücresinde, ham çamur içerisinde bulunan uçucu organik bileşikler proses sonunda oluşan fazlar arasında hangi oranda dağılmaktadır?
- (4) ES işleminden sonra elde edilen filtratın karakterizasyonu nedir, tekrar arıtılmasına gerek duyulmadan alıcı ortama deşarj edilebilir mi?
- (5) ES sonrası elde edilen susuz çamur ağır metal içeriği bakımında toprakta bertaraf edilebilir mi?
- (6) ES işlemi sırasında meydana gelen gazların koku konsantrasyonu oluşturma boyutu nedir?
- (7) ES işleminin çamur arıtımına (biyokütle yönetimi) ve atmosfer kirliliğine (hava kirliliği kontrolü) katkısı nedir?

Yukarıdaki sorular ışığında Şekil 1.1’de gösterilen yöntem takip edilmiş ve ES işlemi sırasında kirleticilerin akıbeti belirlenerek aşağıdaki cevaplar başarıyla elde edilmiştir.



Şekil 1.1. Bu Çalışmada Takip Edilen Genel Yöntem.

- (1) ES prosesi sonrası elden edilen susuz çamurun maksimum %KM içeriği için optimum işletim şartları Box-Behnken İstatistiksel Analizi kullanılarak belirlenmiştir.
- (2) Arıtma çamurlarının ES işleminde yüksek verimde katı-sıvı ayrımı elde edilmiş ve işlem sonucunda oluşan gaz hacminin ihmal yada göz ardı edilemeyeceği sonucuna varılarak, seçili bileşikler için gaz fazın karakterizasyonu yapılmıştır.

- (3) Optimum şartlarında işletilen bir ES hücresinde, ham çamur içerisinde bulunan uçucu organik bileşiklerden uçucu metil siloksan bileşiklerinin proses sonunda oluşturduğu emisyon akışı belirlenmiş ve emisyon faktörleri üretilmiştir.
- (4) ES işleminden sonra elde edilen filtratın karakterizasyonu belirlenmiş ve ham çamurun UMS ve ağır metal bileşikleri açısından arıtıldığı ve bir kısmının filtrate geçtiği gözlenmiştir.
- (5) ES sonrası elde edilen susuz çamur ağır metal içeriği (Cu, Cd, Pb ve Zn) bakımında toprakta bertaraf edilebilirliği hakkında veri toplanmış, Türkiye ve globalde kullanılan yönetmelik sınır değerleri ile karşılaştırılmıştır.
- (6) Düşük koku eşik değerleri ile bilinen inorganik gazlardan NH_3 ve H_2S için kokunun hangi düzeyde olduğu belirlenmiştir. Arıtma tesisi çalışanları ve tesis yakınlarındaki yerleşim yerleri için koku aktivite değerleri (KAD) hesaplanmıştır.
- (7) ES işleminin çamur arıtımına (biyokütle yönetimi) ve atmosfer kirliliğine (hava kirliliği kontrolü) olan katkısı; arıtılan kirleticiler ve salınan kirleticiler olarak belirlenerek arıtma çamurunun hem sürdürülebilir yönetimi hem de yararlı ürüne dönüşümü/gelişimi hakkında literatüre önemli katkılarda bulunulmuştur.

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

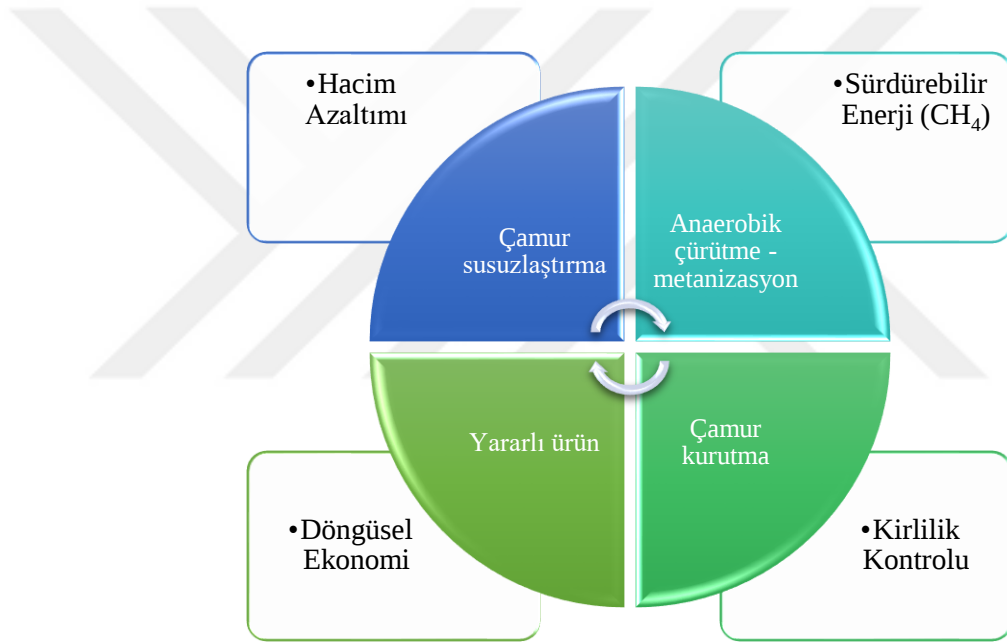
2.1 Biyokütle ve Çamur Yönetimi

AAT'ler tarafından üretilen çamurun yönetimi hem sanayileşmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde ele alınması ve çözülmesi en karmaşık sorunlardan biridir. Bunun ana nedeni üretilen çamur miktarının, işlenmiş atık suyun hacmine göre (%) düşük miktarda olması ancak işlenmesinin toplam işletme maliyetlerinin yaklaşık %50 ve kirlilik yükünün ise %50–%80 aralığına karşılık gelmesidir (Spinosa vd., 2011). Bu nedenle çamur arıtma ve bertaraf maliyetlerinin mümkün olduğu kadar düşük olmasını sağlayacak şekilde çamur yönetiminin optimize edilmesi gerekmektedir.

ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Su Çevre Federasyonu (WEF) arıtma çamurunun faydalı ürün olarak kullanımını vurgulamak için biyokütle teriminin kullanımını teşvik etmektedir (Turovskiy ve Mathai, 2006). Atıksu arıtma işlemi sırasında oluşan arıtma çamuru bir tür biyokütle atığıdır. Bu türde bir biyokütle, patojenleri, ağır metalleri, mikro plastiklerin ve diğer organik maddelerin çeşitli kirlenici formlarını içerir. (Cheng vd., 2020). Ayrıca çamurda içerisinde bulunan ağır metaller (çinko, kurşun, bakır, krom, kadmiyum, cıva vb.) ve arıtılması zor organik bileşikler (poliklorlu bifeniller (PCB'ler) polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), dioksinler, pestisitler, endokrin bozucular vb.), çamuru çevreye potansiyel olarak zararlı bir madde haline getirir. Çamur aynı zamanda organik karbon, nitrojen, fosforun yanı sıra silikatlar, alüminatlar vb. gibi bazı inorganik bileşiklerin de değerli bir kaynağıdır. Bu noktada çamur uygun olarak işlendiğinde geri dönüştürülebilir veya endüstriyel/tarımsal amaçlarla kullanılabilir (Zhang vd., 2014).

Sürdürülebilir bir çamur yönetiminin temel hatları Şekil 2.1'de verilmiştir. Sürdürülebilir çamur yönetimin benimsenmesi ile çamur matrisinden yararlı kaynakları çıkarılabilir. Böylece dış girdiler azaltılarak döngüsel ekonomi ilkeleri desteklenebilir (Tooraj vd., 2023). Yenilikçi çamur yönetimi teknolojileri, sera gazı CH₄, CO₂ gibi) emisyonlarının azaltılmasına da yardımcı olur.

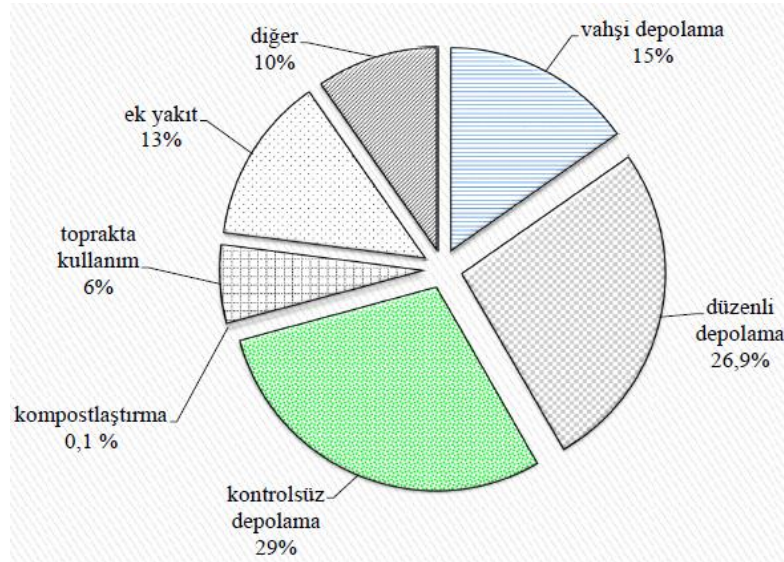
Arıtma çamurunun arıtılması ve bertarafı çok fazla enerji gerektiren ve önemli bir sera gazı emisyonu kaynağıdır. Ancak geliştirilen yeni yöntemler ile fosil yakıtların yerini alabilecek ve emisyonlarda önemli azalmalara sebep olabilecek enerji üretimi için hammadde çamurun kullanılmasını içermektedir (Durđević vd., 2022). Çamur yönetiminde susuzlaştırma işlemi çamur hacmin azaltılmasında, taşınmasının kolaylaştırılmasında ve kalorifik değerinin artırılmasında önemli bir rol oynayan en kritik adımdır. Susuzlaştırma işleminde askıda katı maddeler ve su fazları yerçekimi veya mekanik yollarla ayrılır. Ayrıca, filtrelenmiş su veya konsantre olarak adlandırılan (filtrat) ayrılan suyun kalitesine bağlı olarak, geri kazanılan su polielektrolit ikincil seyreltme ve AAT'lerde genel temizlik için kullanılabilir (Tunçal & Mujumdar, 2023).



Şekil 2.1. Sürdürülebilir Çamur Yönetiminin Temel Öğeleri (Tunçal ve Mujumdar, 2023).

Anaerobik çürütme organik maddenin oksijen yokluğunda parçalandığı, biyogaz ve besin açısından zengin son ürünle sonuçlanan bir süreçtir. Bu teknoloji arıtma çamurunu yönetmek ve bertarafında çevresel etkilerin azaltılmasına olanak sağlar. Biyogaz olarak yenilenebilir enerji eldesinde ve gübre olarak kullanılacak zengin içerikli ürün üreterek sürdürülebilir bir çözüm sağlar (Spinosa vd., 2011).

Çamur kurutma teknolojisi ise nem içeriğini büyük oranda azalttığı için çamurun bertarafı ve yeniden kullanımını geliştirerek çamur yönetiminde kritik öneme sahip olmaktadır. Bu teknolojiler aynı zamanda çamurun stabilizasyonuna ve hacminin azaltılmasına da katkıda bulunurlar. Çamur kurutma alanındaki son çalışmalar, özellikle çamur transferinin iyileştirilmesine ve depolama alanlarındaki sızıntı suyu üretiminin azaltılmasına odaklanmıştır (Rao vd., 2022). Bunun yanında, çamur kurutma prosesi yüksek maliyetli ve karmaşık bir teknolojidir. Özellikle güneş enerjisiyle çamur kurutma alanında, daha geniş ışığın adsorbe edilmesine destek olan geniş elektromanyetik spektrumdan yararlanan akıllı kaplama malzemelerinin kullanılmasıyla gözle görülür ilerlemeler gerçekleştirilebilir. Bu anlamda çeşitli çamur susuzlaştırma ve kurutma teknolojilerinin maliyet etkinliğinin incelendiği çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (Ghacha vd., 2020; Stefanakis vd., 2022; Özbay vd., 2022). Genel olarak bakıldığında çamur bertarafı, güvenli ve ekonomik açıdan yüksek verim sağlayacak teknolojik ve yönetim stratejilerini gerektirmektedir. Türkiye’de ise elde edilen çamur kekinin nihai bertaraf yöntemlerini uygulama oranları; % 29 kontrolsüz depolama, % 27 düzenli depolama, %15 vahşi depolama, %13 ek yakıt, % 10 diğer ve % 6 toprakta zirai alanlarda kullanımdır (Proje Sonuç Raporu, 2013).



Şekil 2.2. Türkiye genelinde arıtma çamurlarının nihai bertaraf yöntemleri (Çalıştay Raporu, 2013).

2.1.1 Klasik Çamur Susuzlaştırma Yöntemleri

Susuzlaştırma, yoğunlaştırmayla elde edilenden daha fazla hacim azalması elde etmek için çamurdan suyun uzaklaştırılmasına dayanan bir yöntemdir. Çamurun susuzlaştırılması işlenmesi daha kolay olan yarı katı bir ürünle sonuçlanır. Böyle bir durumda elde edilen su içeriği azaltılmış çamur yardımcı aletler ile kaldırılabilir veya bantlı/vidalı konveyörlerle taşınabilir. Kompostlama işleminden önce hava akışını ve dokuyu iyileştirmek ile fazla nemi buharlaştırarak yakıt ihtiyacını azaltmak amacıyla termal kurutma veya yakmadan önce çamurun suyunun alınması gerekir. Depolama sahasındaki sızıntı suyu üretimini azaltmak için çamurun depolama alanlarına gönderilmeden önce susuzlaştırma da gereklidir (Turovskiy ve Mathai 2006). Bununla birlikte, hücre dışı polimer maddelerin (EPS) hidrofilikliği ve negatif yüzey yükü nedeniyle, geleneksel mekanik susuzlaştırma yöntemleri çamur su içeriğinde yalnızca %80'e kadar bir azalma sağlar Hou vd., 2024).

Susuzlaştırma ile çamur hacmindeki önemli azalma nedeniyle, biyokatıların daha sonra işlenmesine ilişkin taşınma ve işletme maliyetlerini azalır. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: Yoğunlaştırılmış bir çamurun %4 KM içeriğinden %20 KM konsantrasyonuna susuzlaştırılması, çamur hacmini beşte bire düşürür ve akışkan olmayan bir ürün ile sonuçlanır.

Yaygın olarak kullanılan susuzlaştırma işlemleri santrifüjler, bant filtre presler ve basınçlı filtre presler gibi mekanik işlemleri; çamur yatakları ve lagünlerde kurutma gibi doğal süreçleri içermektedir. Herhangi bir susuzlaştırma prosesindeki ana değişkenler, besleme akışındaki katı madde konsantrasyonu ve akış hızı, susuzlaştırılmış çamur kekinin ve yan akışın kimyasal içeriği ve KM konsantrasyonudur. Belirli bir prosesin seçimi, susuzlaştırılacak çamurun tipi ve hacmine, susuzlaştırılmış ürün için gereken kuruluk gibi özelliklere ve mevcut alana göre belirlenir. En sık kullanılan susuzlaştırma proseslerinin bir karşılaştırılması Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Susuzlaştırma Proseslerinin Karşılaştırılması (Turovskiy ve Mathai 2006; Filibeli, 2013).

Proses	Avantajlar	Dezavantajlar
Santrifüj	Az alan gereksinimi ve kolay kurulum, Hızlı devreye alıp çıkarma kapasitesi, Minimum koku oluşumu, hesaplı ilk yatırım	Maliyetli bakım, Giriş hattından kum giderimi ve çamur öğütme gereksinimi, Filtrat içeriğinde yüksek %KM, Nitelikli personel gerektirir.
Bantlı Pres Filtre	Sermaye, işletim ve enerji maliyetleri düşük, Sistemin kapatılması ve bakımı kolay, kurulumu kolay ve az kompleks	Besleme çamuru özellikleri hassas, Polimer cinsine ve dozaj oranına aşırı duyarlı, Çok miktarda bant yıkama suyu gerektirir.
Vakum Filtre	Yüksek çıkış çamuru %KM içeriği, filtratta düşük %KM, yer işgali olmadan kapasite artırılma potansiyeli	Yüksek işletim ve çalışan maliyeti, giderilecek birim hacim çamur suyu için yüksek enerji ihtiyacı
Çamur Kurutma Yatakları ve Çamur Lagünleri	Arazi alanı uygun olduğunda düşük kurulum maliyeti, Az enerji tüketimi, Düşük veya sıfır kimyasal tüketimi, En az operatör dikkati ve becerisi gerektirir.	Geniş alan gereksinimi, Stabilize çamur gerektirir, Tasarımda iklimsel etki göz önüne alınmalı, Koku ve sinek potansiyeli, Yer altı suyu kirliliği

Çamurdan uzaklaştırılabilecek su miktarı, susuzlaştırma işlemine ve çamurdaki suyun dağılımına bağlıdır. Türkiye’de arıtma çamurlarını mekanik olarak susuzlaştırma işleminde en sık kullanılan yöntem bantlı pres filtredir. İkinci sırada ise santrifüj (dekantör) takip etmektedir (Çalıştay Raporu, 2013). Mekanik susuzlaştırma ile çamur yapısında bulunan su tiplerinden (serbest su, flok suyu, kapiler su ve kimyasal bağlı su) sadece serbest su uzaklaştırılabilmektedir. Mekanik susuzlaştırma ile uzaklaştırılabilen su genellikle 'serbest su', geri kalanı ise 'bağlı su' olarak adlandırılır. Bağlı su içeriği, mekanik susuzlaştırmanın teorik sınırı olarak bilinmektedir (Vesilind, 1994). Giriş KM içeriği %2-5 arasında değişen bir çamura bantlı pres filtre ile susuzlaştırma işlemi uygulanması sonucunda %15-25 aralığında susuz çamur elde edilebilmektedir (Chen vd., 2002).

2.1.2 Arıtma Çamurlarının Toprakta Değerlendirilmesi

Türkiye’de bir günde yaklaşık olarak kuru bazda 900 ton kentsel nitelikli arıtma çamuru üretilmektedir (Eurostat, 2020). 2040 yılı itibariyle ise yıllık çamur üretiminin yaklaşık 482.000 ton (kuru içerik) olması öngörülmektedir (Çalıştay Raporu, 2013). Yakın zamana kadar AAT’lerde oluşan arıtma çamurlarının bertarafında genellikle katı atık depolama sahalarına gönderilmesi veya yakma tesislerinde enerji kaynağı olarak kullanılması tercih ediliyordu. Günümüzde, arıtma çamurunun yararlı organik madde, azot ve fosfor gibi değerli besin maddeleri içermesi ve toprak kalitesini önemli ölçüde artırabilme potansiyeli göz önüne alınarak toprak iyileştirici olarak uygulanması birçok ülkede gerçek ölçekli tarımsal üretim için yaygınlaşmıştır (Duan vd., 2021).

Susuzlaştırma işlemi sonrasında çamurun tarımda yada toprakta destekleyici olarak kullanılması için KM içeriğinin %40-60 arasında olması beklenmektedir (Yuan ve Zhu, 2024). Buna karşın kurutma prosesi pahalı ve karmaşık bir teknolojidir. Bununla birlikte, güneş enerjisiyle çamur kurutma alanında, daha geniş ışık emilimi sağlayan daha geniş elektromanyetik spektrumdan yararlanan akıllı kaplama malzemelerinin kullanılmasıyla gözle görülür ilerlemeler gerçekleştirilebilir. Çeşitli çamur susuzlaştırma ve kurutma teknolojilerinin maliyet etkinliğinin gelecekteki çalışmalarda dikkatle incelenmesi gerekmektedir. Biyokütlenin gübre veya toprak iyileştirme maddesi olarak kullanılmasının yararları ve potansiyel riskleri geniş çapta tartışılmaktadır. Bu risklerin bazıları yer altı ve yüzey suyu kirliliği, patojenler ve beraberindeki koku oluşumudur. Bazı patojenlerin toprak uygulamalarından sonra uzun süre yaşamsal faaliyetlerini sürdürdüğü belirlenmiştir (Singh vd., 2008). Çin ve ABD’de arıtma çamurlarının yaklaşık yarısı kuru madde halinde toprak iyileştirme veya tarım arazilerinde gübre olarak kullanılmakta iken Türkiye’de bu oran yaklaşık %6’ya karşılık gelmektedir.

Arıtma çamurundaki istenmeyen maddelerin yapısı, özellikleri, akıbeti ve etkisine ilişkin belirsizlikler ve bilinmeyenler, çamurun tarımda işlenmesini ve kullanımını karmaşık ve riskli bir uygulama haline getirmektedir. Bu nedendir ki çeşitli fiziko-kimyasal parametrelerin bilinmesi çok önemlidir. İzlenmesi önemli bazı parametreler; pH, alkalinite ve organik asit içeriğidir.

Ek olarak çamurun toprakda kullanılması veya depolanması durumunda ağır metal, pestisit ve hidrokarbon içeriğinin belirlenmesi gerekmektedir (Ekane vd., 2021; Gies vd., 2018). Ekonomik avantajlarının yanı sıra arıtma çamurundan besin maddesi alınması nedeniyle daha yüksek tarımsal ürün elde edilir. Arıtma çamurunu kullanırken, ilgili arazide yalnızca belirli bitki türlerinin yetiştirilebileceği dikkate alınmalıdır. En yaygın olarak tercih edilen ürünler buğday, mısır ve ayçiçeğidir. Bitkilerde ağır metal birikimine yol açarak metallerin çamur içindeki hareketliliğinin artmasını önlemek ve asidik etkiyi engellemek için toprağa uygulanan arıtma çamurunun pH: 6,0'dan yüksek olması gerektiği literatürde vurgulanmıştır. (Iticescu vd., 2021; Alvarenga vd., 2016). Çamurdan ağır metal salınımı, toprağın pH'ı, katyon değişim kapasitesi, organik madde içeriği ve belirli metallerin türleşmesinden güçlü bir şekilde etkilenmektedir (Singh vd., 2008).

Arıtma çamurunda bulunan ağır metallerin parçalanmasının güç olduğu bu nedenle yüksek toksisiteye sahip olduğu bilinmektedir. Organizmalarda ve çevresel ortamlarda kolaylıkla birikim yapabilirler (Toribio ve Romanya, 2006). Örneğin uzun süreli bertaraf sonrasında arıtma çamurundan salınan Cd ve Hg bitkilerin kök ve yaprak dokularında birikebilir ve besin zinciri ile insanlara ulaşarak, bağışıklık sisteminin potansiyel olarak azalmasına ve organ fonksiyon bozukluklarına yol açabilir. Canlı organizmalarda mikro besin kaynağı olduğu bilinen Cu bileşiğinin de aşırı miktarlarda bulunarak birikim yapmasının bağışıklık sisteminin savunma yeteneğini azalttığı açıklanmıştır (Chu ve He, 2021).

Dünya'da ihtiyaç duyulan organik madde (OM) talebinde küresel bir artış vardır. Özellikle Akdeniz ülkelerine ait toprak yapısında yaz aylarında meydana gelen yüksek OM mineralizasyon oranları toprak yapısında OM eksikliğine sebep olmaktadır. Bu gibi özel durumlarda çamurun toprakta uygulaması, diğer bitki makro besin maddelerine ek olarak OM'nin toprağa geri dönüştürülmesi için potansiyel bir yaklaşım oluşturmaktadır (González-Ubierna vd., 2012; Eid vd., 2020).

Bu bölümde vurgulanılan temel argüman arıtma çamurunun uygun arıtım işleminden sonra saha ve toprak uygulamalarında değerli bir girdi olarak değerlendirilmesidir.

Literatürde elde edilen yenilikçi yaklaşımlar ve arıtma çamurunun karakterizasyonu nedeniyle potansiyel riskleri de göz önüne alınarak toprak uygulamasına rehberlik edilmelidir.

2.1.3 Arıtma Çamurlarından Biyogaz Eldesi

Modern toplumda fosil yakıt kullanımının sürekli artması ve sera gazlarının çevresel zararlı etkileri, önemi giderek artan ve hatta gelecekte zorunlu hale gelmesi muhtemel alternatif enerji kaynaklarının arayışını gündeme getirmektedir. Atık su arıtma işlemi sırasında oluşan arıtma çamurunun bir tür biyokütle atığı olduğu daha önce de vurgulanmıştı. Bu biyokütlede geri kazanılması beklenen besinleri, değerli metalleri ve gömülü enerji potansiyelini içermektedir. Bu atığı enerjiye dönüştürmek için anaerobik çürütme ve termal dönüşüm yaygın olarak kullanılmaktadır (Westerhoff vd., 2015).

Çamur işleme ve çamur yönetiminin maliyetini azaltmak için özellikle üç ana öge olan, çamur içeriğindeki su, organik ve inorganik katılar, mümkün olduğu kadar en ekonomik yollarla azaltılması tercih edilir. Bir AAT'deki yoğunlaştırma ve susuzlaştırma üniteleri su içeriğinin azaltılmasından sorumludur. Anaerobik çürütme (AÇ) ise çamurdaki organik maddenin bir kısmını biyogaza dönüştürür, bu da aynı anda yenilenebilir enerji üretimine ve çamur katılarının azaltılmasına yol açar (Toutian vd., 2021). Üretilen biyogaz, gaz motorlarında ve yakma işlemlerinde yakıt olarak kullanılabilir. Ancak bu işlem çamurun hacim azaltımı açısından az etkilidir ve toksik maddeler tamamen ayrıışmaz (Cheng vd., 2020). İnorganik katılar da genellikle nihai susuz çamurda kalır ve bertaraf edilmesi gerekir.

Biyogaz farklı oranlarda ve eser konsantrasyonlarda metan (%55-70), karbondioksit (%30-45) ile azotun yanı sıra hidrojen sülfür, amonyak, oksijen ve karbon monoksiti, siloksanları ve aromatik ve halojenlenli bileşikleri (fermantasyon/ön arıtma türüne bağlı olarak) içerir (Waclawek vd., 2019). CH₄ ve CO₂ üretilen gaz hacminin %90 kadarını oluşturur. Biyogazın bir enerji kaynağı olarak kullanımı, sera gazı emisyonları ve fosil yakıtlara olan bağımlılığın azalması gibi faydalar sağlamakta, dolayısıyla küresel ısınma tehdidine bir alternatif olmaktadır (Bragança vd., 2020). Dünya Biyogaz Birliği, mevcut organik atıklardan AÇ ile enerji eldilmesiyle yıllık küresel sera gazı emisyonlarını 2030 yılına kadar %10 oranında azalabileceğini hesaplamıştır (WBA, 2021).

Bu avantajlar yönler göz önüne alındığında, verimliliği, biyogaz üretimini ve metan üretim potansiyelini artırmak amacıyla AÇ prosesinin iyileştirilmesine araştırmalar hız kazanmıştır. Kullanılan biyokütleyle bağlı olarak biyogaz üretim prosesi, substratın bileşimi, toplam ve uçuc katı madde içeriği, C/N oranı, organik yükleme oranı, biyoproses parametreleri (sıcaklık, pH, nem içeriği, yükleme hızı, karıştırma yoğunluğu, alıkonma süresi) açısından optimize edilmelidir. Ayrıca inhibitörlerin varlığı da (NH_3 , ağır metaller, yağ, gres, fenoller, antibiyotikler, uçucu yağ asitler ve siloksanlar gibi) kontrol altına alınmalıdır (Andlar vd., 2021).

Ancak çamurun karmaşık flok yapısı ve hücre dışı polimerik maddelerin (EPS) bileşimi ve sert hücre duvarları AÇ'nin performansını azaltarak metan oluşum verimini düşürmektedir. Metan üretimini arttırmak amacıyla çamur ön arıtımına yönelik çeşitli başarılı teknolojiler geliştirilmiştir (Nguyen vd., 2021; Kougias vd., 2018; Zhen vd., 2017). Bu ön arıtma teknolojilerinin yardımıyla EPS ve dirençli hücre duvarları parçalanır ve böylece hücre içi maddelerin salınımı teşvik edilerek biyo yararlanımları artar. Bu da enzimatik aktiviteyi ve hidrolizi arttırarak organik partikül maddenin çözünmesini hızlandırır. Böylece organik bozunmanın hızı ve derecesi de artar (Mitraka vd., 2022). Ön arıtma yöntemleri üretim verimini arttırmanın yanında üretim maliyetini de arttırabilir. Bazı durumlarda da enerji ve/veya kimyasalların yoğun kullanımı nedeniyle çevresel olarak sürdürülebilirliği kısıtlamaktadır (Kumar vd., 2021).

2.1.4 Yakma

Daha önceki bölümlerde, çamur yönetimi ve değerlendirilmesinin çamur bertarafındaki önemi vurgulandı. Bir biyokütle olarak çamurun değerlendirilmesi güncel çalışmalarda özellikle yeniden kullanım ve döngüsel ekonomi gibi konularda ilgi toplamaktadır. Bu hedefler kapsamında yanma bazlı teknolojik yaklaşımlar yakma, gazlaştırma veya sıvılaştırma ile ilişkilidir. Yakma işleminden sonra oluşan çamur külü, çeşitli yöntemler kullanılarak geri kazanılabilen yüksek miktarda geri kullanılabilir malzeme (fosfor gibi) içerir. Arıtma çamurunun işlenmesi ve yönetimi için kullanılan en çok tercih edilen yöntem termal kullanımdır. Bunun nedeni yakma işleminin en iyi bilinen atık arıtma süreçlerinden biri olmasıdır. Yakma sonucunda bertaraf edilen arıtma çamurunun hacmi önemli ölçüde azalır.

Yüksek miktarlarda çamur üretimi ve alan eksikliğinin temel problem olduğu yüksek nüfuslu bölgelerde bu yöntem avantaj sağlamaktadır (Zhang vd., 2022; Cieslink vd., 2015).

Arıtma çamurları kömür, belediye katı atığı, odun ve diğer biyokütleler ile birlikte yakılması dünya çapında uygulanan bir yöntemdir. Ancak çamurun diğer yakıtlarla birlikte yakılması, birlikte yakılan diğer yakıtların seyreltme etkisinden dolayı, elde edilen çamur külünün geri dönüşümü için uygun değildir (Chen vd., 2017). Arıtma çamurunun birlikte yakılması, mevcut enerji santrallerinden veya AAT'lerden yararlanarak yeni inşaat maliyetinden kaçınılmasına olanak sağlar. Birlikte yakılan yakıtlar enerji bütçesine fayda sağlar ve düşük uçucu içerikleri ve düşük ısı değeri nedeniyle kendi kendine sürdürülebilir şekilde yakılamayan çamurun yakılmasını mümkün kılar (Peccia ve Westerhoff, 2015).

Arıtma çamurunun kalorifik değerinin çoğunlukla kömürün kalorifik değeri ile benzer olduğu yaygın bir düşüncedir. Ancak arıtma çamuru potansiyel bir yakıt olarak kabul edildiğinde, bu biyokütlenin aynı zamanda kalorifik değeri olmayan diğer inorganik katıları da içerdiği göz önüne alınmalıdır. Ayrıca su içeriği buharlaşırken ısı tüketir. Bu nedenle, çamurun otomatik termik olarak yanması için tipik olarak ağırlıkça en az %28-33 oranında KM içermesi gerekir (Donatello ve Cheeseman vd., 2013). Bazı araştırmacılar, ilave yakıt gereksinimlerini en aza indirmek amacıyla, önemli ölçüde daha yüksek katı madde içeriğine sahip arıtma çamurunun yakılmasını incelemiştir (Sanger vd, 2001).

Etkin ve verimli bir çamur yönetiminde odaklanan esas nokta çevresel ortamlarda (hava, su ve toprak gibi) potansiyel olumsuz etkileri en aza indirmektedir. Eğer çamurun içeriğinde potansiyel patojen riski ve kontaminasyonun bulaşması gibi riskler varsa diğer yöntemlere göre (toprakta veya tarımda kullanım gibi) çamurun yakılması tercih edilmelidir (Kacprzak vd., 2017). Bir başka çalışmada ise kentsel katı atıklar ile arıtma çamurunun birlikte yakılması incelenmiştir. Sonuçlar, birlikte yakmanın, bazı çamur işleme basamaklarının atlanıyor olması nedeniyle, ayrı arıtma tesisiyle karşılaştırıldığında CO₂ emisyonlarını %18 oranında azalttığını doğrulamaktadır. Bu nedenle, AAT'leri ve yakma tesislerinin entegre edilmesinin olumlu potansiyelini belirlenmiştir (Nakakubo vd., 2017).

Ayrıca çamur ve kömürün birlikte yakılmasının SO₂ ve NO_x gibi atmosferik kirleticilerin konsantrasyonunun sadece kömür yakımına göre azalttığı görülmüştür. Buna karşın arıtma çamurlarının yüksek bakır ve klor içeriği poliklorlu dibenzofuranların oluşmasına neden olmaktadır (Liang vd., 2021).

Arıtma çamurlarının hem geleneksel yakma hem de birlikte yakma işleminde prosesin ürünleri olarak egzoz gazları, uçucu kül ve cüruf meydana gelmektedir. Meydana gelen bu gaz kütlesi, toz ve ağır metallerin yüzeyine adsorbe olduğu partikül maddeleri ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar gibi yakma ürünlerini içerebilmektedir. Bu noktada atmosfer kirliliğini önlemek için limit değerler göz önüne alınmalıdır. Diğer tozlar ve cüruflardan uygun şekilde değerlendirilmelidir (Cieslik vd., 2015).

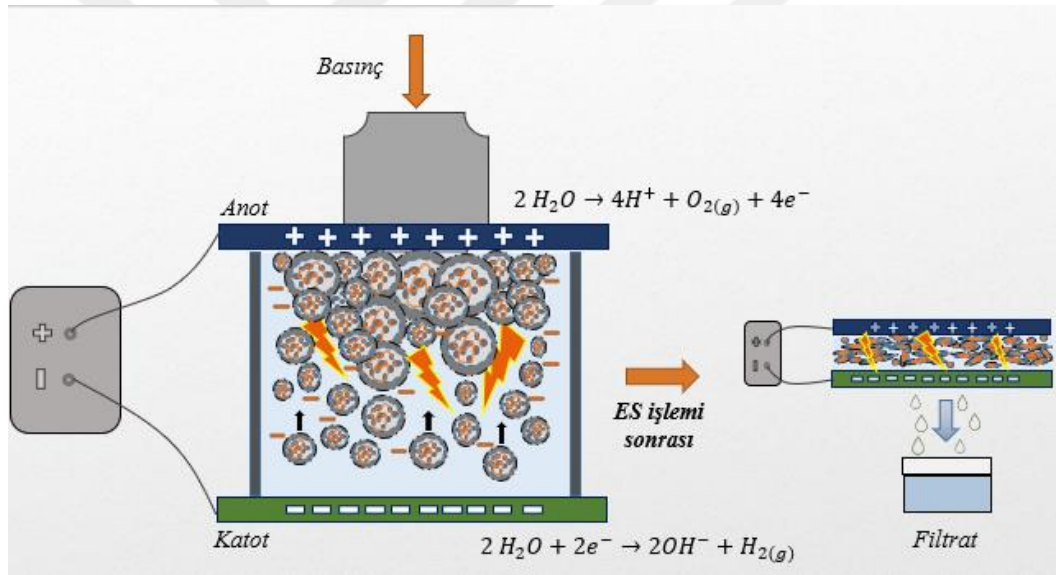
2.2 Elektro-Susuzlaştırma (ES) Prosesi ve Prensibi

Bir önceki bölümde arıtma çamurunun sahip olduğu yüksek su içeriğinin, çamur yönetimi ve/veya yeniden kullanımı için nasıl sınırlayıcı olabildiği tartışıldı. Bu nedenle çamur susuzlaştırma/kurutma ile hacim azalımı çamuru taşıma ve işleme maliyetini düşürmek için çok önemli bir ara arıtma olarak göz önüne alınmalıdır. Termal kurutma, yüksek çamur kuruluğu, kirleticilerin yüksek oranda yok edilmesi ve iyi kontrol edilebilirlik sağlayabilen yaygın olarak benimsenen geleneksel bir yöntemdir. Bununla birlikte termal kurutma sırasında suyun buharlaşması gizli ısı tüketerek yüksek enerji tüketim teknolojisi haline getirmektedir (Iwata vd., 2013). Bu nedenle, son yıllarda yapılan çalışmalarda; MS ile susuzlaştırılması zor olan çamurlar için etkili bir yöntem olan ve yüksek KM içeriğine sahip çıkış çamuru elde edilebilen Elektro-Susuzlaştırma (ES) işlemi öne çıkmaktadır (Yoshida vd., 2013; Feng vd., 2014; Olivier vd., 2015; Mahmoud vd., 2018; Rao, Su, vd., 2022).

ES işlemi, çamura düşük yoğunlukta doğru akım (DC) verilerek elektrik alanı oluşturulması ve elektro-ozmotik olayla yüklü parçacıkların çamur matriksinde hızının artmasına dayanır (Şekil 2.3). Elektro-ozmotik akış, çamurdan ekstra su alınmasını arttırarak nihai çamurun katı içeriğinde bir artışa neden olmaktadır. Çamura elektrik alanı uygulandığında, elektrotlarda; elektro-ozmotik akışın yanı sıra elektroforez ve elektro-göç gibi elektro-kimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir.

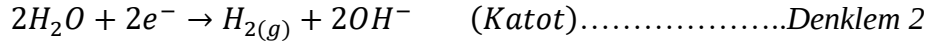
Elektroforez, ortamdaki askıda kolloidal partiküllerin hareketi, elektriksel alandaki yüklü kolloidlerin taşınımı elektro-ozmoz ve sıvı faz içindeki yüklü iyonların zıt yüklü elektrotlara doğru hareket etmesi ile de elektro-göç (iyon göçü) gerçekleşmektedir (Mahmoud vd., 2010; Tuan vd., 2012).

Ayrıca yüklü moleküllerin zıt işaretli çamur partikülün yüzeyine elektrostatik olarak bağlanmasıyla ve çamur partiküllerinden akımın geçmesiyle ohmik (joule) ısıtma meydana gelmektedir. Ohmik ısıtma, sistemin akımıyla doğru orantılıdır. Çamurun sıcaklığının artmasına böylece viskozitesin düşmesine ve çıkış suyu miktarının artmasına neden olduğundan susuzlaştırma işleminde pozitif bir rol oynar. Bu reaksiyon aktif çamurun susuzlaştırma oranı ve derecesi üzerinde etkili olarak verimi arttırmaktadır (Sha vd., 2022; Zeng vd., 2019; Lv vd., 2019; Loginov vd., 2013).



Şekil 2.3. Elektro-Susuzlaştırma (ES) Prosesi (Zeng vd., 2022 çalışmasından modifiye edilmiştir).

Sulu çözeltide elektrotlar aracılığıyla elektrik alanı uygulandığı zaman yük dengesini korumak için suyun elektrolizi meydana gelir. Suyun elektrolizi; anotta oksijen gazı ve proton (H^+), katotta hidrojen gazı ve hidroksil iyonu (OH^-) oluşturur (Denklemler 1 ve 2). Sonuç olarak katot yakınlarında pH artarken, anot yakınında pH azalır. Bu elektro-kimyasal reaksiyonlar susuzlaştırma prosesi üzerinde önemli rol oynar (Mahmoud vd., 2010).



Her iki elektrotta oluşan gazlar (Hidrojen ve Oksijen) çamur yatağı içerisindeki boşlukların oluşmasına neden olur (Fotoğraf 2.1). Oluşan gaz, çamur segmenti ve elektrotlar arasındaki teması azalttığı için sistemin elektrik direncini artırır. Üretilen gaz ekstra bir sürücü kuvvete neden olduğundan çamur kekinin içerisinde piston tipi susuzlaştırma mekanizması gibi çalıştığı vurgulanmıştır (Sha, Yu, vd., 2021). ES işlemi sırasında açığa çıkan gaz içerisinde çamurun sahip olduğu organik ve inorganik kirleticilerden dolayı elde edilen susuz çamur ve filtrata ek olarak gaz fazın da incelenmesi bilginimiz dahilinde henüz konu edilmemiştir.



Fotoğraf 2.1. ES prosesi sırasında katot üzerinden meydana gelen H₂ gaz baloncukları.

2.2.1 ES İşlemindeki Değişken (Bağımsız) Parametreler

Çamur partikülleri genellikle negatif olarak yüke sahip oldukları için zıt kutuplu elektroda (anot) doğru göç etme eğilimindedirler. Böylece alt filtre ortamı üzerinde kek oluşumunun başlangıcı gecikir ve su akış hızı artar. Bu fenomen ES işleminin temelini oluşturmaktadır. ES işleminin etkinliği çeşitli deneysel faktörler tarafından kontrol edilir.

Bu ana ögeler: mekanik basınç, uygulanan voltaj veya akım, susuzlaştırma süresi gibi proses parametreleri; uçucu katı, iletkenlik, başlangıç katı madde içeriği ve zeta potansiyeli gibi giriş çamur özellikleri; elektrik alanı formu, elektrot malzemeleri, filtre bezi ve elektrot konfigürasyonları gibi diğer parametrelerdir (Liu vd., 2022; Wu vd., 2019; Yang vd., 2010).

Son yıllarda yapılan araştırmalarda ES yöntemi ile KM içeriği yüksek çamur elde etmek ve maliyetini azaltma amacı ile birçok araştırmacı tarafından çeşitli proses parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Atık aktif çamur (AAÇ) kullanılarak yapılan başlıca ES çalışmaları Tablo 2.1’de detaylandırılmıştır. Bu çalışmalarda yoğunlaştırılmış çamur ile yapılan çalışmalarda %37 ve üzerinde KM çıkışı sağlandığı ve 8 ile 20 dakika gibi kısa bir sürede işlemin gerçekleştiği görülebilir. İşlem süresinin uzatılması ile de enerji tüketimi de artmaktadır. Aynı zamanda ES sadece AAÇ susuzlaştırılmasında değil stabilizasyon işlemleri ile kararlı hale getirilmiş çamurlarında susuzlaştırılmasında kullanılmıştır. Farklı işletme koşullarının uygulandığı ve işletim süresi için çoğunlukla 5-30 dk, bazı çalışmalarda basınç uygulaması tercih edilmese de basınç uygulaması yapılan çalışmalarda basınç için 10-400 kPa ve voltaj için 3-50 V tercih edildiği ve yüksek KM oranlarına ulaşabildiği görülmektedir.

ES işleminde reaktörler; yatay, düşey, eş eksenli olarak ve farklı elektrot düzenlemelerine göre tasarlanmaktadır. ES reaktörleri; (1) vakum ve basınçla güçlendirilmiş düşey elektrik alanlı (elektrotların yatay ve paralel olarak yerleştirildiği çıkış suyunun yerçekiminin de etkisinden faydalanmak amacıyla aşağıya yönlendirildiği), (2) sıkıştırma ile desteklenen düşey elektrik alanlı, (3) çok aşamalı düşey elektrik alanlı ve (4) yatay elektrik alanlı (elektrotları dik durumda olduğu ve çıkış suyunun hücrenin sağ ya da sol tarafında yönlendirilerek alındığı) olarak dört ana şekilde tasarlanmaktadır. Çoğunlukla tercih edilen basınçlı düşey akışlı (aynı zamanda elektrik alan yönü) reaktör tipleridir. Literatürdeki pek çok çalışmada ES işlemi bu tür reaktörlerde gerçekleştirildiği gözlenmiştir. Bu çalışmada kütle dağılım çalışmaları için susuzlaştırma verimi ve enerji sarfiyatı yönünden öne çıkan basınçlı düşey elektrik alanlı reaktör tipi seçilmiştir.

Citeau ve arkadaşları tarafından, aktif çamura farklı akım yoğunluğu ve voltaj değerleri uygulanarak çamur özellikleri ve proses parametreleri incelenmiştir. Elektrot aşınmasını önlemek için çözünmeyen bir malzeme olan metal oksit tabakası ile kaplı titanyum destekli anot ve katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Çözünmeyen elektrot malzemesi kullanılarak yapılan deneylerde elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar suyun hidrolizi temeline dayanmakta ve hidronyum ve hidroksit elektrolitik iyonlarının ve gazlarının üretildiği belirtilmiştir (Citeau vd., 2012). ES’da NaCl ilavesi ile işlem süresi kısaltarak 8 dk’da %40 KM elde edilmiş ve çamur iletkenliğinin artırılmasının enerji tüketimini artırdığı görülmüştür (Sun vd., 2017).

Son yıllarda gelişen ES optimizasyonu ile artık sadece katı-sıvı ayırımına değil aynı zamanda oluşan fazlar arasındaki kirleticilerin giderim mekanizması da dikkat çekmektedir. ES ile %80 herbisit (clopyralid) ve %98 antibiyotik (amoksilin ve ampisilin) giderimi, kirleticilerin çamur partiküllerine elektrik alanı ile adsorplanmasıyla uzaklaştırılmıştır (Silva vd., 2019). Bir başka çalışmada ise ES işleminde çamur sıcaklığının 70°C’ye kadar ulaşabildiği ve bazı mikroorganizmaların inaktivite ettiği ancak hücre morfolojisinin bozulmadan (biyolojik stabilite) çamurun su verme özellikleri iyileştirildiği gözlemlenmiştir (Lv vd., 2019). Daha ilgi çekici olarak ES sırasında meydana gelen elektrokinetik reaksiyonlar ile metal türleşmesinin değiştirilerek ağır metal gideriminde etkili olduğu belirtilmiştir (Ma vd., 2020). Ancak bu çalışmanın tersine, (Rumky vd., 2020) araştırmasında susuz çamurdaki ağır metallerin konsantrasyonunun ES işleminden çok az etkilendiği vurgulanmıştır. Ayrıca, bitki büyümesi için gübre olarak kullanılabilen çamurdaki besin maddelerinin (karbon, nitrojen, fosfor ve kükürt) miktarının etkilemediği belirtilmiştir.

Tablo 2.2. Arıtma Çamurlarının ES Prosesi ile İlgili Son Yıllara Ait Çalışmalar.

Referans	(Citeau vd., 2012)	(N.Daneshmand vd., 2012)	(Zhen vd., 2013)	(Weng vd., 2013)	(Olivier vd., 2014)	(Feng vd., 2014)	(Conrardy vd., 2016)
Voltaaj (V)	20-50	30-60	25	1-5	10-50	10-50	30-50
Basınc	5 Bar	1,4 Bar	N.A.	N.A.	200-1200 kPa	200-600 kPa	500 kPa
İşletim Süresi (dk)	33-100	8	40	240	120	120	120
Ön İşlem	Katyonik polimer	Katyonik polimer ve mekanik sıkıştırma	N.A.	Basıncılı ön susuzlaştırma	Mekanik Sıkıştırma	Mekanik Sıkıştırma	Katyonik polimer
Elektrik Alan Yönü	Yatay	Düşey	Düşey	Yatay	Düşey	Düşey	Düşey
% KM_{giriş}	0,3	13-18	0,7	31,1	0,5	6	0,5
% KM_{çıkış}	31,7	34-46	17,5	50,7	13-56	20-62	40-60
Anot Materyali	Titanyum (metal oksit kaplı)	Titanyum (seramik kaplamalı)	Titanyum (metal oksit kaplı)	Grafit	Titanyum (metal oksit kaplı)	Titanyum (metal oksit kaplı)	Titanyum (metal oksit kaplı)
Katot Materyali	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik	Titanyum (metal oksit kaplı)	Grafit	Titanyum	Titanyum	Titanyum
Enerji Tüketimi (kwh.kg⁻¹)	0,18-0,25	0,014 -0,020	N.A.	0,017-0,086	0,34	0,01-0,29	0,004-0,005

N.A: Uygulaması yok*

Tablo 2.1. Arıtma Çamurlarının ES Prosesi ile İlgili Son Yıllara Ait Çalışmalar (devam).

Referans	(Yu vd., 2017)	(Sun vd., 2017)	(Xiao vd., 2017)	(Li vd., 2018)	(Lv vd., 2018; 2019)	(Bai vd., 2019)
Voltaj (V)	10-50	30	20	20	15-35	10-70 V
Basınç	10 kPa	11 kPa	11,3 kPa	10-100 kPa	6,53 kPa	30-100 kPa
İşletim Süresi (dk)	85	20	20	7,5	15-20	15
Ön İşlem	N.A.	NaCl ilavesi	Na ₂ SO ₄ ilavesi	N.A.	N.A.	N.A.
Elektrik Alan Yönü	Düşey	Düşey	Düşey	Düşey	Düşey	Düşey
% KM_{giriş}	16	20,5	16	17	19,2	20
% KM_{çıkış}	34-43	39-46	42,5	40	45,3	48.5
Anot Materyali	Titanyum (iridyum oksit kaplı)	Paslanmaz çelik	Titanyum (iridyum oksit kaplı)	Titanyum (iridyum oksit kaplı)	Titanyum	Titanyum
Katot Materyali	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik	Titanyum	Paslanmaz çelik
Enerji Tüketimi (kwh.kg⁻¹)	0,08-0,40	1,81- 3,16	N.A.	0,065	N.A.	N.A.

N.A: Uygulaması yok*

Tablo 2.1. Arıtma Çamurlarının ES Prosesi ile İlgili Son Yıllara Ait Çalışmalar (devam).

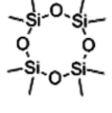
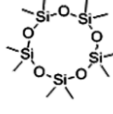
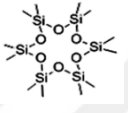
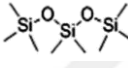
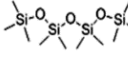
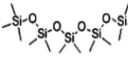
Referans	(Rumky vd., 2020)	(Liu vd., 2020)	(Sha vd., 2021)	(Sun vd., 2021)	(Cai vd., 2022)	(S. Huang vd., 2022)	(Shen vd., 2023)
Voltaaj (V)	5-25	36	30	30-50	19,3	60	25
Basınç	300 kPa	12.7-38.3 kPa	2 Bar	1,2 MPa	2 MPa	30 kPa	25 kPa
İşletim Süresi (dk)	25	15	40-60	4-10	15	15	12
Ön İşlem	Katyonik polimer	Mekanik susuzlaştırma	Mekanik susuzlaştırma	Mekanik susuzlaştırma	Katyonik polimer	Antrasit ilavesi	N.A.
Elektrik Alan Yönü	Düşey	Düşey	Düşey	Düşey	Düşey	Düşey	Düşey
% KM_{giriş}	3,4	20	15	15	12	21,5	22
% KM_{çıkış}	44,3	40	40	40	43	40	45
Anot Materyali	Titanyum (metal oksit kaplı)	Paslanmaz çelik	Titanyum (rutenyum oksit kaplı)	Titanyum (iridyum oksit kaplı)	Titanyum	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik
Katot Materyali	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik	Paslanmaz çelik
Enerji Tüketimi (kwh.kg⁻¹)	N.A.	0.12	0.8	0.23	N.A.	0.128	N.A.

2.3 Uçucu Metil Siloksan (UMS) Bileşikleri

Uçucu metil siloksan (UMS) bileşikleri başka bir deyişle siloksanlar hem doğrusal (L) hem de halkalı (C) yapı olarak 1940 yılından bu yana ticari olarak üretilmektedir. Her yıl yüksek miktarlarda UMS bileşikleri, silikon polimer üretiminde ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda ara madde olarak kullanılmaktadır (Gallego vd., 2017). UMS bileşikler silikon, oksijen ve metil gruplarını içermektedir. Her bir silikon atomuna bağlı organik yan zincirlere sahip ve silikon-oksijen [Si-O] birimlerinden oluşan polimerik organosilikon molekülleridir (Wang vd., 2015). Siloksanların fiziko-kimyasal özellikleri molekül ağırlıklarına bağlı olarak değişir (Tablo 2.3). Silikonun düşük elektronegatifliği (1,8), büyük bağ enerjisine ($108 \text{ kcal mol}^{-1}$) sahip çok polarize bir Si-O bağına yol açar. Genel olarak siloksanların suda çözünürlüğü düşüktür. Zincir uzunluğunun artmasıyla suda çözünürlük azalır. Siloksanlar yüksek stabiliteleri, biyo-uyumlulukları ve yüzey aktiviteleri özellikleriyle karakterize edilir (Bletsou vd., 2013).

Öncelikli geniş kullanım alanları kozmetik, kişisel hijyen ve sağlık bakımı ile endüstriyel ürünlerin (örneğin: şampuan, cilt kremleri, diş macunu, deodorantlar, gıda katkı maddeleri, yüzey temizleyicileri vb.) imalatındadır (Anh vd., 2021; Chengd vd., 2011). UMS'lerin geniş kullanım çeşitliliği sonucunda; biyota, sucul ortam, atık su, çamur, hava ve sedimentlerde düşük yüzey gerilimleri ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle kapsamlı olarak çevresel varlıklarını yansıtmaktadır. Oktametilsiklotetrasiloksan (D4), Dekametilsiklopentasiloksan (D5) ve Dodekametilsikloheksasiloksan (D6) halkalı yapıda UMS, Oktametiltrisiloksan (L3), Dekametiltetrasiloksan (L4) ve Dodekametilpentasiloksan (L5) ise doğrusal yapıda UMS bileşikleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu bileşikler Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Ekonomik İş Birliği ve Kalkınma Kuruluşu (OECD) tarafından yüksek üretim hacimli (HPV) kimyasallar olarak gösterilmiştir (Tran ve Kannan, 2015). UMS bileşikleri günlük yaşantımızda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu nedenle AAT hatlarına ulaşmaları kaçınılmazdır. Fiziko-kimyasal özelliklerinden dolayı genellikle atıksu arıtımı sırasında bozunmazlar, bunun yerine buharlaşma ve çamur partiküllerine adsorplanarak su hattından uzaklaşırlar (Bletsou vd., 2013).

Tablo 2.3. UMS Bileşiklerinin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri (Sanchez-Soberon vd., 2022; Guo vd., 2019; Kim vd., 2018)

Bileşik Kısaltma Molekül formülü	Kimyasal yapısı	Molekül ağırlığı (g mol ⁻¹)	Kaynama noktası (°C)	Buhar basıncı (Pa, 25 °C)	Suda çözünürlük (µg L ⁻¹ , 23 °C)
Oktametilsiklotetrasiloksan D4 C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄		296,62	172	173	56,2
Dekametilsiklopentasiloksan D5 C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅		370,77	210	53	17,0
Dodekametilsikloheksasiloksan D6 C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆		444,92	245	2,7	5,13
Oktametiltrisiloksan L3 C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃		236,53	153	520	34,5
Dekametiltetrasiloksan L4 C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄		310,69	194	73	6,74
Dodekametilpentasiloksan L5 C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅		384,84	230	9,3	0,32

Yüksek hidrofobiklik ve yüksek Henry Yasası sabitinin farklı bir kombinasyonuna sahiptirler. Bu durum, UMS bileşiklerinin atıksu ve arıtma çamuru arıtımı sırasında atıksudan organik maddeye (biyokatılara), havaya ve de atık su akışı yoluyla alıcı ortama salındığını göstermektedir (Kim vd., 2018). Siloksanlar arasında, aromatik bileşiklerden D4, D5 ve D6 endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda halkalı siloksan bileşiklerinin, doğrusal yapıda olanlardan daha toksik olduğu belirtilmiştir (Nguyen vd., 2021; Homem vd., 2017).

Ayrıca bu bileşiklerin hem sudaki hem de karadaki yaşam üzerindeki doğrudan veya dolaylı toksik etkilerini bildiren çalışmalar mevcuttur. In vitro şartları altında yapılan bir çalışmada, D4 ve D5 bileşiklerine direct maruz kalmanın maruz kalma durumunda karaciğer ve akciğer gibi hayati organlarda hasara neden olduğu görülmüştür (Liebierman vd., 1999). 2014 yılında EPA tarafından sunulan raporda, D4 bileşiğinin çevresel kalıcılığının ve biyolojik birikim potansiyelinin yüksek olduğu belirtilmiştir (EPA, 2014).

Arıtma çamurlarının anaerobik arıtımı sonucunda biyogaz elde edilmekte ve yenilenebilir biyoyakıt yani yararlı ürün olarak kullanıldığı önceki bölümlerde anlatılmıştı. Ancak biogaz içerisinde bulunabilecek potansiyel yabancı maddeler (hidrojen sülfür, siloksanlar, su buharı ve metan olmayan diğer organik bileşikler gibi) elde edilen enerjinin verimini düşürmektedir. Biyogazdaki siloksan konsantrasyonları 10 ile 140 mg.m⁻³ arasında değişmektedir (Zhang vd., 2021; Wang vd., 2015). Ayrıca UMS bileşikleri atıksudan ve/veya arıtma çamurlarından uzaklaştırılmadığı takdirde tesiste bulunan ünitelerin mekanik aksamalarında korozyona sebep olmakta ve ısı ünitelerinden enerji çıkışının azalmasına sebep olmaktadır (Piechota, 2021; Dewil vd., 2006). Siloksanlar ile ilgili literatürde sunulan çalışmaların büyük bir kısmı biyogazın saflaştırılması için yöntemler geliştirmektedir. Katı arıtma hattına yani siloksanların çamurdan uzaklaştırılmasına, çevrede birikmesi ve biyogazda inhibisyonu önlenmesine yönelik yeni çözümler bulunmasına özel bir vurgu yapılmamıştır (Silva vd., 2021).

2.4 Ağır Metal Bileşikleri

Arıtma çamurları organik madde ve bitkilerin büyümesi için ihtiyaç duyduğu nitrojen, fosfor, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi değerli besinleri içerir. Toprağın biyokimyasal ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için gübre veya toprak iyileştirici olarak kullanılmaktadır (Hu vd., 2021). Bu yaklaşım hem çamur yönetimine umut verici bir seçenek hem de atık su arıtma tesislerinin toplam maliyetini azaltmaya katkı sağlamaktadır. Ancak arıtma çamurları aynı zamanda patojenleri, biyolojik olarak zayıf şekilde parçalanabilen organik bileşikler ve ağır metaller (toksik olanlar dahil) içerir. Arıtma çamurundaki ağır metaller evsel ve endüstriyel atık sulardan, yüzeysel akışlardan, ilaçlardan, vücut bakımı ve temizlik ürünlerinden ve illegal deşarjlardan kaynaklanmaktadır (Tytla, 2020).

Bu nedenle, çamurun arazi uygulamaları için yeniden kullanılmasından önce nem azaltma, ağır metal giderme ve patojenlerin etkisizleştirilmesine yönelik etkili çevre teknolojileri gerekmektedir.

Toprakta bulunan ağır metaller biyolojik olarak parçalanamazlar. Bu nedenle arıtma çamurlarının uzun süreli arazi uygulaması metallerin birikmesine yol açarak, eko-toksisiteye, toprak kirliliğine ve verimin düşmesine neden olmaktadır (Geng vd., 2020). Ağır metallerin çamurdan uzaklaştırılması bu sorunu çözmenin önemli bir adımıdır. Çamurdan ağır metallerin çıkarılması için, kimyasal ekstraksiyon, elektro kinetik uygulamaları ve süperkritik sıvı ekstraksiyonu gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır (Tang vd., 2017).

Arıtma çamurlarındaki ağır metal muhtevası, hem çevre ve halk sağlığı açısından hem de arıtma çamurlarının zirai amaçla gübre olarak kullanılmasını tehlikeli bir hale getirmektedir. Literatür verileri arıtma çamurlarındaki toplam ağır metal konsantrasyonunu kuru ağırlık bazında % 0,5 ile % 2 arasında değişebildiğini hatta çeşitli durumlarda bu değerin özellikle çinko (Zn), nikel (Ni), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), krom (Cr) ve bakır (Cu) gibi metal türleri için %6'ya ulaştığını göstermektedir. Özellikle kentsel nitelikli arıtma çamurlarının Pb ve Cd gibi toksik ağır metaller ile kirlenmesi birçok yerde artarak devam etmekte ve potansiyel bir tehdit oluşturmaktadır (Shi vd., 2015; Pathak vd., 2009).

Arıtma çamurunun yüksek su içeriği ve ağır metal muhtevası enerji tüketimini arttırmakta, transfer ve olası gıda güvenliği sorunlarını beraberinde getirmektedir. Dahası, arıtma çamurunun uygunsuz ya/ya da kontrolsüz kullanımı ağır metallerin çözünerek yeraltı suları, yüzey suları ve toprağın kirlenmesine yol açacaktır (Marchioretto ve ark. 2002). Taşıma zorlukları ve enerji tüketimi ikilemi ile çevre ve insan sağlığına yönelik potansiyel tehlikeler dikkate alındığında, susuzlaştırılabilirliğin iyileştirilmesi ve daha sonraki bertaraf ve arazi uygulaması öncesinde çamurdaki ağır metallerin uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır (Shi vd., 2015). Türkiye'de toprakta kullanılabilecek stabilize arıtma çamurunda müsaade edilecek ağır metal sınır değerleri (Tablo 2.4); Kurşun (Pb), Kadmiyum (Cd), Krom (Cr), Bakır (Cu), Nikel (Ni), Çinko (Zn) ve Cıva (Hg) için belirtilmiştir (Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik, EK I-B, 2010).

Bu tez çalışmasında Türkiye topraklarında düşük miktarlar da bile tehlike oluşturan ağır metallere Cu, Cd, Pb ve Zn konsantrasyonlarının ES işlemi sonucunda meydana gelen fazlar arasındaki dağılımı belirlenmiştir. ES işlemi sonunda oluşan elektro-susuzlaştırılmış çamurun toprakta kullanılabilirliği hakkında veri toplanmıştır.

Tablo 2.4. Toprakta kullanılacak stabilize arıtma çamurunda müsaade edilecek maksimum ağır metal muhtevaları (EK I-B, 2010).

Ağır Metal (Toplam)	Sınır Değerler (mg.kg⁻¹ kuru madde)
Kurşun (Pb)*	750
Kadmiyum (Cd)*	10
Krom (Cr)	1000
Bakır (Cu)*	1000
Nikel (Ni)	300
Çinko (Zn)*	2500
Civa (Hg)	10

(*Tez kapsamındaki hedef kirleticiler)

2.5 Kokulu Gazlar (H₂S ve NH₃)

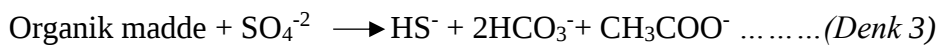
AAT'de koku potansiyeline sahip birimler arıtma çamurlarının işlenmesi basamaklarıdır. Arıtma çamuruna uygulanan çürütme, yoğunlaştırma ya da susuzlaştırma işlemlerinden sonra oluşan biyokütle düşük hacim veya zengin besin içeriği nedeniyle araziye uygulandığında kokulu biyokütle son ürünü toprağa geçerek koku oluşumuna devam etmektedir (Higgins vd., 2004). Çamur üretimi, çürütülmesi, susuzlaştırılması, kompostlama, depolama, yakma, kurutulması veya diğer bertaraf işlemleri sırasında kokulu bileşiklerin türlerini ve dayanıklılığını araştırmak için çok sayıda çalışma yapılmış (Stuetz vd., 1999; Gostelow vd., 2001; Chang vd., 2005; Fraikin vd., 2011) bilginiz dahilinde ES işlemlerinin koku potansiyeli konusunda araştırma mevcut değildir.

Çamura uygulanan işlemler sırasında üretilen birçok farklı özellikte kokulu bileşik olmakla birlikte bunların çoğunluğunu özellikle azot ve kükürt içeren bileşikler oluşturmaktadır.

Hidrojen sülfür (H₂S), metil merkaptan (MT), metil sülfür (DMS), karbon disülfür (CS₂) ve dimetil disülfür (DMDs) dahil olmak üzere amonyak (NH₃) ve uçucu sülfür bileşikleri, arıtma çamurunun aerobik kompostlaması sırasında koku oluşumuna katkıda bulunurlar (Han vd., 2018). Çamur kurutma işlemi sırasında indirgenmiş sülfür, anaerobik çamur çürütme işleminde ise H₂S biyogazda yan ürün olarak meydana gelmektedir. İnsanlar için zararlı H₂S yoğunluğu 20 ppm'den sonra başlamaktadır. Yüksek yoğunluklarda koku alma sinirlerinde ciddi hasarlara neden olmakta, solunumla vücuda alındığında toksik etki gösterir (Akman vd.,2012). Biyokütlenin pH'ı yaklaşık olarak 8,5 olduğundan, H₂S oluşumunu önleyen aerobik koşullarda kolayca oksitlenebilen H₂S yerine HS⁻ daha baskın olacaktır (Fisher vd., 2019).

Yakma ve kompostlama gibi bertaraf işlemlerinde arıtma çamurun yüksek kükürt ve azot içeriği nedeniyle yüksek konsantrasyonlarda azot oksitler (NO_x) ve sülfür dioksit (SO₂) gibi gazlar atmosfere salınmaktadır (Hort vd., 2009; Dhar vd., 2011). Atık su toplama sistemleri ve arıtma tesislerinden atmosfere ulaşan kokulu emisyonlar ve sızıntılar, inorganik/organik gazları ve buharları içerir. Bu bileşiklerin çoğu, kükürt ve azot içeren organik maddelerin anaerobik bozunmasından gelir (Dincer ve Muezzinoglu, 2008). AAT'de kötü kokulu ve yüksek uçuculuktaki bileşikler genellikle düşük koku eşik değerine sahip olmakla tanınmaktadırlar. Bu da düşük konsantrasyonların oldukça rahatsız edici koku seviyeleri oluşturabileceği anlamına gelmektedir. Ayrıca, atmosferdeki fotokimyasal duman ve ikincil partikül kirleticilerin oluşumunda rol oynarlar (Ren vd., 2019).

H₂S ve NH₃ gazları inorganik tuzlar ile kükürt ve azot içeren organik maddelerin biyokimyasal reaksiyonlarından ortaya çıkmaktadır. Sülfat iyonları, anaerobik koşullar altında sülfat indirgeyen bakteriler tarafından H₂S'e dönüştürülebilir. Ayrıca Deklem 3'de gösterildiği gibi bu bakteriler sülfatı son elektron alıcısı olarak düşük moleküler ağırlıklı organik maddeleri kullanabilir ve sonuç olarak sülfid üretebilirler (H. Gao vd., 2017).



Kokulu gazların hava kirliliğine ek olarak yaşam kalitesini etkilediği, iştahsızlık ve uykusuzluk gibi sağlık belirtilerine de neden olduğu görülmektedir. Koku bileşenleri, giriş atık su özelliği, atık su arıtma prosesi ve çamur yönetimindeki farklılıklar nedeniyle çeşitlilik gösterir. Kötü kokulu H_2S ve NH_3 içeren gazlar, çamurun katı veya sıvı fazındaki sülfürün ve azotun kimyasal veya biyokimyasal reaksiyonlarından türetilir. Bu tez çalışmasında ES prosesi sonucunda uçucu forma geçen kokulu gazların konsantrasyonları ve koku aktivite değerleri belirlenmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Arıtma Çamuru Numunesi ve Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan çamur numuneleri, Bolu Kentsel Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nden temin edilmiştir. Tesis, biyolojik arıtma esasına dayanarak, ızgara/kum ve yağ tutucu/havalandırma havuzu/son çökeltim havuzu ünitelerinden oluşmaktadır. Çalışmada kullanılan atık aktif çamur örnekleri, havalandırma havuzu geri devir hattından temin edilmiştir. Tesis modifiye edilmiş AÇ sistemi (biyolojik nitruent giderimi için) ile günde 77 000 m³ kentsel nitelikli atıksu arıtma kapasitesine sahiptir. Çamur numuneleri gün içerisinde zaman kaybetmeden laboratuvara ulaştırılmış ve 48 saat yoğunlaştırma için bekletildikten sonra üst suyu uzaklaştırılarak ham çamur analizleri yapılmıştır. Numuneler, çalışma süresinde +4°C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Ham çamur numunesinin reaktöre giriş özellikleri, literatürde ES prosesi için tercih edilen numuneler ile paralel olarak atık aktif çamur numunesidir (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Ham Çamur Numunesinin Fiziko-Kimyasal Özellikleri.

Referans	Bu çalışma	Gao vd., 2021	Zhang vd., 2021	Rumky vd., 2021	Sha vd., 2020
pH	6,7 ± 0,04	6,8 ± 0,04	6,4 ± 0,03	6,5 ± 0,3	7,3 ± 0,1
KM (%)	2,9 ± 0,4	2,0 ± 0,4	2,8 ± 0,3	2,5 ± 0,3	14,0 ± 0,3
KES (sn)	16,7 ± 1,2	27,1 ± 0,6	54,4 ± 1,1	10,7 ± 2,4	—
İletkenlik (µS cm ⁻¹)	927 ± 44	1001 ± 80	2600 ± 580	1300 ± 110	554 ± 42

Ham çamurun katı madde (KM, %) içeriği standart yöntemlere göre hesaplanmıştır (SM 2540-B, APHA, 2005). Çamurun susuzlaştırılabilirliğini belirlemek için kapiler emme süresi (KES, SM-2710 G), bir KES analizörü (model 304, Triton) tarafından test edildi. Laboratuvarda bulunan taşınabilir pH/ORP ölçüm cihazı (Hanna marka, SM 4500-H⁺ B) kullanılarak pH, iletkenlik, Oksidasyon İndirgeme Potansiyeli (ORP) ve Toplam Çözülmüş Katılar (TDS) ölçüldü. Analizler için kullanılan her bir cihaz düzenli olarak kalibre edilmiştir.

ES işlemi sonrasında elde edilen susuz çamurun %KM içeriği, (Rao vd., 2022) çalışması ile aynı yöntem kullanılarak hesaplanmıştır (Denklem 4). Eşitlikte; %KM susuz çamurun kuru katı madde içeriği, M_1 ve M_2 ise sırasıyla ES öncesi ve ES sonrası çamur kütlesinin kuru ağırlığını (24 saat, $100 \pm 5^\circ\text{C}$) (g) ifade etmektedir.

Aynı zamanda, bu çalışmada çamur örneklerinin sabit tartım ağırlığına ulaşabilmesi için bazı numunelerde 24 saatten fazla etüvde kurutma yapılmıştır.

$$\%KM_{\text{susuz çamur}} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \dots\dots\dots \text{Denklem 4}$$

ES işlemi sırasında güzenekli katotdan geçerek dereceli beherde toplanan çıkış suyunun (filtrat) hızı başka bir ifadeyle filtrat akış hızı (q) Denklem 5 kullanılarak belirlenmiştir (Liu vd., 2021). Burada; q ; filtrat akış hızını (g.dk-1), m_1 ve m_2 ; elektronik tartı üzerinde okunan ağırlığı (g) ve t_1 ve t_2 , ilk ve son değerlerin kaydedildiği zamanı (dk) temsil etmektedir.

$$q = \frac{m_2 - m_1}{t_2 - t_1} \dots\dots\dots \text{Denklem 5}$$

Susuzlaştırma işleminde proses parametrelerinin katı-sıvı ayrımı üzerindeki etkisini bulmak amacıyla Tutulan katı madde (%) kapasitesi Denklem 6 ile hesaplanmıştır (Metcalf ve Eddy, 2003). Bu indeks, başlangıç katı içeriği ile filtrat katı içeriği arasındaki ilişkiyi esas alarak susuzlaştırma verimini temsil eder (Bertanza vd., 2014). Eşitlikte; C_r : filtratın KM konsantrasyonu (%), C_c : susuz çamurdaki KM konsantrasyonu (%) ve C_s : ham çamurun KM konsantrasyonu (%) olarak hesaplanmıştır.

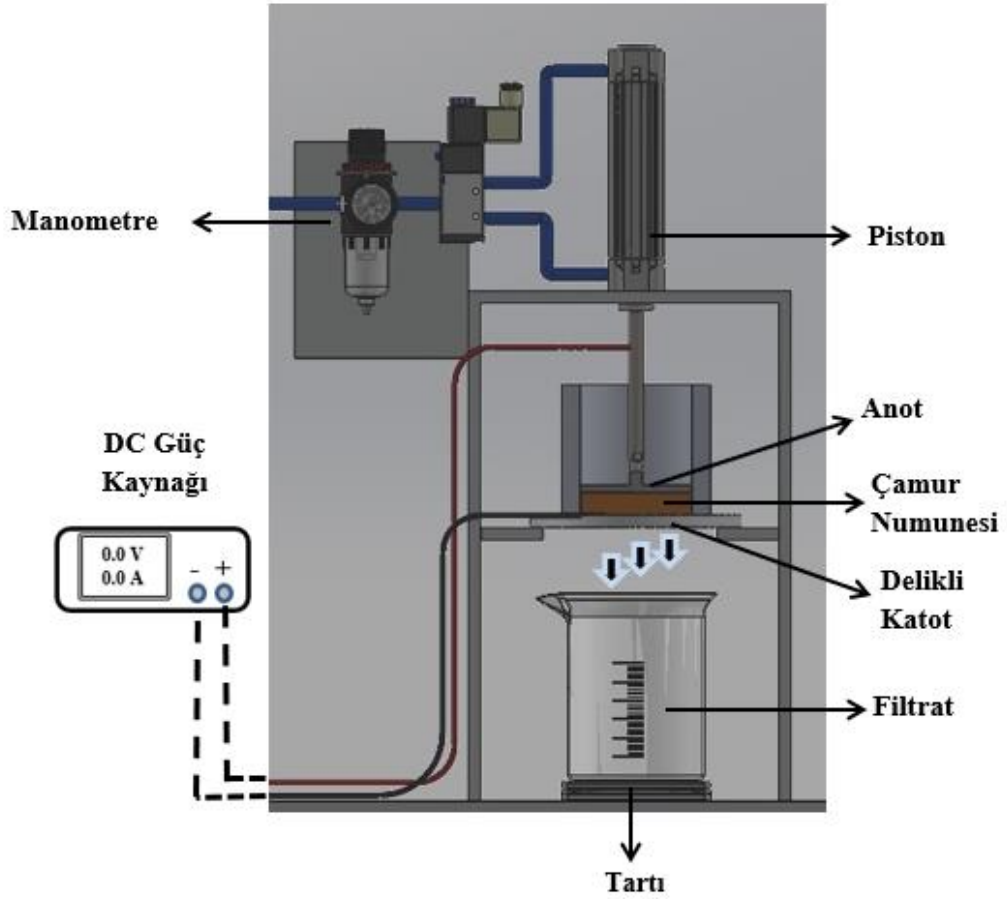
$$\text{Tutulan KM (\%)} = \left[1 - \frac{(C_r(C_c - C_s))}{(C_s(C_c - C_r))} \right] \times 100 \dots\dots\dots \text{Denklem 6}$$

3.2 Laboratuvar Ölçekli ES Reaktörü

ES işlemi, Çevre Mühendisliği Bölümü Su Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.1'de gösterilen ES reaktörü ile gerçekleştirilmiştir.

Yatay olarak yerleştirilen paslanmaz çelik elektrotlar ile düşey yönde elektrik alanı oluşturulmuştur. Paslanmaz çelik elektrotların elektro-kimyasal arıtma sırasında korozyon direncine sahip olmaları nedeniyle etkin bir şekilde kullanılabileceği literatürde kanıtlanmıştır (Sun vd., 2017; Huang vd., 2022). Kesikli olarak işletilen reaktörün etkili hacmi yaklaşık 300 mL'dir. Reaktörün iç çapı ve çamur bölmesi 11 cm olarak kestamit silindirik malzemeden imal edilmiştir. Silindirin üstüne piston tipi basınç uygulayacak bir düzenek yerleştirilmiş ve hava kompresörü ile istenen basınç seviyelerinde (100-300 kPa) çamur silindirik reaktör haznesi içerisinde sıkıştırılmıştır. Anot plakası 7 cm çapında ve 1 cm kalınlığında olup aynı zamanda piston yüzeyi görevi de görmektedir. Katot plakası ise 9 cm çapında ve filtratın geçişini mümkün kılmak için gözenekli (delikli) yapıdadır. (Conrardy vd., 2016), filtre malzemesinin elektrik direnci ve enerji tüketimi açısından ES deneylerinin verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu bildirmiştir. Bu nedenle ES prosesi sonunda susuz çamur elde etmek için gözenekli katot elektrodu üzerine 25 µm gözenek boyutlu polipropilen (PP, Sigma-Aldrich) filtre bezi yerleştirildi.

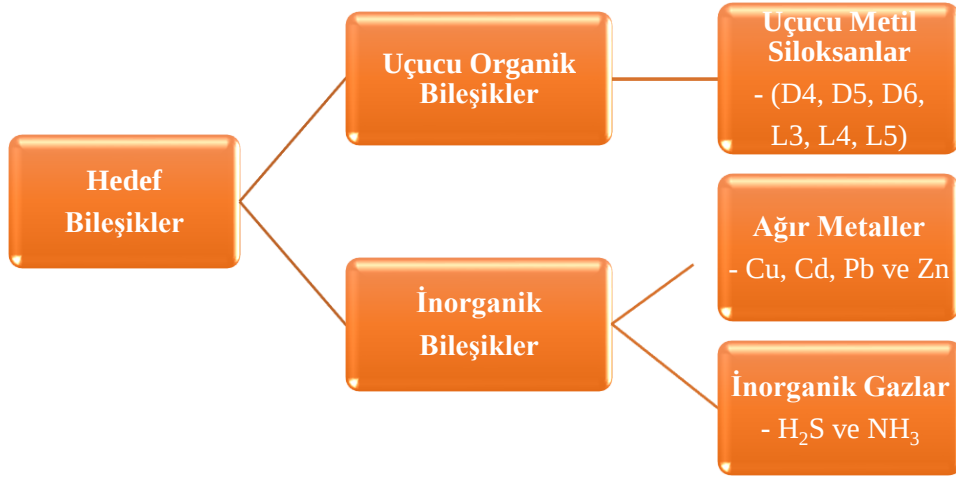
Her ES deneyinde 200 mL çamur numunesi kullanıldı ve çamurun başlangıç kalınlığı 10 mm olarak belirlenmiştir. ES deneylerinde Doğru Akım (DC) güç kaynağının (GW Instek), artı (+) ve eksi (-) kutuplarına anot ve katot elektrotları sırasıyla bağlanarak maksimum 30V potansiyel ve 2A akım uygulanmıştır. İşlem sonucunda oluşan çıkış suyu (filtrat) elektronik tartı üzerine yerleştirilen dereceli beher yardımıyla toplanmıştır. Ayrıca, filtrat ve uygulanan akımda meydana gelen değişiklikleri takip etmek için işlem boyunca her üç (3) dakikada bir değerler kayıt altına alınmıştır.



Şekil 3.1. ES Reaktörü.

3.3 Kütle Dağılımı Hesaplaması

Arıtma çamurlarında bulunan organik kirleticiler, kokulu inorganik gazlar ve ağır metaller gibi zararlı bileşiklerin ES hücresindeki göçünü ve/veya dönüşümünü belirlemek bu çalışmadaki temel noktadır. Bu noktada Şekil 3.2’de şematize edilen hedef bileşikler için ES öncesinde ham çamurda tayin edilmiş ve aynı şekilde proses sonrası oluşan fazlar arasında da belirlenerek kütle dağılımı belirlenmiştir.



Şekil 3.2. ES Reaktöründe Kütle Dağılımı Belirlenen Hedef Kirleticiler.

Denklem 7’de gösterilen kütle dağılımı her bir hedef kirleticisi için zamana bağlı olarak hesaplanmıştır. Böylece ES ünitelerinin, proses sırasında çıkış suyu, susuz çamur ve atmosfere salınan gaz miktarı arasında ilişki belirlenmiş, kirleticisi ya da arıtım faktörleri hedef kirleticiler için oluşturulmuştur. Öncelikle ham çamur içerisinde konsantrasyonları hesaplanmış, daha sonra oluşan fazlar arasındaki miktarları sırasıyla susuz çamur, filtrat ve gaz fazında Denklem; 5, 6 ve 7 kullanılarak bulunmuştur.

$$\frac{dm_{ham\ çamur}}{dt} = \frac{dm_{susuz\ çamur}}{dt} + \frac{dm_{filtrat}}{dt} + \frac{dm_{gaz}}{dt} \dots\dots\dots Denklem 7$$

$$\% m_{susuz\ çamur} = (m_{ham\ çamur} - (m_{filtrat} + m_{gaz}))/m_{ham\ çamur} \times 100 \quad (8)$$

$$\% m_{filtrat} = (m_{ham\ çamur} - (m_{susuz\ çamur} + m_{gaz}))/m_{ham\ çamur} \times 100 \quad (9)$$

$$\% m_{gaz} = (m_{ham\ çamur} - (m_{filtrat} + m_{susuz\ çamur}))/m_{ham\ çamur} \times 100 \quad (10)$$

Yukarıda verilen denklemlerde (Denklem 7, 8, 9 ve 10),

$m_{ham\ çamur}$; ES işlemi öncesinde giriş çamur içerisinde hedef kirleticilerin konsantrasyonunu ($\mu\text{g.mL}^{-1}$),

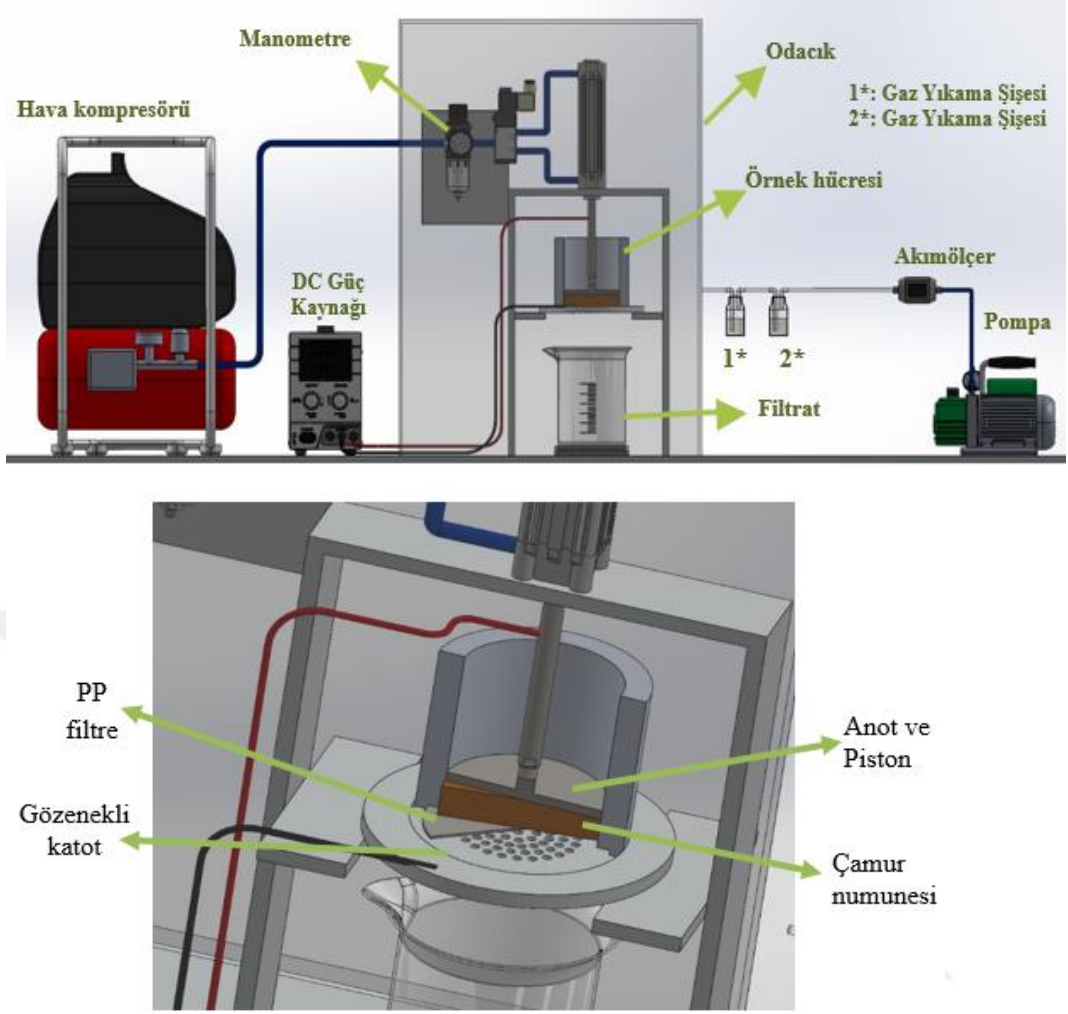
$m_{susuz\ çamur}$; ES sonrasında oluşan susuz çamurun başka bir ifadeyle çamur kekinin içerisindeki hedef kirleticilerin konsantrasyonunu ($\mu\text{g.mL}^{-1}$),

m_{filtrat} ; ES sonrasında belli oranda çamurdan ayrılan bağlı ve serbest suyun yani filtratın içerisindeki hedef kirleticilerin konsantrasyonunu ($\mu\text{g.mL}^{-1}$),

m_{gaz} ; Ham çamur bünyesindeki inorganik ve organik nitelikteki uçucu kirleticilerin ES işlemi sırasında meydana gelen ohmik ısınma ve çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucunda gaz formuna geçen kirleticilerin konsantrasyonunu ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) ifade etmektedir.

3.4 Kirleticilerin Örneklenmesi

Literatürde ES işlemi atmosfere açık olarak gerçekleştirilmekte ve oluşan gaz doğrudan atmosfere verilmektedir. Çalışmamızın özgün noktası olarak ES reaktörü bir odacık içerisine yerleştirilerek sızdırmazlık sağlanmıştır. Proses sırasında meydana gelen gaz, sistemden 1 L/dak 'lık çekiş hızına ayarlanan vakum pompası yardımı ile alınmış ve hedef kirleticiler tayin edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. ES Reaktörü Örneklemesi (üst) ve Numune Hücresinin Detaylı Yakın Gösterimi (alt).

ES işleminde sonra PP filtre üzerinde toplanan susuz çamur numunesi cam petri kabına, gözenekli katotdan geçerek dereceli beherde biriken filtrat mezurda toplanmış, gaz fazındaki uçucu forma geçen kirleticiler ise 1 ve 2 numaralı gaz yıkama şişelerinde toplanmışlardır.

- ✓ UMS bileşikleri Hekzan-Etilasetat karışımı içeren gaz yıkama şişesindeki çözeltinin ekstraksiyonu ile yapılmıştır. Sıvı ekstraktlar içerisindeki toplam UMS konsantrasyonu GC-MS cihazı ile tayin edilmiştir (EPA TO-17, 1999).
- ✓ Uçucu formdaki ağır metal bileşikleri şelat yapıcı ligandlar kullanılarak kolorimetrik olarak spektrofotometrede ölçülmüştür (Topuz vd., 2019; 2017).

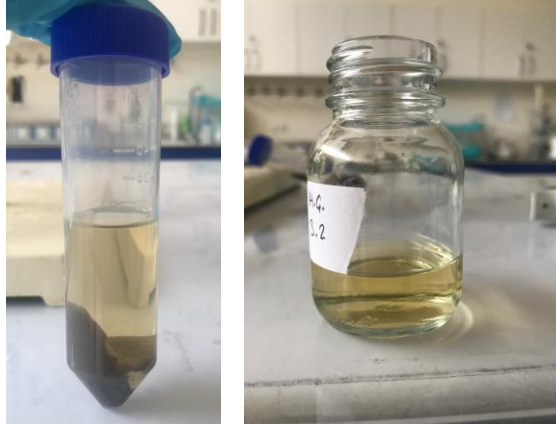
- ✓ Gaz fazındaki H_2S , EPA Yöntem 11'e göre ölçülmüştür (EPA, 2017). Sistemden örneklenen gaz, kadmiyum sülfat ($CdSO_4$) çözeltisi içeren cam gaz yıkama şişelerinden geçirilerek, iyodimetrik titrasyon yöntemiyle hesaplanmıştır (Rattanaya vd., 2020; Chou vd., 2016).
- ✓ Gaz fazındaki NH_3 , $CdSO_4$ (pH~3) içeren iki gaz yıkama şişesinde (bir tanesi destekleyici olarak) amonyum (NH_4^+) formunda tutulmuştur. Toplanan numuneler Nessler reaktifi ile verdiği renk değişiminin kolorimetrik olarak ölçülmesiyle spektrofotometrede hesaplanmıştır (Zhou ve Boyd, 2016).

Daha sonra enstrümental analiz için ön derişim basamaklarında sırasıyla aşağıdaki deney prosedürleri uygulanmıştır.

3.5 Numunelerin Hazırlanması

3.5.1 UMS Bileşiklerinin Ön İşlemi

Ham çamur, susuz çamur ve filtrat: UMS bileşiklerinin ekstraksiyonu için 20 mL ham çamur, 5 g susuz çamur ve 25 mL filtrat numunesi kullanılmıştır. Santrifüj tüplerine alınan ham çamur, susuz çamur ve filtrat numunelerine sırasıyla Hexan-Etilasetat (10:10 mL, Hex-EA), (5:5 mL Hex-EA) ve (7,5:7,5 mL Hex-EA) eklenmiştir. Ayrıca ekstraksiyon işlemi başlamadan önce kalite control hesaplaması için surrogate standard olarak 5 ppm 130 μ L tetrakis silan (trimetilsililoksi, TMS, Sigma) tüm numunelere eklenmiş ve 5 dk vorteks işlemi uygulanmıştır. Daha sonra numuneler 30 dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Ardından katı ve sıvı ayrımı için 3000 rpm'de 10 dk santrifüj cihazında işlem gördükten sonra üst suyu alınarak olası nem giderimi için Na_2SO_4 kolonundan geçirilmiştir (Fotoğraf 3.1). Tüm ekstraktlar gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC/MS) analizi için düşük N_2 gazı akışı altında (Fotoğraf 3.2) 1 mL'ye konsantre edilmiştir (Horii vd., 2019; Liu vd., 2021).



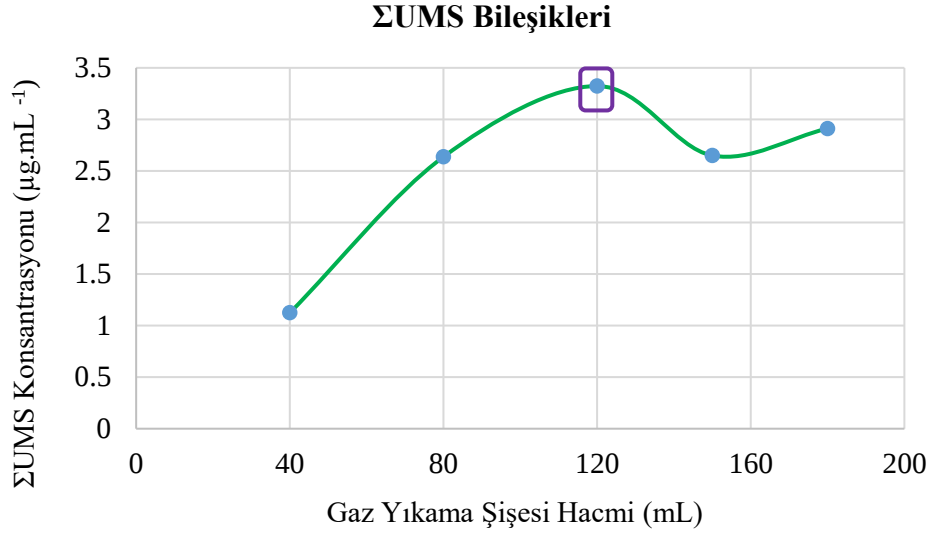
Fotoğraf 3.1. Santrifüj sonrası ve Na₂SO₄ kolonundan geçen ekstraktlar.



Fotoğraf 3.2. N₂ gazı akışı altında hacim azaltımı.

ES işlemi sırasında oluşan gaz fazındaki UMS bileşikleri Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilen 1 ve 2 no.lu gaz yıkama şişelerinden ayarlı debimetre ile vakum pompası yardımıyla çekilmiştir. Burada 1 no.lu şişede Hex-EA karışımı bulunurken, olası su buharının pompaya ulaşmasını önlemek için 2 no.lu şişe silika jel ile dolgulanmıştır. Maksimum kapasitesi 250 mL olan şişelerde kullanılan karışım (Hex-EA, 1:1, V:V) miktarının belirlenmesi için optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla 40, 80, 120, 150 ve 180 mL toplam hacminde ve aynı işletim şartları altında 3 tekrarlı örneklemeler yapılmıştır. Sistemden çekilen gaz içerisinde bulunan UMS bileşiklerinin en yüksek absorplanan miktarının hangi hacimde olduğu belirlenmiştir.

Şekil 3.4.'de görüleceği üzere 120 mL içeren karışım hacminde, en yüksek toplam UMS konsantrasyonu elde edilmiştir. Bu aşamadan sonra ES deneyleri bu kısımda tayin edilen çözücü hacmi kullanılarak tamamlanmıştır.



Şekil 3.4. UMS Bileşikleri Örnekleme Hacmi Optimizasyonu.

3.5.2 Ağır Metal Bileşiklerinin Ön İşlemi

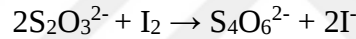
ES işlemi öncesinde reaktöre giren ham çamur numunesi ve işlem sonrasında oluşan susuz çamur, filtrat ve gaz fazındaki metal bileşiklerinin konsantrasyonu çözünen fazlarda hesaplanmıştır. Metal bileşikleri (Cu, Cd, Pb ve Zn) çamur matrislerinde ve gaz formunda ayrı ayrı tayin edilmiştir.

Çözünmüş faz için; oda sıcaklığında bulunan ham çamur, susuz çamur ve filtrat santrifüj cihazında 3000 rpm hızında ve 10 dk işlem gördü. Üst suyu alındı ve 0,45 µm gözenek çapına sahip selüloz asetat filtreden geçirildi. Daha sonra sentez ve ticari ligandlar kullanılarak UV-VIS spektrofotometrede (Pharo 300, Merck) metallerin tayini yapılmıştır.

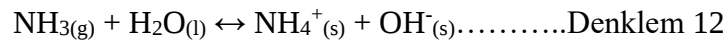
3.6 Kokulu Gazların (H₂S ve NH₃) Tayin Yöntemi

ES işlemi sırasında meydana gelen H₂S, “EPA Metot 11: Petrol rafinerilerindeki yakıt gazı akışlarında hidrojen sülfür içeriğinin belirlenmesi” yöntemi adepte edilerek ölçülmüştür (EPA, 2017). İşlem sırasında meydana gelen gaz hacmi sistemden vakum pompasıyla çekilmiş ve hem NH₃ hem de H₂S tayini için 120 mL CdSO₄ (0,05 M; pH~3) çözeltisi içeren teflon borularla seri olarak bağlı gaz yıkama şişelerinde (2 adet) absorplanmıştır. İkinci (2.) gaz yıkama şişesi destekleyici kontrol olarak kullanılmış (tuzak) ve konsantrasyon hesaplanırken her iki şişedeki miktarlar toplanmıştır (Rattanaya vd., 2020).

H₂S numunesi, yukarıda da anlatıldığı üzere H₂S ile temas ettiğinde kadmiyum sülfüre (CdS) dönüşen kadmiyum sülfat (CdSO₄) içeren şişede toplandı. Daha sonra H₂S konsantrasyonu, Denklem 11'de verildiği gibi iyodimetrik yöntemle oluşturulan CdS miktarı cinsinden ölçüldü (Louhichi vd., 2016). Bu yöntemde yükseltgeyici madde olarak iyot çözeltisi (0,1 N) kullanılmıştır.



Gaz fazındaki NH₃, ham çamur, susuz çamur ve filtrat içerisinde amonyum (NH₄⁺) formunda Nessler reaktifi ile verdiği renk değişiminin kolorimetrik olarak ölçülmesiyle spektrofotometrede hesaplanmıştır (Li vd., 2020; Zhou ve Boyd, 2016).



3.7 Enstrümantal Analiz

Ön işlemi tamamlanan çamur, filtrat ve gaz fazı numunelerinde doğrusal (L3, L4 ve L5) ve halkalı yapıdaki (D4, D5 ve D6) UMS bileşikler kütlesi seçici detektörü bulunan gaz kromatografi sistemi (GC-MS, Thermo Scientific Trace 1300) ile analiz edilmiştir (Fotoğraf 3.3). Kromatografik kolon için TG-624 (30,0 m×0.25 mm ×1.4 µm) ve taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır.



Fotoğraf 3.3. GC-MS Cihazı.

UMS bileşikler kolon içerisinde tutulma süreleri, belirleyici ve doğrulama iyonları kullanılarak tanımlanmıştır (Tablo 3.2). Literatürde atıksu ve atmosfer örneklemelerinde de sıkça kullanılan TMS (M4Q) bileşiği iç standart (surrogate) olarak kullanılmıştır (Huang vd., 2020; Li vd., 2020). UMS konsantrasyonları, 7 noktalı kalibrasyon standartlarından (0,1; 0,2; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0; 5,0 µg/ml) 1 µl enjekte edilerek örnekler ile aynı şartlarda tayin edilmiştir. Standartlara ait kromatogram örneği ve Kalibrasyon grafikleri Ek-1’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Analiz Parametreleri.

Bileşikler	Tutulma süresi (dk)	Belirleyici iyon kaynağı (m/z)
L3	5,74	103, 147, 221*
D4	8,52	193, 282, 281*
L4	10,06	45, 207* , 295
D5	11,81	59, 73* , 355
TMS	12,30	148* , 207, 282
L5	13,25	191* , 281* , 369
D6	14,71	283* , 341* , 429

*Ana pikler **kalin** fontta gösterilmiştir

Ham çamurda ve ES işleminden sonra oluşan matrislerde çözünmüş fazda bulunan ağır metal bileşiklerinin (Cu, Cd, Pb ve Zn) tayini için 190-1100 nm dalga boyu aralığında 1 cm'lik bir kuartz hücresi bulunan UV-VIS spektrofotometresi (Merck Pharo-300) kullanılmıştır (Fotoğraf 3.4).



Fotoğraf 3.4. UV-VIS Spektrofotometresi.

Cu (II) tayini, Triton X-100 yüzey aktif madde ortamında dimetil morfolin ditiyokarbamat (DMMDTC) kompleksi kullanılarak yapılmıştır. Bu spektrofotometrik yöntemde Cu(II) iyonu renkli DMMDTC kompleksinin dalga boyu 460 nm olarak seçilmiştir (Topuz vd., 2017). Cihaz ölçümlerinde kullanılan kalibrasyon çözeltileri için Cu (II)'nin HNO₃'teki 1000 mg.L⁻¹ (Merck) stok çözeltisi kullanılmıştır.

Pb (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının absorpsanları ditizon (DTZ) reaktifinde (Merck) 510, 542 ve 520 nm dalga boylarında ölçülmüştür. Metal bileşiklerinin konsantrasyonu UV-VIS spektrofotometrisi kullanılarak sırasıyla 12, 7–10 ve 4–6 pH aralığında belirlenmiştir (Topuz vd., 2019). Örneklerin pH'ı asetat tampon çözeltisi (4-7) ile ayarlanmıştır. Çevresel su numunelerinde başarıyla kullanılan bu yöntem çamur matrisinde de anlamlı sonuçlar vermiştir.

3.8 Kalite Kontrol ve Kalite Güvence

Kullanılan tüm cam malzemeler aseton ve hekzan ile yıkanmış ve 105 °C'de kurutulmuştur. Hem ham çamur hem de ES sonrası oluşan tüm fazlar arasındaki örnekler için üçer şahit (blank) numune işlem basamaklarından kaynaklanabilecek herhangi bir kontaminasyonu tespit etmek için hazırlanmıştır. Tüm blankler çamur numunelerine uygulanan aynı işlem basamaklarına tabii tutulmuştur. Tablo 3.3'te UMS ve metal bileşikleri için tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) ile geri kazanım oranları (%) verilmiştir. Tayin algılama sınırının üzerinde çıkan blank değerleri için tüm matrislerdeki numunelerde düzeltme işlemi yapılmıştır.

UMS bileşikleri için kalibrasyon grafikleri 6 UMS bileşiğini içeren sertifikalı standart madde karışım çözeltisi seyreltilerek belirlenmiştir (toluen içerisinde 1000 mg.L⁻¹, CPA Chem). Ayrıca inorganik bileşiklerin örneklemede kullanılan tüm cam malzemeler %10'luk nitrik asitle (HNO₃) temizlenip ardından deiyonize su ile yıkanarak kullanılmıştır. Cu, Cd, Pb ve Zn bileşiklerinin UV-VIS ölçümlerinde kullanılan kalibrasyon çözeltileri için HNO₃'teki 1000 mg.L⁻¹ (Merck) stok çözeltileri kullanılmıştır. Kalibrasyon grafikleri EK-2'de verilmiştir.



Tablo 3.3. UMS ve Metal bileşiklerinin LOD, LOQ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) ve Geri Kazanım Oranları (%).

Bileşikler	LOD				LOQ				Geri Kazanım (%)			
	Ham Çamur	Susuz Çamur	Filtrat	Gaz	Ham Çamur	Susuz Çamur	Filtrat	Gaz	Ham Çamur	Susuz Çamur	Filtrat	Gaz
L3	0,0096	0,0097	0,0142	0,0250	0,0320	0,0323	0,0473	0,0833	70-85	61-73	81-88	56-71
D4	0,0195	0,0239	0,0123	0,0068	0,0651	0,0798	0,0411	0,0228	60-92	89-93	60-89	66-75
L4	0,0246	0,0413	0,0167	0,0324	0,0820	0,1377	0,0556	0,1080	91-98	71-78	83-110	72-87
D5	0,0197	0,0155	0,0166	0,0127	0,0657	0,0517	0,0553	0,0423	104 – 110	72-77	87-91	52-79
TMS	0,0756	0,0896	0,1712	0,1814	0,2518	0,2986	0,5707	0,6046	82-91	88-103	81-85	77-83
L5	0,0161	0,0220	0,0135	0,0187	0,0537	0,0733	0,0451	0,0624	92 – 106	67-81	71-83	56-77
D6	0,0156	0,1187	0,0665	0,0156	0,0520	0,3957	0,2216	0,0520	90-107	80-92	88-102	51-87
Cd	0,0394	0,0078	0,0246	0,0445	0,1315	0,0258	0,0821	0,1482	109	93	88	94
Cu	0,0384	0,0005	0,0332	0,0216	0,1279	0,0016	0,1107	0,0720	87	98	94	112
Pb	0,0322	0,0110	0,0271	0,0024	0,1074	0,0367	0,0902	0,0080	105	91	106	92
Zn	0,0394	0,0138	0,0246	0,0410	0,1315	0,0459	0,0821	0,1367	116	89	93	85

3.9 İstatiksel Değerlendirme

ES reaktörü işletilmesinde bağımsız değişkenlerin (Basınç, işletim süresi, uygulanan voltaj); bağımlı değişken (elektro-susuzlaştırılmış (susuz) çamur %KM içeriği) üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla Box-Behnken İstatistiksel Analizi kullanılmıştır. Bir yanıt yüzeyi dizaynı olan Box-Behnken Dizaynı ile ES reaktörü ile susuzlaştırma işlemi ile katı madde içeriği yüksek çamur üretebilecek şekilde işletme şartlarının optimum seviyeleri belirlenmiştir. George E. P. Box ve Donald Behnken tarafından geliştirilen bu dizayn ile bağımlı işletme değişkenler üzerinde birden fazla bağımsız değişkenin etkileri saptanabilmektedir (Box ve Behnken, 1960).

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i X_i + \sum_{i=1}^k B_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k B_{ij} X_i X_j \dots\dots \text{Denklem 13}$$

Dizayna göre oluşturulan her bir bağımlı değişken için 15 etaplık deneysel çalışma prosedürü sonunda her bir bağımlı değişken için cevap fonksiyonu adı verilen denklemler oluşturulur (Denklem 13).

Tablo 3.4. Bağımsız değişken değerleri.

Deney No	Voltaj (V)	Basınç (kPa)	Süre (dk)
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki kolayca grafiklendirilebilir (Montgomery, 1991). Denklem 13'te Y tahmin edilen cevap fonksiyonunu, B0, B1, B2,..., fonksiyon katsayılarını ve X1, X2, X3 bağımsız değişken parametrelerini belirtmektedir. ES işlemi sırasında maksimum KM içeriğine ulaşmak için optimize edilen işletim şartlarında; (1) voltaj, (2) basınç ve (3) süre bağımsız değişkenlerinin “-1” verilen en küçük değeri, “1” en büyük değeri ve “0” ise ortalama değeri temsil etmektedir (Tablo 3.4). Buna göre hazırlanan deney etaplarında ES işleminden sonraki her bir çamur matrisinde UMS, azot ve sülfür formları ile ağır metal türleri gaz formunda, çıkış suyu (filtrat) ve susuz çamurda tayin edilmiştir.

3.10 Emisyon Faktörü

Emisyon faktörleri, atmosfere salınan kirletici miktarını belirli bir aktivite ile ilişkilendirerek bağlantı kuran spesifik değerlerdir. Emisyon tahminleri, emisyon kontrol stratejileri geliştirmek, izin ve kontrol programlarının uygulanabilirliğini belirlemek, uygun azaltma stratejilerinin fizibilitesini ve etkilerini değerlendirmek için önemlidir (Prata vd., 2018). ES reaktörlerinde, kokulu gazların, uçucu forma geçen ağır metal ve UMS bileşikleri için öncelikle *Emisyon Akısı*, E (mg.m⁻².h⁻¹), Denklem 14'te gösterildiği gibi hesaplanmıştır (Li vd., 2021).

$$E = \frac{c \times V}{A \times t} \times 60 \dots \dots \dots \text{Denklem 14}$$

Denklem 14'te, c; gaz formdaki kirletici konsantrasyonu (µg.m⁻³), A; ES reaktörü silindir haznesinin yüzey alanı (m²), V; numune alma haznesinin (gaz yıkama şişesi) etkin hacmi (m³) ve t; örnekleme süresini (dk) ifade etmektedir.

$$EF = \frac{24 \times E \times A_t}{L} \dots \dots \dots \text{Denklem 15}$$

Uçucu formdaki her bir kirleticinin Emisyon Akısı hesaplandıktan sonra *Emisyon Faktörleri*, EF (µg.ton⁻¹ atık çamur), Denklem 15 kullanılarak üretilmiştir (R. Li, Han, Shen, Qi, Ding, vd., 2021). Burada, E; gazların emisyon akısını (µg.m⁻².h⁻¹), A_t; reaktörün yüzey alanı (m²), L; reaktörün toplam çamur susuzlaştırma kapasitesidir (ton).

3.11 Koku Aktivite Değeri (KAD)

Koku etkilerinin değerlendirilmesinde olfaksiyon ölçümü ve koku aktivite değerleri (KAD) iki alternatif yaklaşımdır (Liu vd., 2018). Olfaksiyon yöntemi, kokunun doğrudan duyu ölçümü ile algılanmasına dayanmaktadır. Ancak, zaman alıcı ve maliyetlidir. Ayrıca belirli maddelerin ofansif potansiyelini ölçmemektedir. KAD, koku özelliklerini tanımlamak ve her bir kokulu bileşiğin koku katkılarını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan maliyeti düşük bir yöntemdir. KAD, kokulu bir bileşiğin konsantrasyonu (C_i , $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ve koku eşik değeri (OT_i , $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) aracılığıyla hesaplanmaktadır (Wu vd., 2017; Liu vd., 2018). Bu noktada, kentsel özellikteki arıtma çamurunun ES prosesi sırasında reaktörden salınan NH_3 ve H_2S emisyonlarının hava kalitesine olan katkısını değerlendirmek üzere KAD, Denklem 16 ile hesaplanmıştır. Koku etkileşim etkileri göz önüne alındığında, $\text{KAD} < 1$ ise koku alma etkisi ihmal edilebilecek, aksi takdirde Denklem 17'de gösterildiği gibi toplam bileşik KAD hesaplaması dikkate alınmalıdır (Liu vd., 2018).

$$KAD = \frac{C_i}{OT_i} \dots\dots\dots \text{Denklem 16}$$

$$KAD = \sum KAD_i \text{ (} KAD_i > 1 \text{)} \dots\dots\dots \text{Denklem 17}$$

4. BULGULAR

4.1 ES Prosesinin Değerlendirilmesi

4.1.1 Farklı İşletim Şartlarında ES İşleminin Akım ve Filtrat Hızındaki Değişimi

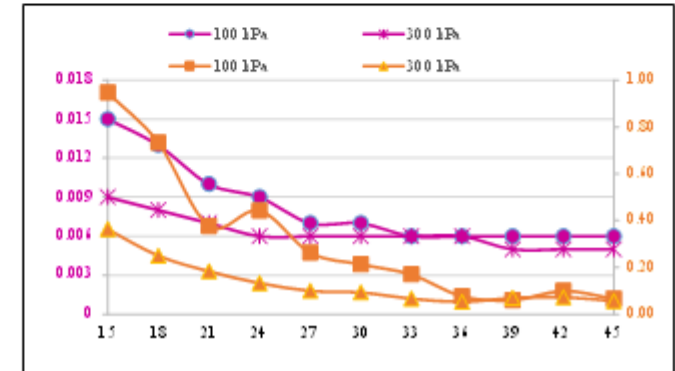
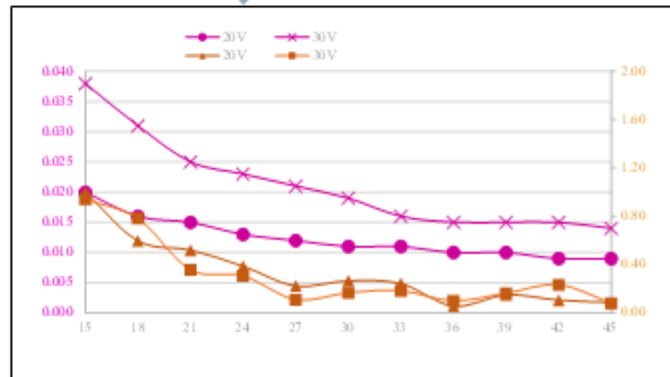
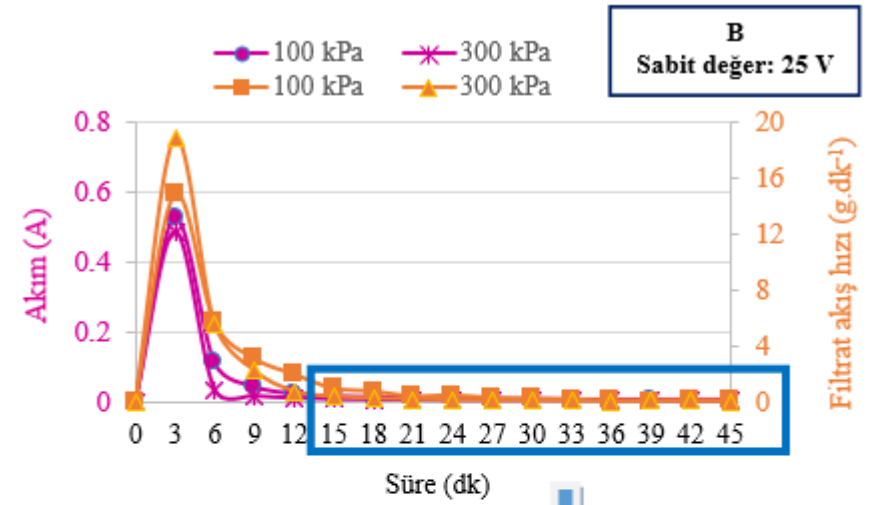
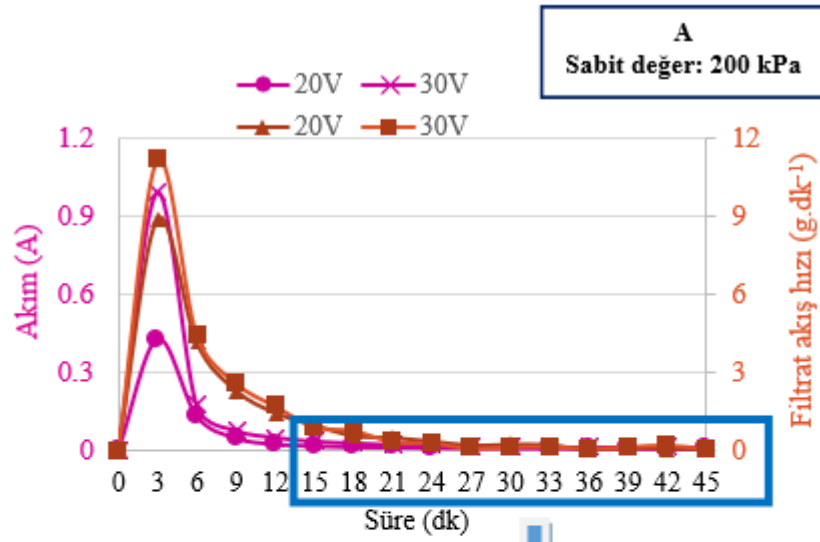
Sabit voltaj altında akımın elektrik direnciyle ters orantılı olduğu Ohm Yasası ile kanıtlanmıştır. ES işleminin başlangıç aşamasında çamur içerisinde bulunan serbest su, elektrik alan kuvveti ve yerçekimi etkisi altında katot elektroduna doğru hareket eder. Böylece filtrat oluşum hızı artar ve filtratın akış hızı ivme kazanır (Qian vd., 2019). Uygulanan akım ve filtrat akış hızı arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için çalışmalar yapılmıştır. Bu noktada seçilen işletim koşullarında ve en uzun deney etabı olan 45 dk'lık proses süresinde akım ve filtrat akış hızı arasındaki değişimler Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

ES işleminin üçüncü dakikasında akımın keskin bir şekilde azaldığı ve sabit basınç altında (200 kPa) filtrat akış hızının 20V ve 30V sabit voltaj ile sırasıyla 8,9 g.dk⁻¹ ve 11,2 g.dk⁻¹ maksimum değerine ulaştığı görülmüştür. (Şekil 4.1-A). Çamurun başlangıçtaki KM içeriği düşük (%2,9) olmasına rağmen ve Qian ve arkadaşlarının çalışmasındaki filtrat hızı (7,8 g.dk⁻¹) ile kıyaslanabilir sonuç elde edildi (Qian vd., 2019). Ayrıca 25V sabit voltaj altında, 100 kPa ve 300 kPa sabit basınçta filtrat hızının sırasıyla 14,8 g.dk⁻¹ ve 18,7 g.dk⁻¹ maksimum değerine ulaştığı bulunmuştur (Şekil 4.1-B). Bu nedenle, daha yüksek voltaj ve farklı mekanik basınç kombinasyonlarının filtrat akış hızını arttırdığı ve susuzlaştırma seviyesini/etkilerini arttırdığı kaydedilmiştir.

Cao vd., (2018) tarafından belirtildiği gibi her iki elektrotta meydana gelen gaz oluşumu sistemin elektriksel direncinin artmasına neden olmakta ve uygulanan voltajı dengelemek için akım azalmaktadır. Bu çalışmada da benzer olarak süre ile akım hızının azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca çamur kekindeki serbest su neredeyse tükendiğinde (~%40 KM), ES prosesi susuzlaştırılabilirlik sınırına ulaşmış ve filtratın akış hızı sıfıra yaklaşmıştır. Bu sınır filtrat akış hızının neredeyse durma noktasına geldiğini ve susuzlaştırma veriminin düştüğüne vurgu yapmaktadır.

Şekil 4.1-A ve 4.1-B'de verildiği gibi ES sisteminin susuzlaştırma sınırı başka bir ifadeyle susuzlaştırma kapasitesine 15. dakika itibariyle ulaştığı görülmüştür. Bunun nedeni, elektrotlar arasındaki sıvı akısının durma noktasına gelmesi ve bu da işlem sonunda daha düşük filtrat hızı elde edilmesini sağlamasıdır (Wei vd., 2022). Akım ile elde edilen filtrat arasındaki bu eğilim basınç ve voltajın farklı işletim şartları altında ES işleminin elektrostatik etkisine işaret etmiştir.





Şekil 4.1. Akım ve Filtrat Akış Hızı Arasındaki İlişki

4.1.2 ES İşletim Şartlarının Optimizasyonu

ES reaktörü işletilmesinde bağımsız değişkenlerin (işletim süresi, basınç, uygulanan voltaj), bağımlı değişken (ES prosesi sonrası elden edilen susuz çamurun %KM içeriği) üzerindeki etkisini belirlemek ve optimum işletim şartlarını belirlemek amacıyla Box-Behnken İstatistiksel Analizi kullanılmıştır. Bu amaçla bilgisayar istatistik programı MİNİTAB 17.1 programı kullanılarak yanıt yüzeyi dizaynı ile laboratuvar ölçekli ES düzeneğinin işletme şartlarının optimum seviyeleri belirlenmiştir.

Modele göre oluşturulan her bir bağımlı değişken için 15 etaplık deneysel çalışma prosedürü sonunda bağımlı değişken için cevap fonksiyonu denklemi oluşturulmuştur. Değişen işletim şartlarının çıktıları Tablo 4.1’de gösterilen tasarım kodları ve faktör seviyelerine göre gelişmiştir. Buna göre, Voltaj (20V, 25V, 30V), Basınç (100 kPa, 200 kPa, 300 kPa) ve Süre (15 dk, 30 dk, 45 dk) bağımsız değişkenlerinin en küçük, ortalama ve en büyük değerini temsil etmektedir. Girilen bu değerlere göre modelin önerdiği deney etapları Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Tasarım Kodları ve Faktör Seviyeleri.

Model kodları		Faktör Seviyeleri		
Bağımsız Değişkenler		Düşük (-1)	Orta (0)	Yüksek (1)
Süre (dk)	X ₁	15	30	45
Basınç (kPa)	X ₂	100	200	300
Voltaj (V)	X ₃	20	25	30

Arıtma çamurlarının susuzlaştırılması sırasında elektrik alanı uygulanması, geleneksel MS işlemine kıyasla susuzlaştırma kinetiğinin iyileştirilmesi için daha güvenilir bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Çalışmamızda, basınçlı ES işlemi ile giriş KM içeriği ortalama $2,3 \pm 0,2$ olan arıtma çamurunun proses sonucunda KM içeriğinin en yüksek %48,51’e kadar yükselebildiği görülmüştür (Tablo 4.2).

Uygulanan farklı basınç, voltaj ve işlem süresine göre çıkış %KM içeriklerinin belirli oranda değiştiği görülmektedir. Bu nedenle optimum işletim şartlarının belirlenmesi verimli ve etkili bir ES işlemi için kritik önem taşımaktadır.

Tablo 4.2. Bağımlı ve Bağımsız Değişkenler Matrisi.

Deney No	Süre (dk)	Basınç (kPa)	Voltaj (V)	Susuz Çamur (%KM)
1	15	100	25	48,51
2	45	100	25	45,40
3	15	300	25	39,09
4	45	300	25	39,19
5	15	200	20	46,63
6	45	200	20	42,22
7	15	200	30	41,26
8	45	200	30	43,39
9	30	100	20	44,37
10	30	300	20	38,17
11	30	100	30	41,59
12	30	300	30	37,17
13	30	200	25	45,94
14	30	200	25	48,31
15	30	200	25	45,51

Tablo 4.2’de gösterilen bağımsız değişken matrisi kullanılarak yapılan 15 etaplık deneysel çalışma sonucunda elde edilen susuzlaştırılmış çamurun yüzde olarak KM değişimleri istatistiksel olarak değerlendirilmiş, ANOVA analizi yapılmıştır. Optimizasyon sonucu elden edilen ANOVA analizi EK-3’de verilmiştir. Modelde takip edilen etkin parametreler $p < 0.05$ değerlerine göre değerlendirmiştir Olasılıktaki (p-değeri) kabul edilebilir F oranı nedeniyle elde edilen istatistiksel sonuçlara göre anlamlı uyum sonuçları gözlenmiştir.

Buna göre deneysel sonuçlar ile istatistiksel değerlendirme arasındaki ilişkiyi temsil eden R^2 değeri 0,9586 ve Box-Behnken modelinin uygulanabilirliğinin anlamını ifade eden düzeltilmiş R_{adj}^2 ise 0,8840 olarak belirlenmiştir. Sonuçlara göre her iki değer 1’e oldukça yakın olması istatistiksel değerlerin deneysel değerleri başarıyla temsil ettiği ve deneysel dizayn belirlenmesinde seçilen Box Behnken modelinin uygulanabilirliğini göstermiştir. Bağımsız değişkenlerin (Süre, Basınç; Voltaj) ve bağımlı değişken ($\%KM_{\text{susuz çamur}}$) ile ilişkisi, Denklem 18’de verilmiştir.

$$\text{Susuz Çamur (\% KM)} = -4,80 - 0,63X_1 + 0,06X_2 + 4,90X_3 - 0,001X_1^2 - 0,001X_2^2 - 0,12X_3^2 + 0,001X_1 * X_2 + 0,02X_1 * X_3 + 0,0009X_2 * X_3 \dots\dots\dots \text{Denklem 18}$$

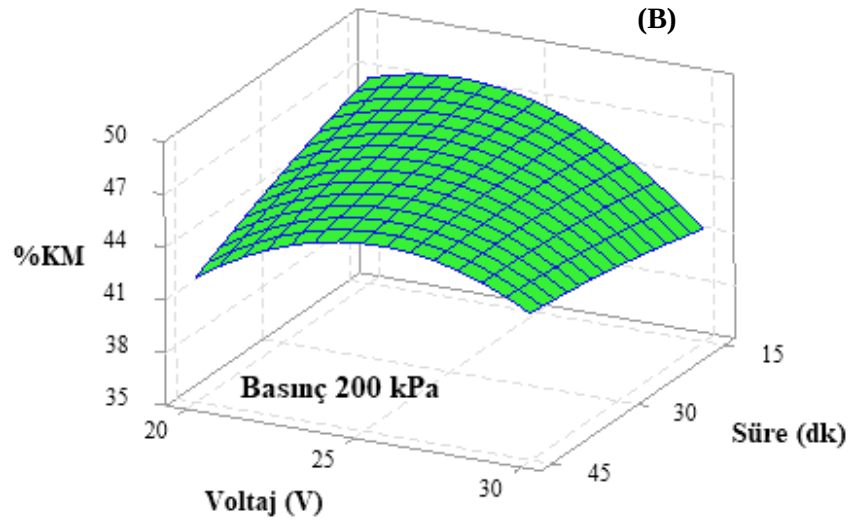
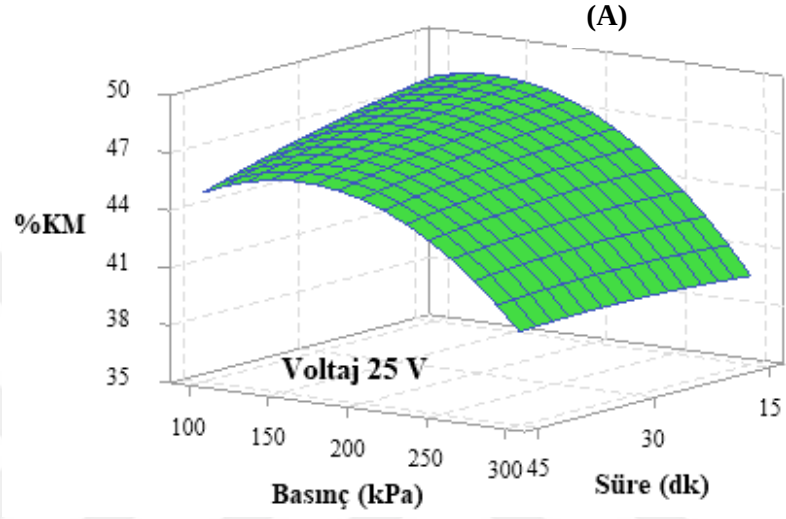
Cevap fonksiyonu denklemine göre basınç ve uygulanan voltajın arttırılmasının ES işlemi sonucunda elde edilen susuz çamurun %KM verimini arttırdığı ancak işletim süresinin uzatılmasının sistemi negatif yönde etkileyeceği görülmüştür. Ayrıca uygulanan voltajın, basınçtan daha güçlü bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır.

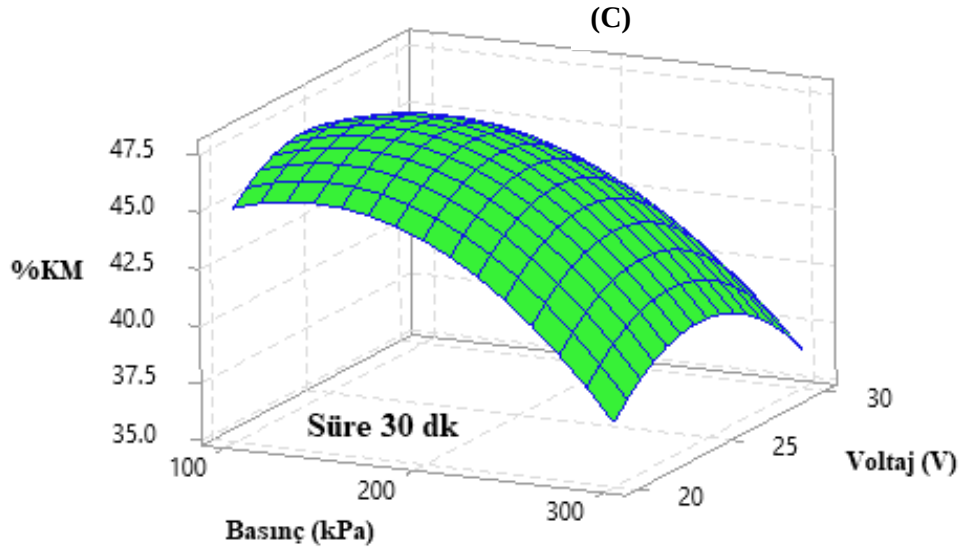
Bağımsız değişkenlerin (süre, basınç ve voltaj), susuz (elektro-susuzlaştırılmış) çamurun %KM üzerindeki etkisi üç bağımsız değişkenden biri belli bir değerde sabit tutularak diğer iki değişkenin etkisi Şekil 4'te yüzey yanıt grafiği olarak verimiştir. Voltaj 25V'da sabit tutularak, işletim süresinin artmasının %KM üzerinde; 100 kPa basınç uygulamasında susuz çamur KM yüzdesini negative etkileyerek süre arttıkça yüzde değerini düşürdüğü, 300 kPa basınç uygulamasında ise verim üzerinde önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir (4.1(A)). Uygulanan basınç 200 kPa başka bir deyişle orta değerde sabit tutulduğunda Şekil (4.1(A))'dakine benzer şekilde işletim süresi arttığında 20V değerinde %KM değerinin azaldığı, 30V'da ise işletim süresinin etkisinin çok az olduğu belirlenmiştir. Voltaj orta değeri 25V'da ise %KM değerinin süreden bağımsız olarak en yüksek değeri algığı görülmüştür (4.1(B)). Süre, orta değer olan 30 dk'da sabit tutulduğunda ise Denklem 18'de verildiği gibi %KM üzerinde en etkili değişkenlerin basınç ve voltaj olduğu Şekil 4.1(C)'de gözlenmektedir. Basıncın düşük değeri olan 100kPa ve voltajın orta değeri olan 25V değerinde yüksek %KM verimine ulaşılabilceği belirlenmiştir.

Özet olarak, ES işlemi sırasında işletim süresi sınırlı tutulup, voltaj ve basıncın eş zamanlı çalıştırılmasıyla daha yüksek nihai KM içeriğine sahip çamur elde edildiği ortaya çıkmaktadır. Denklem 18'e dayanılarak istatistiksel analizde maksimum %KM değerini elde edebilmek için optimum şartlar hesaplandığında 15 dakika süre, 130 kPa basınç ve 22V voltaj kombinasyonu ile %49 KM içeriğine ulaşılabilceği teorik olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç ışığında ES deneyleri Tablo 4.3'te verilen işletim şartları altında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca optimum şartlarda işletilen ES sonucunda enerji tüketimi 0,0002 kWsa.kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.3. Hesaplanan Optimum ES İşletim Şartları.

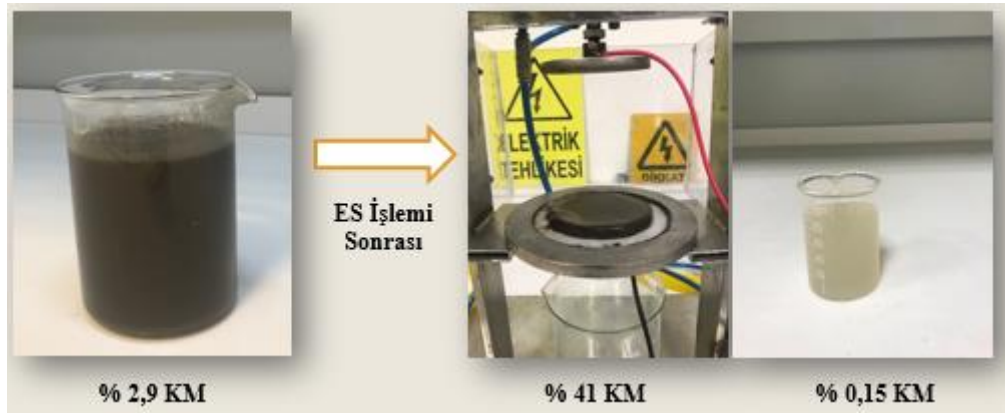
Süre	Basınç	Voltaj
15 dk	130 kPa	22 V





Şekil 4.2. Arıtma çamurlarının ES prosesinde %KM içeriği değişiminin incelenmesi.

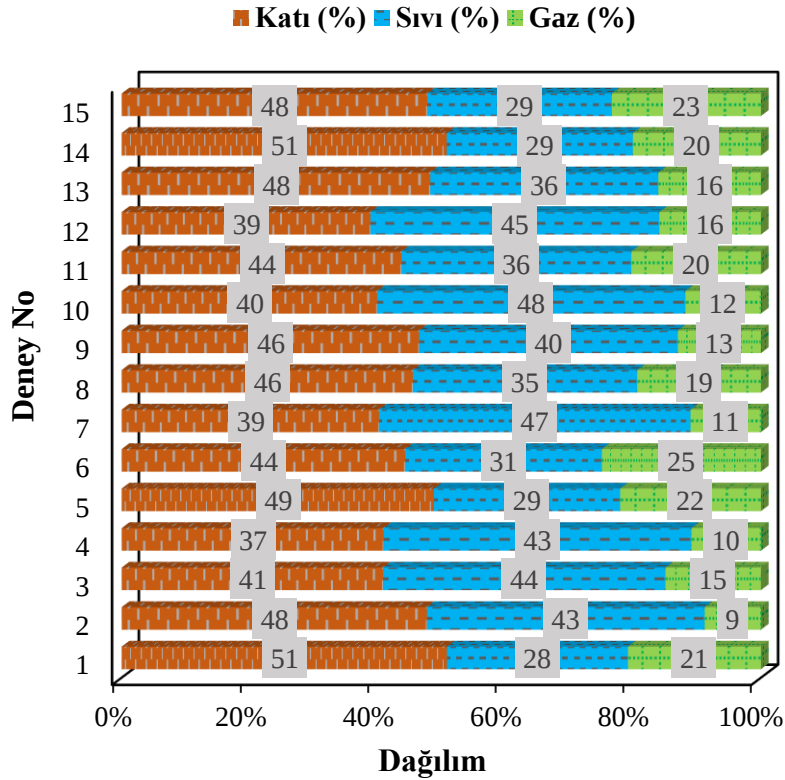
Deneyisel çalışmalarda ES işlemi öncesinde sisteme verilen ham çamur numunesi ve ES işlemi sonrasında oluşan susuzlaştırılmış çamur ve filtrata ait görseller Şekil 4.2’de gösterilmiştir. ES işlemi için optimum şartlar olan 15 dakika işletim süresi, 130 kPa basınç ve 22 volt potansiyel uygulanarak yapılan işlem sonrasında elde edilen çamur kekinin KM içeriği $2,9 \pm 0,4$ ’ten $41 \pm 3,5$ ’e kadar yükselmiştir ve elde edilen filtratın KM oranı ise $0,15 \pm 0,02$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. ES işlemi sonrasında elde edilen çamur keki ve filtrat.

4.1.3 ES Prosesi Sonunda Oluşan Katı, Sıvı ve Gaz Oranları

Arıtma çamurlarının kimyasal ve biyolojik muhtevası dikkate alındığında ES işlemi ile KM içeriğinin arttırılması işleminde fiziksel ve kimyasal transfer davranışları meydana gelmektedir. Bunun sonucunda karmaşık yapıda, organik ve inorganik yapıdaki bileşiklerin bozunması ve oluşumu söz konusudur. ES işlemi sırasında bu bileşikler gaz fazında (M_{gaz} , gaz fazı), susuz çamurda ($M_{\text{susuz çamur}}$, katı faz) ve çıkış suyunda (M_{filtrat} , sıvı fazı) ayrı ayrı bulunabilirler. Denklem 1 ve 2'deki elektro-kimyasal reaksiyonlar göz önüne alındığında, ES işlemi sonucunda anotta oksijen gazı ve hidrojen iyonu (H^+), katotta hidrojen gazı ve hidroksil iyonu (OH^-) oluşmaktadır. Fakat burada meydana gelen gaz kütlesi yok sayılmakta ve bu prosesin bir yan ürünü olan gaz salınımı ihmal edilmektedir (Tang vd., 2017; Yang vd., 2018). Bu çalışmada faz dağılımı takibi yapılarak oluşan gaz kütlesi hesaplanmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. ES Sonunda Oluşan Fazların Dağılımı (%).

Bu amaçla elde edilen susuz çamur ve oluşan filtrat hacmi hesaplanarak meydana gelen gaz hacminin yüzdesel olarak dağılımı teorik olarak belirlenmiştir (Denklem 8, 9 ve 10).

Uygulanan voltaj ve basınç değerlerindeki değişiklikler sonucunda, verimli katı-sıvı ayırımının yanında proses sonucunda en az %9 ve en yüksek %25 arasında değişen oranlarda reaktörden gaz çıkışı meydana geldiği hesaplanmıştır. Bu durumda literatürde eksik olan gaz fazın potansiyel kirleticisi konsantrasyonu açısından araştırılma yapılmasının gerekliliği ve önemi sonucuna varılmıştır. İleri ki bölümlerde oluşan gaz fazın kimyasal karakterizasyonu başarılı bir şekilde belirlenmiştir.

4.1.4 ES Prosesinde Katı Madde Geri Kazanımı (Tutulan %KM-Solid Capture DS%)

Arıtma çamurlarının işlenmesinde kullanılan santrifüj ve filtre pres gibi susuzlaştırma sistemlerinin performansı genellikle katı madde yakalama yüzdesi ile ölçülmektedir. Çalışmamızda bu yaklaşım ES sürecine uyarlandı. Katı-Sıvı ayırma olgusunda ES reaktör sisteminin geri kazanımını bulmak amacıyla katı yakalama verimliliği Denklem 6 kullanılarak hesaplandı (Tablo 4.4).

Tablo 4.4. ES işleminde Tutulan %KM Oranları.

Deney No	Giriş %KM (C_s)	Çıkış %KM (C_c)	Filtrat %KM (C_p)	Tutulan %KM
1	2,5	48,51	0,16	94
2	2,5	45,40	0,11	96
3	2,0	39,09	0,12	94
4	2,0	39,19	0,10	95
5	2,5	46,63	0,16	94
6	2,5	42,22	0,16	94
7	2,0	41,26	0,11	95
8	2,5	43,39	0,16	94
9	2,5	44,37	0,11	96
10	2,0	38,17	0,11	95
11	2,5	41,59	0,11	96
12	2,0	37,17	0,13	94
13	2,5	45,94	0,17	93
14	2,5	48,31	0,15	94
15	2,5	45,51	0,14	95

Deneyisel çalışma sonunda düşük KM girişine rağmen ES prosesi uygulaması ile %93-96 aralığında %KM tutulmuştur. Elde edilen etkili katı-sıvı ayırma verimi deneylerde kullanılan ES reaktörünün çamur susuzlaştırma işleminde etkili olduğunu kanıtlamıştır.

4.2 ES Prosesinde Kirleticilerin Kütle Dağılımı

4.2.1 Ham Çamur Karakterizasyonu

ES işleminin çamur numunesi üzerinde oluşturduğu elektro-kimyasal değişimlerin incelenebilmesi amacıyla işlem öncesinde ve sonrasında; halkalı (C) yapıdaki ve doğrusal (L) yapıdaki UMS konsantrasyonu (mg.L^{-1}), Ağır Metal (Cu, Cd, Pb ve Zn) konsantrasyonu kuru bazda (mg.kg^{-1}), Sülfür (mg.L^{-1}) ve NH_4^+ (mg.L^{-1}) içerikleri belirlenmiştir. Ham çamur analizleri üç tekrarlı olarak bir aylık dönem içerisinde farklı günlerde tekrarlanarak ortalama konsantrasyon ve standart sapma değerleri belirlenmiştir. Toplam halkalı UMS (D4, D5 ve D6) bileşiklerinin konsantrasyonu $3,1 \pm 0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ iken toplam doğrusal UMS (L3, L4 ve L5) bileşikleri $1,6 \pm 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.5).

ES işlemi öncesinde ve işlem sonrasında meydana gelen çamurdaki metal içeriği, 03/08/2010 tarih ve 27661 sayılı “Evsel ve Kentsel Arıtma Tesisi Çamurlarının Toprakta Uygulanmasına İlişkin Yönetmelik”de toprakta kullanıma yönelik çamurlarda izin verilen maksimum tehlikeli iz element içerikleri ile incelenmiştir. Bu çalışmada Cu, Cd, Pb ve Zn bileşikleri için kuru bazda giriş özellikleri belirlenmiş ve işlem sonrasındaki dağılımı tartışılmıştır.

Tablo 4.5. Ham Çamurun Kimyasal İçeriği.

Özellikler	Değerler
$\Sigma \text{ C-UMS (mg.L}^{-1}\text{)}$	$3,1 \pm 0,7$
$\Sigma \text{ L-UMS (mg.L}^{-1}\text{)}$	$1,6 \pm 0,2$
$\text{Cu (mg.kg}^{-1}\text{)}_{\text{kuru}}$	690 ± 200
$\text{Cd (mg.kg}^{-1}\text{)}_{\text{kuru}}$	120 ± 100
$\text{Pb (mg.kg}^{-1}\text{)}_{\text{kuru}}$	1100 ± 95
$\text{Zn (mg.kg}^{-1}\text{)}_{\text{kuru}}$	2100 ± 600
$\text{S}^{2-} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	15-50
$\text{NH}_4^+ \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	8-20

4.2.2 Arıtma Çamurlarının ES Prosesinde UMS Bileşiklerinin Dağılımı

Tüm deneyler ES işlemi sonucunda maksimum %KM içeriğine sahip susuz çamur elde etmek için belirlenen optimum işletim şartlar (15 dk, 130 kPa ve 22V) altında takip edilmiştir. Arıtma çamurlarına uygulanan ES prosesi sırasındaki UMS bileşiklerinin akıbetini incelemek için, bu kirleticilerin öncelikle ham çamur içerisindeki konsantrasyonları belirlenmiştir.

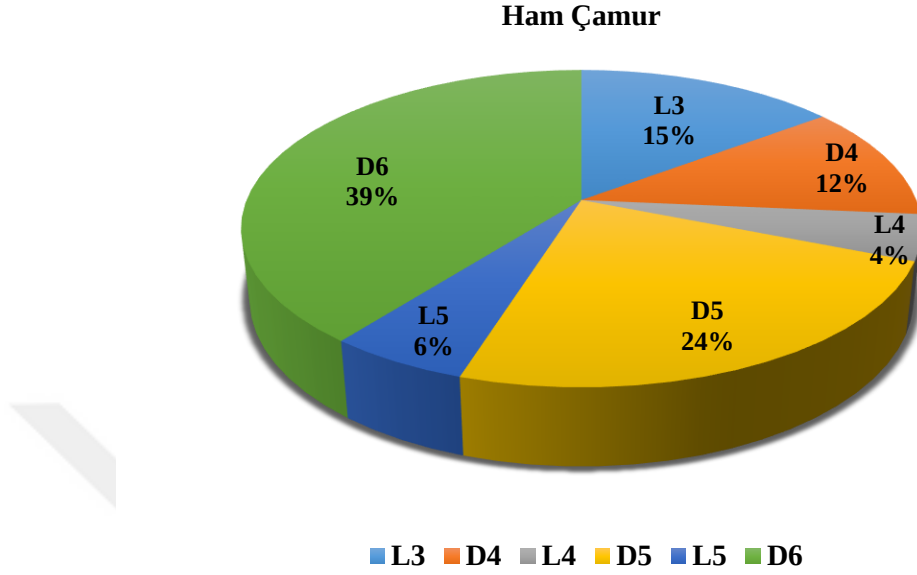
Reaktöre giriş çamurdaki UMS konsantrasyonları kuru ağırlık olarak (mg.kg^{-1}) ve dağılımları (%) sırasıyla Tablo 4.6’da ve Şekil 4.5’de gösterilmiştir. UMS’lar arasında en baskın tür olan D6’nın ortalama konsantrasyonu $25,74 \pm 5,12 \text{ mg.kg}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer D4 ve D5 değerlerinden yaklaşık 3 kat daha yüksek olmaktadır. Ayrıca konsantrasyonları sırasıyla $5,37 \pm 0,70$ ve $5,79 \pm 0,22 \text{ mg.kg}^{-1}$ olan L4 ve L5 bileşiklerinden yaklaşık 5 kat daha yüksektir. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü D6 bileşiği AAT’lerde UMS bileşiklerinin önemli kaynakları olarak kabul edilen kişisel bakım ürünlerinde en sık kullanılan türdür (Silva vd., 2021; Li vd., 2016).

Tablo 4.6. Ham Çamurdaki UMS Konsantrasyonları ve Literatür Karşılaştırması

Referans	Bu Çalışma	(Xiang vd., 2021)	(Xu vd., 2016)	(Bletsou vd., 2013)	(Xu vd., 2016)
Çamur tipi	Kentsel	Endüstriyel	Evsel	Kentsel	Endüstriyel
Bileşikler	$\text{mg.kg}^{-1}_{\text{kuru}}$	$\text{mg.kg}^{-1}_{\text{kuru}}$	$\text{mg.kg}^{-1}_{\text{kuru}}$	$\text{mg.kg}^{-1}_{\text{kuru}}$	$\text{mg.kg}^{-1}_{\text{kuru}}$
L3	$10,34 \pm 1,13$	-	-	-	-
L4	$5,37 \pm 0,70$	-	-	50	-
L5	$5,79 \pm 0,22$	-	-	5,9	-
D4	$9,27 \pm 0,62$	2,05	-	30	3,97
D5	$8,28 \pm 0,53$	9,23	27,7	-	21,58
D6	$25,74 \pm 5,12$	11.00	6,08	-	21,67

Ham çamur numunesindeki UMS bileşiklerinin tekil olarak dağılımı Şekil 4.5’te gösterilmiştir. Halkalı yapıdaki UMS bileşiklerinin, toplam UMS bileşiklerine %70’ten fazla katkı yaptığı gözükmektedir.

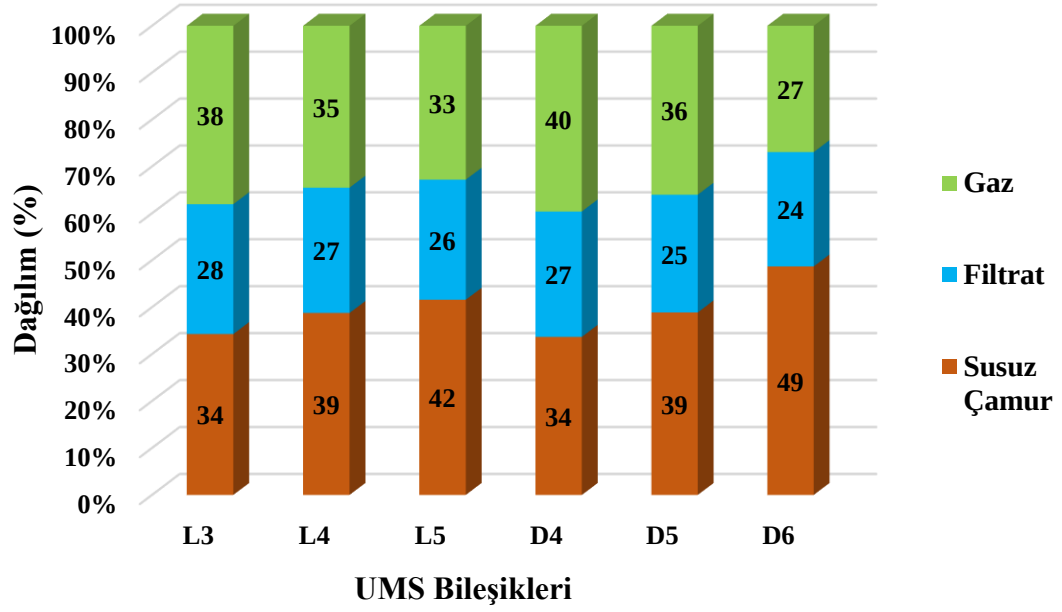
Buna göre, D6 bileşiği en baskın (%39) halkalı UMS olarak görülmüş, L3 bileşiği ise en baskın (%15) doğrusal yapıdaki UMS bileşiği olmuştur. Literatür çalışmalarına paralel olarak halkalı UMS'ların doğrusal yapıdaki UMS bileşiklerinden daha yüksek üretim hacmine sahip olduğu belirtilmektedir (Homem vd., 2017; Li vd., 2020).



Şekil 4.5. Ham Çamurdaki UMS Bileşiklerinin Dağılımı (%).

UMS bileşikleri birçok kişisel bakım ürünüde (örn. losyonlar, deodorantlar, şampuanlar gibi) ve ticari ürünlerde (örn. sızdırmazlık malzemeleri gibi) mevcuttur. Her bir UMS bileşiğinin ES işleminden sonra meydana gelen fazlar (susuz çamur, filtrat ve gaz) arasındaki dağılımı Şekil 6'da gösterilmiştir. Doğrusal UMS bileşikleri ES işleminden sonra susuz çamurda (%34-42), filtrata göre (%26-28) daha fazla birikim göstermektedir. Bu durum UMS'lerin lipofilik özellikte ve suda çözünürlüğünün az olmasının anlamlı bir göstergesidir. Paralel olarak, halkalı UMS bileşiklerinde de katı matrisde %49'a varan yüksek oranlarda susuz çamura göç olmaktadır. Yüksek uçuculuğa sahip doğrusal ve halkalı yapıları UMS bileşikleri filtrata göre daha fazla gaz formuna geçiş yapmışlardır. Dünya çapındaki çalışmalar, UMS'lerin atmosferde buharlaşmasının en sık görülen davranış olduğunu ve dolayısıyla çevreye salınmasının ana yolu olduğuna vurgu yapmıştır (Nguyen vd., 2021; Horii vd., 2019; Wang vd., 2015). Ayrıca siloksanların bağlı olduğu metil grubu sayısı arttıkça doğal olarak molekül ağırlıkları artmakta ve gaz formuna geçişlerinin azaldığı başarılı bir şekilde ispat edilmiştir.

Tekil UMS Bileşikleri



Şekil 4.6. ES Prosesi Sırasında UMS Bileşiklerinin Fazlar Arasındaki Dağılımı.

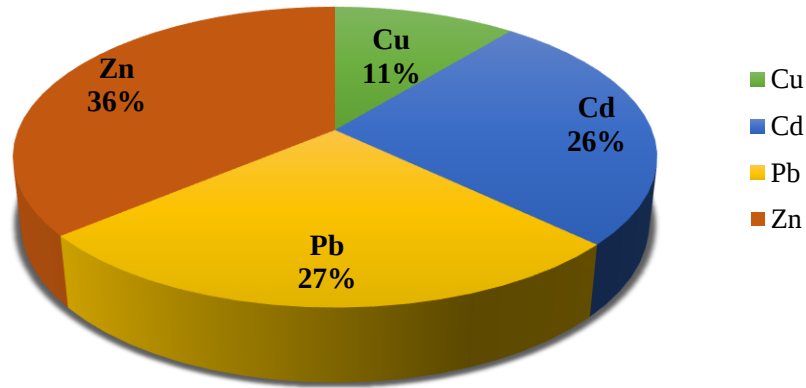
4.2.3 Arıtma Çamurlarının ES Prosesinde Ağır Metallerin Dağılımı

Arıtma çamurları, ağır metallerle etkileşime girmesi kolay olan protein, polisakkarit ve hümitik maddeler gibi yüksek oranlarda organik maddeler içerir. Atıksuların arıtımı sırasında, ağır metallerin (Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Cd, Hg ve Mn gibi) yaklaşık %50-80'i fizikokimyasal ve biyolojik etkileşimler sonucunda arıtma çamuruna göç ettiği belirlenmiştir (Geng vd., 2020). Bu durum arıtma çamurlarının işlenmesi sonrasında nihai ürün ya da yararlı ürün olarak kullanılmasına engel olmaktadır.

Tablo 4.7. Ham Çamurdaki Ağır Metal Konsantrasyonları ve Literatür Karşılaştırması (mg.kg⁻¹).

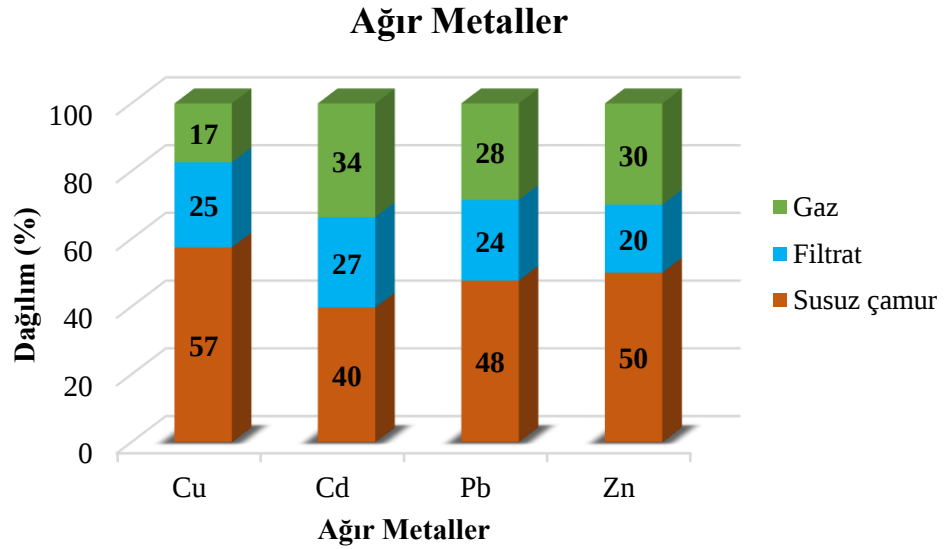
Referans	Bu çalışma	TR Sınır Değerler	(Guo vd., 2023)	(Shi vd., 2015)	(Rumky vd., 2020)	(Gao vd., 2013)	(Tang vd., 2017)
Çamur Tipi	Kentsel	-	Evsel	Kentsel	Kentsel	Kentsel	Kentsel
Cu	690 ± 200	1000	425	588	752	-	1352
Cd	500 ± 200	10	65	11	-	100	-
Pb	1300 ± 400	750	290	-	116	-	53
Zn	2190 ± 500	2500	-	1038	1340	2100	732

Çalışmamızda arıtma çamurundaki ağır metallerin giderilen ve/veya salınan miktarlarının belirlenmesi için öncelikle ES reaktörüne giriş yapan ham çamur içerisindeki konsantrasyonları belirlenmiştir. Stabilize arıtma çamurdaki metal içeriği, 03/08/2010 tarih ve 27661 sayılı “Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik”te Cu, Cd, Pb ve Zn bileşiklerinin de yer aldığı toplam 7 element için sınır değerleri verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan reaktöre giriş çamurundaki ağır metal konsantrasyonları ve literatür karşılaştırılması Tablo 4.7’de gösterilmiştir. Ağır metallerin biyolojik varlığı ve toksisitesi bu metallerin konsantrasyonu ve çamur flokları arasındaki form dağılımı ile yakından ilişkilidir (Guo vd., 2023). Çamurdaki metaller çözünabilir, değiştirilebilir, adsorbe edilmiş, organik bağlı ve inorganik bağlı olmak üzere farklı formlara sahiptir. Metal giderme verimliliği genel olarak kimyasal özelliklerine bağlıdır. Örneğin, yüksek hareketliliğe sahip (yani çözünür ve değiştirilebilir) metaller, elektrokinetik işlemle çamurdan kolaylıkla uzaklaştırılabilir (Zeng vd., 2022).



Şekil 4.7. Ham Çamurdaki Metal Bileşiklerinin Dağılımı (%).

ES işlemi öncesinde ağır metallerin ham çamurdaki dağılımları Zn (%36)>Pb (%27)> Cd (%26)>Cu (%11) olarak belirlenmiştir (Şekil 4.7). Sonuçlar incelendiğinde Zn ve Cu bileşikleri hariç ham çamurun toprakta kullanılabilmesi için ön arıtmadan geçirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.8. ES Prosesi Sırasında Ağır Metallerin Fazlar Arasındaki Dağılımı.

Arıtma çamurlarına ES işlemi uygulandıktan sonra ağır metal bileşiklerinin her bir fraksiyondaki (susuz çamur, filtrat ve gaz) dağılımı farklı olmuştur. Şekil 4.9’da gösterildiği gibi ES işleminden ham çamurda bulunan ağır metallerin büyük kısmı (%40-57) susuz çamura adsorbe olurken, %20 ila %27 arasında değişen oranlarda filtrata geç etmiştir. Bu durum çamura uygulanan voltaj nedeniyle oluşan elektro-kimyasal etkinin, çamur floklarındaki metal bileşiklerinin bozunarak filtrata salındığını ve çamur arıtımı gerçekleştiğini göstermektedir.

Ayrıca ES işleminde çamur numunesinin pH değeri anot yakınında (susuz çamurda) azalırken, katot yakınında (bu kısımdan süzülen filtrat içerisinde) artmıştır. ES sırasında salınan H^+ iyonları nedeniyle ham çamurun başlangıçtaki pH değeri 6,6’dan 15 dk sonra yaklaşık 6,0’a düşmüş, katottan süzülen filtratın pH’ı ise oluşan OH^- iyonları nedeniyle yaklaşık 10,2’ye yükselmiştir. ES hücresinin susuz çamur bölümü daha asidik duruma gelerek çamurdan metal desorpsiyonunu ve katota doğru iyon göçünü arttırmıştır (Gao vd., 2013; Zeng vd., 2022).

Daha ilgi çekici olarak ise ES işlemi sırasında ağır metallerin uçucu forma geçmesidir. Bilgimiz dahilinde benzeri bulunmayan bu noktada, ham çamurda bulunan ağır metallerin %17 ila %34 aralığındaki miktarları sistemden gaz formunda ayrılmaktadır. En düşük kaynama noktasına sahip Cd bileşiğinin uçuculuğu yüksek olduğu için, sistemden en yüksek oranda (%34) gaz formunda atmosfere salındığı hesaplanmıştır.

4.3 Arıtma Çamurlarının ES İşleminde Kokulu Gazlar (H₂S ve NH₃)

H₂S ve NH₃ bileşikleri arıtma çamurlarının işlenmesi basamaklarında koku oluşumuna önemli oranda katkıda bulunurlar. Kokulu H₂S ve NH₃ gazları inorganik tuzlar ile kükürt ve azot içeren organik maddelerin biyokimyasal reaksiyonları sonucunda meydana gelmektedir (Gao vd., 2017). Bu gazların üretimi ve oluşan emisyon miktarı susuzlaştırma özelliklerine ve prosesin işleyişine bağlı olarak değişiklik gösterir. Hidrojen sülfür, çevredeki doğal kükürt döngüsünde yer alan başlıca bileşiklerden biridir. Atıksu arıtımı ve çamur işlenmesiyle yakından ilişkilidir. Hidrojen sülfür düşük konsantrasyonlarda tespit edilebilirken, yüksek konsantrasyonlarda oldukça toksik hale gelir (Piccardo vd., 2022).

Amonyak, toprağın asitlenmesine, ekosistemde besin olarak zenginleşerek girişime ve karasal/su sisteminde ötrofikasyonuna neden olan atmosferik bir kirleticidir. Atmosferde diğer bileşiklerle reaksiyona girerek amonyum sülfat ve amonyum nitrat aerosollerini oluşturur ve bu da potansiyel bir tehlike olan ikincil inorganik aerosolün (PM_{2.5}) oluşumuna yol açar (Conti vd., 2020).

Çalışmamızda, kentsel nitelikli ham çamur içerisinde koku kaynakları olarak bilinen sülfür ve amonyum içerikleri sırasıyla 15-50 mg.L⁻¹ ve 8-20 mg.L⁻¹ aralığında belirlenmiştir. Ayrıca ES prosesi süresince toplam salınan H₂S ve NH₃ konsantrasyonları sırasıyla, 18-44 mg.m⁻³ ve 14-32 mg.m⁻³ aralığında ölçülmüştür. Elde edilen ham çamurda ve ES işlemi sonrasında oluşan gaz fazın içerisinde kokulu emisyon değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Kokulu Bileşiklerin Konsantrasyonu.

Bileşik	Ham Çamurda
	mg.L ⁻¹
S ⁻²	15-50
NH ₄ ⁺	8-20
Bileşik	Gazda
	mg.m ⁻³
H ₂ S	18-44
NH ₃	14-32

4.4 Emisyon Faktörleri

AAT'lerin çevresel etkilerinin değerlendirilmesi için belirli kirleticiler ve koku için emisyon faktörlerinin belirlenmesi bir arıtma süreci sırasında çeşitli bileşiklerin emisyon miktarı hakkında ilk bilgiyi vermektedir. Emisyon faktörleri (EF), ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından atmosfere salınan kirletici madde miktarını, tesisin ortalama atık su akışı veya emisyon miktarını belirli bir faaliyetle ilişkilendiren faktörler olarak tanımlanmıştır (EPA, 1995).

Bu tez çalışması kapsamında ölçülen kirletici ve kokuya sebep olan gaz konsantrasyonu (mg.m^{-3}) temeline dayanarak EF'ler, ES işlemi ile ilişkilendirilerek hesaplanmıştır. Bu noktada ES hücresine giren ham çamur akışı baz alınmış ve her bir hedef kirletici için emisyon akıları ($\text{mg.m}^{-2}.\text{sa}^{-1}$) temsili değişken olarak kullanılarak EF ($\text{g}.\text{(ton.gün.çamur)}^{-1}$) oluşturulmuştur. Bilgimiz dahilinde arıtma çamurunun ES prosesi sonucunda meydana gelen ve atmosfere salınan uçucu gazlar için hesaplanan EF değerleri Dünya'da yapılan ilk çalışma olma özelliğindedir.

Tablo 4.9. Gaz Fazındaki Kirleticilerin Emisyon Akıları ve Emisyon Faktörleri

Bileşikler	Emisyon Akışı	Emisyon Faktörü
	$\text{mg/m}^2.\text{sa}$	g/ton.gün.çamur
L3	0,07-0,13	5,0-10,0
L4	0,07-0,10	5,0-7,0
L5	0,08-0,12	6,0-14,0
D4	0,09-0,20	7,0-16,0
D5	0,08-0,11	6,0-7,0
D6	0,08-0,27	4,0-20,0
Cu	0,01-0,03	0,75-2,00
Cd	0,02-0,10	2,0-8,0
Pb	0,04-0,08	3,0-7,0
Zn	0,03-0,09	3,5-7,5
NH ₃	0,28-0,52	22-37
H ₂ S	0,37-0,64	30-40

(n=9)

Tablo 4.9'da proje kapsamındaki hedef kirleticilerden uçucu forma geçtiği tespit edilen UMS bileşikleri (L3, D4, L4, D5, L5 ve D6), ağır metaller (Cu, Cd, Pb ve Zn) ve kokulu gazlardan H₂S ve NH₃ için üretilen EF ($\text{g. ton çamur}^{-1}.\text{gün}^{-1}$)

değerleri sunulmaktadır. Literatürde ES prosesinin atık çamur yönetimi hakkında düşük maliyetli ve yüksek verimli %KM çıkış değerlerinin elde edildiği vurgulanmaktadır. Çalışmamızda ise etkili katı-sıvı ayrımının yanında proses boyunca gaz fazına geçtiğini tespit ettiğimiz ve atmosfer kirliliğine katkısını tartıştığımız farklı karakterdeki kirleticilerin varlığı kanıtlanmıştır.

4.5 Koku Aktivite Değeri (KAD)

ES prosesi sonucunda meydana gelen H_2S ve NH_3 gazlarının neden olduğu koku kirliliğini değerlendirmek için basit ve teknik olarak geçerli bir yaklaşım olan koku aktivite değerleri (KAD) kullanılmıştır. KAD, kimyasal analizlerin sonuçlarına dayalı olarak karmaşık koku karışımları hakkında önemli bilgiler elde etmek için yerleşik bir metodolojiyi temsil etmektedir. AAT'lerden kaynaklanan koku emisyonlarını değerlendirmek için KAD ve dağılım modellemesi uygulanmaktadır. Koku kirliliğini kapsamlı bir şekilde tespit etmek ve atık depolama alanlarında koku kontrolü ve azaltılmasına yönelik stratejileri formüle etmek için KAD hesaplamaları tercih edilmektedir (Liu vd., 2018). Özellikle sülfür ve azot içeren bileşiklerin koku oluşumuna katkısı diğer bileşiklere oranla daha fazla olduğu ve çamur arıtma alanlarının kilit koku emisyon noktaları olduğu belirlenmiştir (Han vd., 2021).

Potansiyel koku sorunlarının değerlendirilmesi için hedef kirleticiye ait koku eşik değerleri kullanılarak, koku konsantrasyonu elde edilmiştir. Koku eşik değeri, tek bir bileşiğe ait kokusuz bir numune ile karşılaştırıldığında insan koku duyusu tarafından algılanabilen havadaki en düşük konsantrasyonudur (Li vd., 2018). Bu çalışmada, H_2S ve NH_3 gazları için koku eşik değerleri sırasıyla, $25,7 \mu g.m^{-3}$ ve $227,68 \mu g.m^{-3}$ olarak alınmıştır (Zhao vd., 2019; Lewkowska vd., 2016). Tablo 4.10'da ES işlemi sonrasında oluşan H_2S ve NH_3 gazlarının KAD değer aralıkları arıtma çamurlarına uygulanan çeşitli prosesler ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Li ve arkadaşları tarafında çamur yoğunlaştırma ünitesinin yakınında yapılan analiz sonuçlarında oldukça düşük olarak hesaplanmıştır (Li vd., 2018). Ancak ES işlemi sonrasında hesaplanan $KAD > 1$ olduğu için, bu prosesin koku konsantrasyonuna katkı sağladığı ve endüstriyel uygulamalarda yakın çevrede yaşayan bölge halkı ve çalışan sağlığı için önlem alınması gerektiği sonucuna varılmıştır.

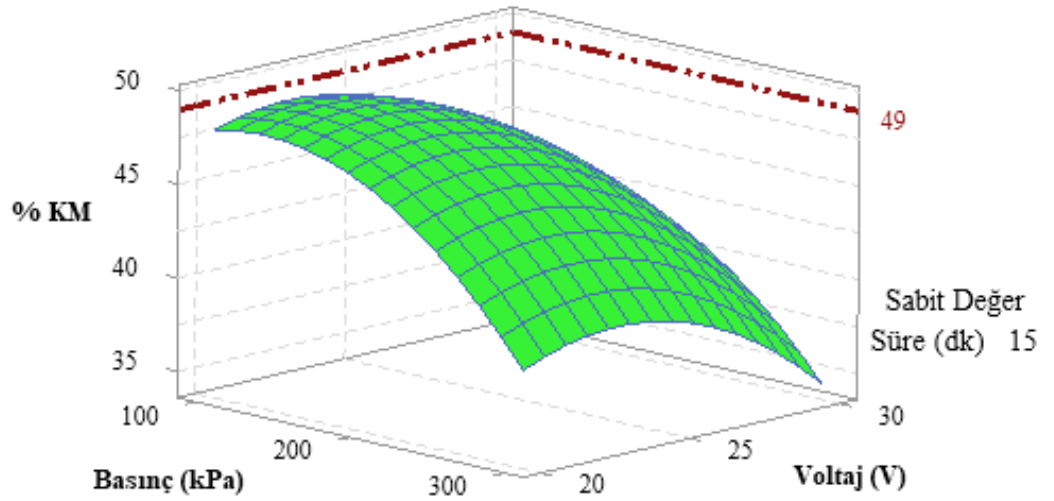
Tablo 4.10. H₂S ve NH₃ gazlarının KAD değerleri ve çeşitli prosesler ile karşılaştırılması.

Proses	Koku Aktivite Değeri (KAD)		Referans
	H ₂ S	NH ₃	
Düzenli Depolama Sahası	422	150	Wu vd., 2017
Çamur yoğunlaştırma (Kentsel)	190,000	-	Li vd., 2018
Susuzlaştırma (Kentsel, Santrifüj)	> 10,000	-	Fisher vd., 2018
Elektro-susuzlaştırma (Kentsel)	960-1700	81-175	Bu alıřma
Biyolojik Arıtım (Evsel)	430	5	Xiao vd., 2024

5. TARTIŞMA

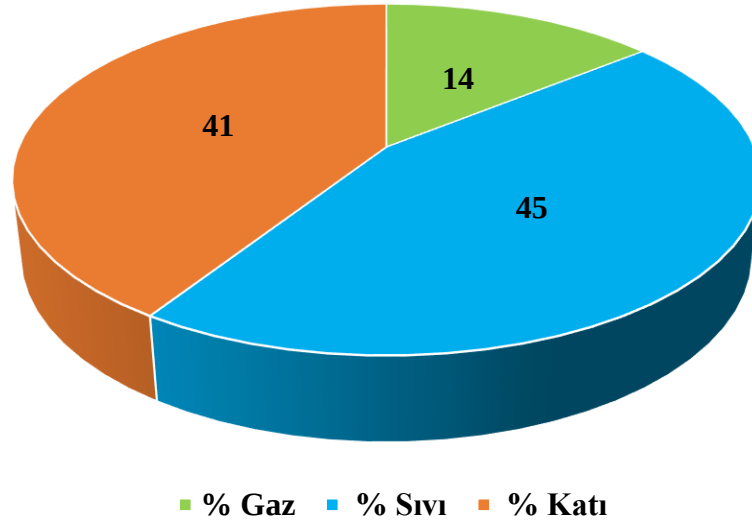
5.1 Optimum Şartlarda İşletilen ES Prosesinde Reaktörden Salınan Gaz Oranı

Bu tez çalışmasında Box-Behnken İstatistiksel Analiz yöntemi kullanılarak yanıt yüzeyi dizaynı ile laboratuvar ölçekli ES reaktörünün işletme şartlarının optimum seviyeleri belirlenmiştir. 15 etaplık deneysel çalışma prosedürü kapsamında farklı voltaj ve basınç değerleri uygulanarak ES deneyleri tamamlanmıştır. Şekil 5.1’de optimum işletim şartlarında yani 15 dk proses süresi, 22 V ve 130 kPa olarak uygulanan mekanik basınç sonucunda en yüksek %KM (teorik olarak %49) içeriğine sahip susuz çamur elde edilmektedir.



Şekil 5.1. Optimum İşletim Şartlarında Susuz Çamuru için %KM.

Arıtma çamurlarının ES işlemi ile etkili katı-sıvı ayrımının yanında proses sonucunda en az %9 ve en yüksek %25 arasında değişen oranlarda reaktörden gaz çıkışı meydana geldiği hesaplanmıştır. Bu noktada elde edilen optimum işletim şartları uygulanarak ES deneyleri yapılmış (n=7) ve sonucunda ortalama %14 oranında sistemden gaz çıkışı olduğu görülmüştür (Şekil 5.2). Bunun yanında, katı ve sıvı fazın dağılım oranları da sırasıyla %41 ve %45 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.2. Optimum İşletim Şartlarındaki Gaz Salınım Oranı (%).

ES işlemi sırasında gaz fazına geçen kirleticiler literatür çalışmalarında ihmal edilmekte ya da göz ardı edilmektedir. Bilgimiz dahilinde, bu çalışma işlem sırasında salınan gaz fazın araştırılması ile ilgili literatürde ilk olma özelliğindedir. Bu durumda literatürde eksik olan gaz fazın potansiyel kirletici konsantrasyonu açısından değerlendirilmesi aşağıda tartışılmıştır.

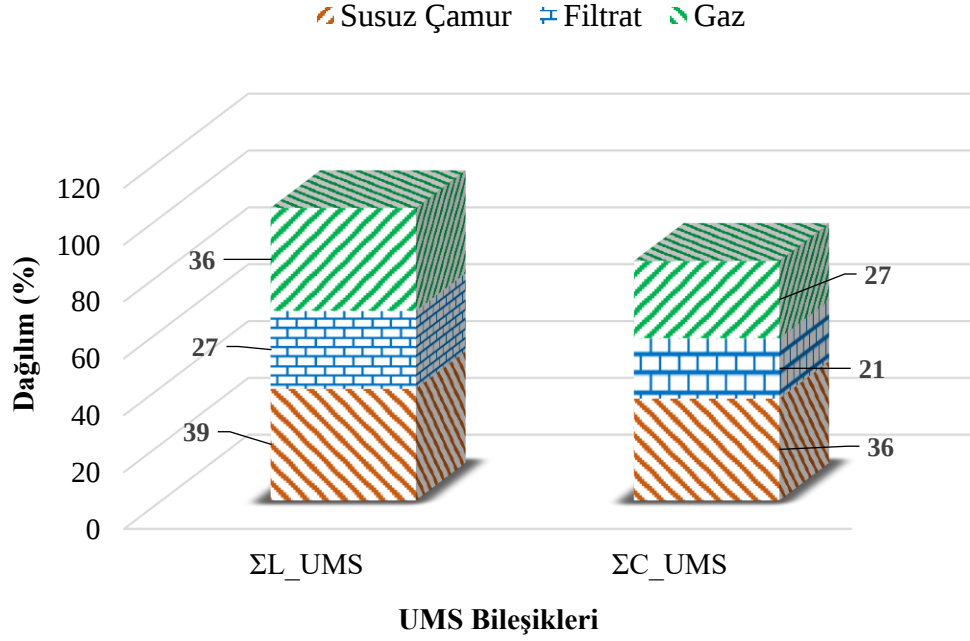
5.2 ES İşleminde UMS Bileşiklerinin Akıbetinin Değerlendirilmesi

Fizikokimyasal özelliklerinden dolayı UMS bileşikleri ES prosesinden sonra farklı çamur matrislerinde birikme ya da yer değiştirmeye uğramışlardır. Tablo 5.1’de her bir fazda bulunan UMS bileşiklerinin tekil konsantrasyonu verilmiştir. Doğrusal siloksanların (L-UMS) molekül ağırlıkları arttıkça sudaki çözünürlükleri ve buhar basınçları azalmaktadır. Doğrusal yapıdaki UMS’lerden L3 bileşiği hem giriş çamurda ($0,749 \text{ mg.L}^{-1}$) hem de ES işlemi sonrasında gaz fazında ($0,207 \text{ mg.L}^{-1}$) en yüksek konsantrasyona sahiptir. Bu durum doğrusal siloksanlar arasında en yüksek buhar basıncına sahip L3 bileşiğinin yüksek uçuculuğunu açıklamaktadır. Bu açıdan L3 ($236,53 \text{ g.mol}^{-1}$), L4 ($310,69 \text{ g.mol}^{-1}$) ve L5 ($384,84 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiklerinin filtrat yani süzüntü suyundaki konsantrasyonları sırasıyla $0,150$; $0,137$ ve $0,091 \text{ mg.L}^{-1}$ olarak azalmıştır. Bu durumla paralel olarak doğrusal siloksanların susuz çamurda bulunan katı partiküllere adsorplanmalarının da arttığı görülmektedir.

Tablo 5.1. UMS Bileşiklerinin ES Öncesi ve Sonrası Konsantrasyonu.

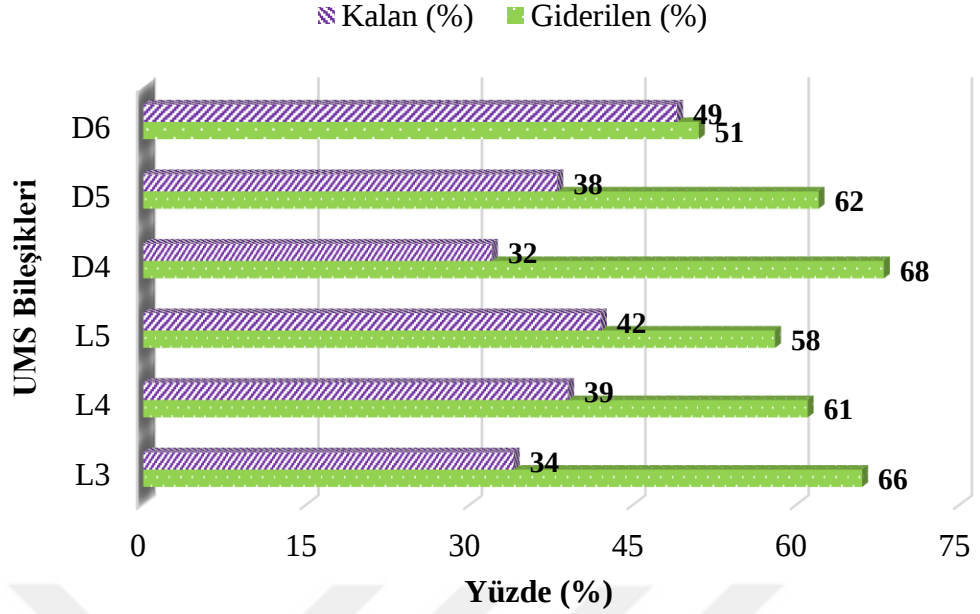
UMS Bileşikleri (n=7)		ES Öncesi	ES Sonrası		
		Ham Çamurda	Susuz Çamurda	Filtratta	Gazda
		(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
Doğrusal Yapıda	L3	0,749	0,186	0,150	0,207
	L4	0,389	0,198	0,137	0,177
	L5	0,377	0,230	0,091	0,180
Halkalı Yapıda	D4	0,679	0,236	0,187	0,278
	D5	0,701	0,251	0,148	0,213
	D6	1,867	0,660	0,331	0,365

Halkalı yapıdaki siloksanların (C-UMS) spesifik kullanımları arasında sızdırmazlık malzemeleri ve yapışkanlar (D4) ile temizlik ürünleri (D5 ve D6) bulunurken en baskın türün D6 bileşiği olduğu vurgulanmıştır. Halkalı siloksanların yüksek yüzey gerilimine sahip olmaları nedeniyle polidimetil siloksan polimerlerinin üretimi için ara madde olarak yoğun olarak endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir (Li vd., 2016; Kumari vd., 2023). Bu açıklamalar ile çalışmada elde edilen sonuçlarda hem toplam siloksanlar arasında halkalı yapıların ağırlıkta olması hem de D6 bileşiminin en baskın tür olması örtüşmektedir (Tablo 5.1). ES işlemi sonrasında susuz çamurda bulunan D4, D5 ve D6 bileşikler konsantrasyonları sırasıyla 0,236; 0,251 ve 0,660 mg.L⁻¹ olarak hesaplanmış ve halkalı siloksanların çoğunlukla çamur partiküllerine adsorbe oldukları ispatlanmıştır. Yine en yüksek üretim hacmine sahip D6 bileşiğinin filtrat (0,331 mg.L⁻¹) ve gaz fazında da (0,365 mg.L⁻¹) en yüksek konsantrasyonda olduğu görülmüştür.



Şekil 5.3. Doğrusal ve Halkalı Siloksanların ES İşlemindeki Akıbeti.

Ham çamur içerisindeki doğrusal ve halkalı yapıdaki siloksanların ES işlemindeki sonraki fazlar arasındaki kütle dağılımı Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Susuz çamur içerisinde dağılımları sırasıyla %39 ve %36 olarak diğer fazlara oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Dikkat çekici olarak doğrusal siloksanların halkalı yapıdakilere göre daha fazla uçucu olması, daha yüksek buhar basıncına sahip olmalarının anlamlı bir açıklamasıdır. Bu anlamda doğrusal yapılı L3, L4 ve L5 bileşikler sırasıyla 530, 73 ve 9,3 Pa buhar basıncına sahipken; halkalı yapılı D4, D5 ve D6 bileşikler ise 173, 53 ve 2,7 Pa'dır. Bununla birlikte %36 ve %27'lik dağılım oranına sahip doğrusal ve halkalı siloksanlar ES prosesi sonucunda anlamlı olarak sistemden gaz fazında uzaklaşmıştır. Ayrıca doğrusal ve halkalı yapıdaki siloksan bileşiklerinin ES prosesinden sonra ham çamurdan kütle dağılımı açısından geri kazanım oranları sırasıyla %104 ve %84 olmuştur.

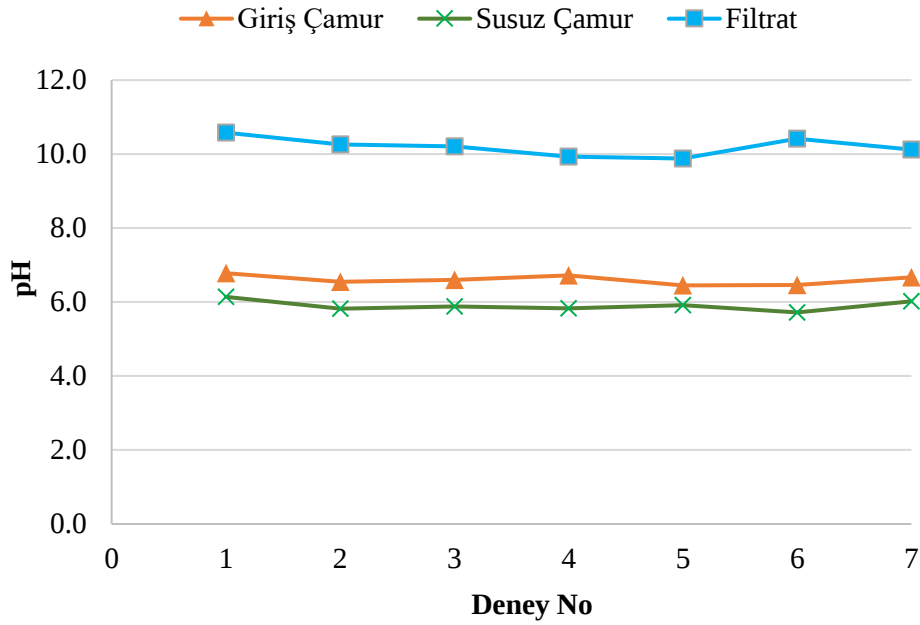


Şekil 5.4. ES Prosesinde Kalan (%) ve Giderilen (%) UMS Oranları.

Son yıllarda yapılan arıtma çamurlarının susuzlaştırılması işleminde ES prosesi ön arıtım basamağı olarak da göz önüne alınmaktadır. Bu açıdan bakıldığında ham çamura uygulanan ES işleminden sonra gaz fazına ve filtrata göç eden kirleticiler *giderilen* olarak, susuz çamurda biriken kirleticiler ise *kalan* olarak yorumlanmıştır (Şekil 5.4). Doğrusal yapılı UMS bileşiklerinden L3, L4, L5 için ham çamurdan giderim verimleri sırasıyla %66, %61 ve %58 iken susuz çamurda bulunma oranları sırasıyla %34, %39 ve %42 olarak hesaplanmıştır. Yüksek buhar basıncına sahip doğrusal siloksanların ortalama %35 oranında buharlaşma yoluyla çamurdan uzaklaştığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen giderim verimleri ile UMS bileşiklerinin AAT'lerden uzaklaştırma mekanizmaları uyumlu olmuştur (Shoeib vd., 2016; Nguyen vd., 2021). Bu sonuçlarla paralel olarak halkalı yapılı UMS bileşiklerinde D4, D5, D6 için %68, %62, %51 oranında ham çamurdan giderim olurken %32, %38 ve %49 oranında kirleticilerin ham çamurda bulunduğu hesaplanmıştır. Böylelikle ES prosesinin etkili susuzlaştırma veriminin yanında hem arıtım/giderim hem de atmosfere gaz salınımı katkısı yaptığı ortaya konmuştur.

5.3 ES İşleminde Ağır Metallerin Akıbetinin Değerlendirilmesi

Daha önce belirtildiği gibi ES prosesinde anodun yakınında meydana gelen yüksek asidik pH, katoda doğru hareket eden ve süzüntüye başka bir deyişle filtrate geçen metallerin çözünmesine yol açmaktadır. Şekil 5.5'te ES işlemi öncesinde ham çamurda ($\text{pH}: 6,6 \pm 0,2$) ve işlem sonrasında oluşan susuz çamur ve filtrat matrisindeki pH değişimi sunulmuştur ($n=7$). Asidik susuz çamur ortamından ($\text{pH}: 5,9 \pm 0,1$) bazik filtrat ortamına ($\text{pH}: 10,2 \pm 0,3$) doğru çözünerek süzülen metal bileşiklerinin varlığı ES işleminin etkisi olarak açıklanabilir. Bunun nedeni elektrik alanının uygulanması sonucu ortaya çıkan pH değişimlerinin metal türlerinde değişikliklere yol açması olarak düşünülmektedir.



Şekil 5.5 ES Prosesinde Giriş Çamur, Susuz Çamur ve Filtrattaki pH Değişimi.

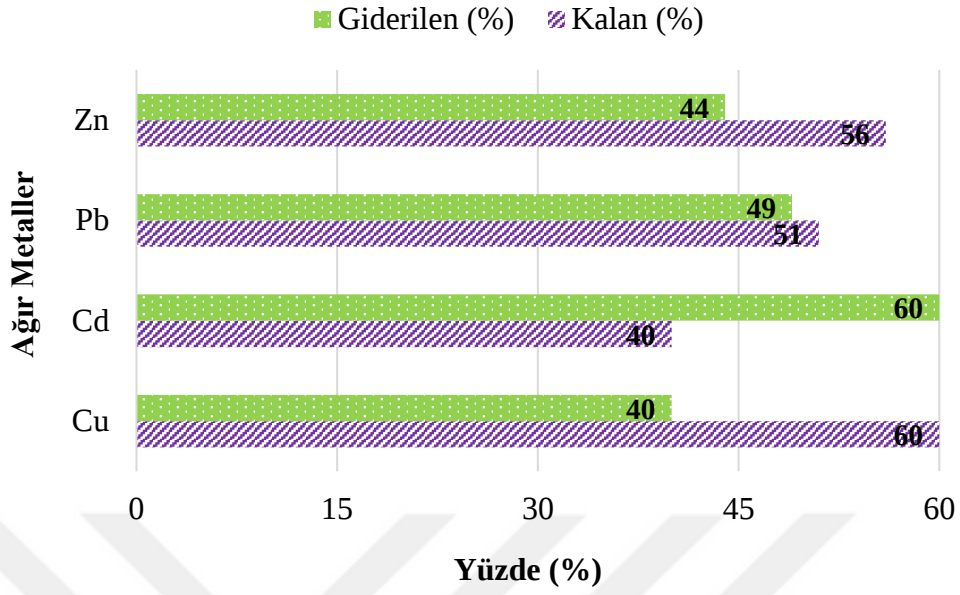
Arıtma çamuruna uygulanan ES işlemi önce ve sonrasında ham çamurda ve proses sonrası çıktılarda bulunan her bir metal bileşiğine ait konsantrasyon değerleri Tablo 5.2'de sunulmuştur. Ham çamurun çözünmüş fazında bulunan Cu, Cd, Pb ve Zn bileşikleri sırasıyla 690 ± 200 , 120 ± 100 , 1100 ± 95 ve 2100 ± 600 (mg.kg^{-1})_{kuru} olarak hesaplanmıştır. ES uygulamasından sonra oluşan fraksiyonlar arasında ise susuz çamur ve katottan süzülen filtrata iyon göçü ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda metal iyonları göç etmiştir.

Meydana gelen susuz çamurda hesaplanan metal içerikleri Cu, Cd, Pb ve Zn için sırasıyla olurken 150 ± 60 , 35 ± 10 , 160 ± 80 ve 200 ± 85 (mg.kg⁻¹)_{kuru}, filtratta ise daha düşük oranlarda metal geçişi gözlenmiştir. Tablo 5.2’de elde edilen susuz çamurun metal karakterizasyonu ile Türkiye Standartları, Avrupa Birliği, Amerika ve Çin’i de kapsayan global deşarj limitleri esas alınarak tarımsal kullanımdaki arıtma çamurlarının ağır metal üst değerleri karşılaştırılmıştır. Cu bileşiği için Türkiye standartları Amerika’dan daha sıkı iken Çin için bu değer globalde daha hassas öneme sahip olarak gözükmemektedir. Cd bileşiği için ise Türkiye standartları Dünya genelinde en hassas limit değerine sahiptir. Türkiye standartlarındaki Pb ve Zn bileşikler ise Dünya limitlerine göre ortalama değer olarak yer almıştır. Sonuçlar incelendiğinde Cd bileşiği hariç diğer metallerin (Cu, Pb ve Zn) susuz çamurun içeriğindeki konsantrasyonuna göre Türkiye standartlarında toprakta bertaraf edilebileceği görülmektedir. Ayrıca Amerika standartlarına göre bakıldığında tüm metal bileşikler için ES işleminden sonra toprakta kullanıma uygun nitelikte bir susuz çamur elde edildiği söylenebilmektedir. Bu nedenle ES prosesi sonrası elde edilen çamurun tarım arazilerinde, halka açık alanlarda ve ormanlarda biyokütle olarak kullanılabilir olduğu sonucuna varılmaktadır.

Türkiye için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (17/12/2022 resmi gazete tarihli ve 32046 sayılı) “Tablo 22: Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları” incelendiğinde bu çalışma kapsamında olan metal bileşikler için sınırlayıcı değerler bulunmaktadır. İlgili yönetmelikte Cu, Cd, Pb ve Zn bileşikler için sınır değerler sırasıyla 2 mg.L⁻¹, 2 mg.L⁻¹, 3 mg.L⁻¹ ve 10 mg.L⁻¹ olarak belirtilmiştir. Elde edilen filtratın sonuçlarına bakıldığında alıcı ortama deşarj edilebileceği ayrıca sınır değeri aşmayan bir metal konsantrasyonuna ve düşük debi değerine sahip olduğundan tesisin giriş atıksuyuna karıştırılarak seyreltilebileceği düşünülmektedir.

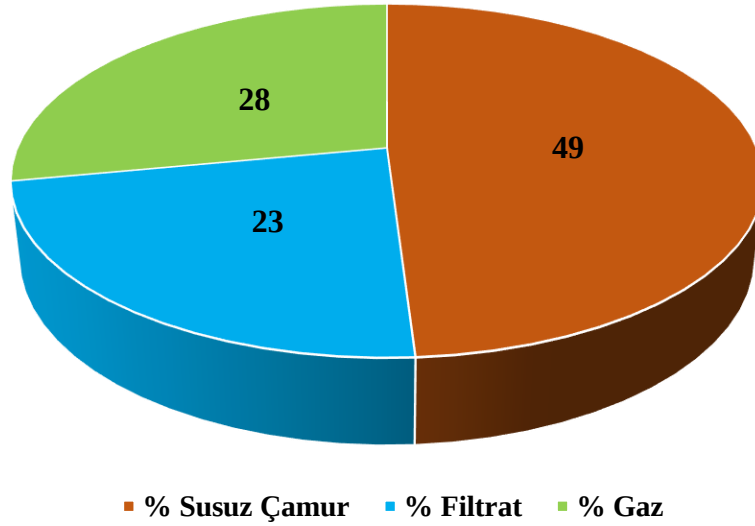
Tablo 5.2 ES Prosesi Önce ve Sonrasında Ağır Metal Konsantrasyonu ve Yönetmelikteki Sınır Değerler.

Ağır Metal (n=9)	ES Öncesi	ES Sonrası			Türkiye ve Dünya'daki Yönetmelikler (mg.kg ⁻¹) _{kuru}			
	Ham Çamur (%2,9 KM) (mg.kg ⁻¹) _{kuru}	Susuz Çamur (% 41 KM) (mg.kg ⁻¹) _{kuru}	Filtrat (%0,13 KM) (mg.L ⁻¹)	Gaz (mg.L ⁻¹)	Türkiye	Avrupa Birliği	Amerika	Çin
Cu	690 ± 200	150 ± 60	0,22	0,15	1000	1000	1500	500
Cd	120 ± 100	35 ± 10	0,41	0,54	10	20	39	20
Pb	1100 ± 95	160 ± 80	0,67	0,51	750	750	300	1000
Zn	2100 ± 600	200 ± 85	0,48	0,71	2500	2500	2800	100



Şekil 5.6. ES Prosesinde Giderilen (%) ve Salınan (%) Ağır Metal Oranları.

Bu çalışmada, ES işlemin pozitif ve negatif yönlerinin ortaya konulmasındaki bir diğer parametre de ağır metallerin süreç sonundaki akıbetinin belirlenmesi temeline dayanmaktadır. Bu noktada ES prosesi sonucunda ham çamurdan uzaklaştırılan (gaz fazına ve filtrata göç eden) metal bileşikleri arasından ilk sırada %60 ile Cd gelirken, onu %49 ile Cu bileşiği takip etmiştir (Şekil 5.6). Daha önce de belirtildiği gibi en düşük kaynama noktasına sahip Cd bileşiği %34 oranında sistemden gaz fazında salınırken, onu %30 oranı ile Zn bileşiği izlemiştir. Ayrıca Cu, Cd, Pb ve Zn bileşiklerinin ES prosesinden sonra ham çamurdan kütle dağılımı açısından geri kazanım oranları sırasıyla %88, %104, %124 ve %108 olmuştur. Toplam metal bileşiklerinin ES işlemi sonucundaki akıbeti ise Şekil 5.7’de sunulmuştur. Buna göre ham çamurdan uzaklaştırılan toplam metal bileşikleri %51 (gaz fazına ve filtrata toplam göç) oranında olurken, susuz çamurda birikerek kalan toplam metal bileşikleri ise %49 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.7. Toplam Metal Bileşiklerinin ES Prosesi Sonundaki Akıbeti.

5.4 Oluşan Kokulu Gazların Literatür ile Karşılaştırılması

AAT'ler su kirliliğinin önlenmesi ve kontrol edilmesi için gerekli ve önemlidir. Ancak atıksu arıtımı işlemleri esnasında özellikle arıtma çamurlarının işlenmesi basamağında koku kirliliği oluşabilmektedir. Ayrıca şehirleşmenin artmasıyla birlikte yerleşim alanları ile kamusal alanlar ve AAT'ler arasındaki mesafe giderek azalmaktadır. Bu durumda da AAT'lerden gelen kokular çevrede yaşayan bölge halkı üzerinde daha büyük olumsuz etki meydana getirmektedir (Xu vd., 2023). Atıksuların arıtımı ve arıtma çamurlarının işlenmesi basamaklarında organik maddenin anaerobik olarak indirgenmesi ile hoş olmayan kokuya sebep olan çeşitli uçucu kimyasal türler üretilir. Bu kimyasal türler özellikle kükürtlü bileşikler (sülfür, merkaptanlar gibi), azotlu bileşikler (amonyak, aminler gibi) ve uçucu organik bileşiklerin (esterler, asitler, aldehitler, ketonlar, alkoller gibi) etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Gonzalez vd., 2022; Senatore vd., 2021; Lebrero vd., 2011).

Çalışmamızda, kentsel nitelikli ham çamur içerisinde koku kaynağı olarak bilinen sülfür ve amonyum içerikleri sırasıyla 15-50 mg L⁻¹ ve 8-20 mg L⁻¹ aralığında belirlenmiştir. Ayrıca ES prosesi süresince toplam salınan H₂S ve NH₃ konsantrasyonları sırasıyla, 18-44 mg.m⁻³ ve 14-32 mg.m⁻³ aralığında ölçülmüştür.

ES işleminde seri bağlı gaz yıkama şişelerinde yapılan inorganik gaz örneklemelelerinde, proses sırasında salınan H₂S ve NH₃ gazlarının katkısı sırasıyla %57 ve %43 olarak belirlenmiştir. Ham çamurda bulunan yüksek sülfür içeriği proses sırasında daha fazla H₂S salınımına sebep olmuştur. Bununla birlikte elde edilen kokulu emisyon değerleri, Tablo 5.3'te daha önce yapılan farklı prosesler ile karşılaştırılmıştır. Genel olarak, her iki gaz değeri de çamur işleme basamaklarından olan mekanik susuzlaştırma ve çamur yoğunlaştırma sonucunda açığa çıkan emisyon miktarları ile kıyaslanabilir aralıkta olduğu, biyogaz içerisinde bulunan miktarlardan ise oldukça düşük olduğu görülmüştür.

Tablo 5.3. ES prosesi sonucunda atmosfere salınan H₂S ve NH₃ konsantrasyonları ve önceki çalışmalarla karşılaştırılması

Uygulanan Proses	H ₂ S (mg.m ⁻³)	NH ₃ (mg.m ⁻³)	Referans
Çamur yoğunlaştırma	32,4	-	Liu, 2021
Çamur yoğunlaştırma	123,92	-	Li vd., 2018
Susuzlaştırma	29,7	2,8	Gao vd., 2017
Susuzlaştırma	1-41	1-9	Liu vd., 2020
Elektro-susuzlaştırma	18-44	14-32	Bu çalışma
Çamur kompostlama	2-40	10-150	Zu vd., 2016
Çamur kompostlama	1,23	21,89	Ma vd., 2022
Çamur kompostlama	-	30-106	Zhao vd., 2019
Çamur çürütme (biyogaz)	677	1854	Han vd., 2021
Biyolojik arıtım	17,4	-	Lewkowska vd., 2016

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

SONUÇLAR:

Bu doktora çalışmasının temel araştırma sorusu olan “*ES işleminde arıtma çamurundaki belirli kirleticilerin çamur kütlesinden ayrılıp geçtiği fazdaki (katı-susuzlaştırılmış çamur, sıvı-çıkış suyu, gaz-gaz çıkışı) potansiyel etkisi ve bu potansiyelin pozitif ve negatif etkileri nelerdir?*” noktası temel alınarak, Giriş Bölümü’nde verilen aşağıdaki alt soruların cevapları başarıyla bulunmuştur.

- (1) Maksimum %KM içeriğine sahip kentsel nitelikli susuz çamur elde etmek için optimum ES işletim şartları nedir?

ES reaktörü işletilmesinde bağımsız değişkenlerin (işletim süresi, basınç, uygulanan voltaj), bağımlı değişken (ES prosesi sonrası elden edilen susuz çamurun %KM içeriği) üzerindeki etkisini ve optimum işletim şartlarını belirlemek amacıyla Box-Behnken İstatistiksel Analizi kullanılmıştır. Buna göre deneysel sonuçlar ile istatistiksel değerlendirme arasındaki ilişkiyi temsil eden R^2 değeri 95,86 ve Box-Behnken modelinin uygulanabilirliğinin anlamını ifade eden düzeltilmiş R_{adj}^2 ise 88,40 olarak belirlenmiştir. Sonuçlara göre her iki değerin 1’e oldukça yakın olması istatistiksel değerlerin deneysel değerleri başarıyla temsil ettiği ve deneysel dizayn belirlenmesinde seçilen Box Behnken modelinin uygulanabilirliğini göstermiştir. Model sonucunda, 15 dakika süre, 130 kPa basınç ve 22V voltaj kombinasyonu ile %49 KM içerikli elektro-susuzlaştırılmış çamur için optimum işletim şartları belirlenmiştir. Ayrıca çamur numunesindeki Katı-Sıvı ayırma olgusunda ES reaktör sisteminin geri kazanımını bulmak amacıyla katı yakalama verimliliği bu sisteme uyarlanmıştır. Yüksek katı yakalama katkıları (>%93) basınçlı dikey elektrik alanı oluşturulan deneylerle belirlenmiştir. Bu sonuç ES prosesinin susuzlaştırma performansının bir göstergesi olarak kullanılabilir.

- (2) Optimum şartlarında işletilen bir ES hücresinde, verimli katı-sıvı ayrımının yanında uçucu forma geçerek sistemden ayrılan gaz hacmi ihmal edilebilir mi?

Elektro-kimyasal reaksiyonlar göz önüne alındığında, ES işlemi sonucunda anotta oksijen gazı ve hidrojen iyonu (H^+), katotta hidrojen gazı ve hidroksil iyonu (OH^-) oluşmaktadır. Fakat burada meydana gelen gaz kütlesi yok sayılmakta ve bu prosesin bir yan ürünü olan gaz salınımı ihmal edilmektedir. Uygulanan voltaj ve basınç değerlerindeki değişiklikler sonucunda, verimli katı-sıvı ayrımının yanında proses sonucunda en az %9 ve en yüksek % 5 arasında değişen oranlarda reaktörden gaz çıkışı meydana geldiği hesaplanmıştır. Bu durumda literatürde eksik olan gaz fazın potansiyel kirlenici konsantrasyonu açısından araştırılma yapılmasının gerekliliği ve önemi sonucuna varılmıştır. Bu noktada elde edilen optimum işletim şartları uygulanarak ES deneyleri yapılmış ($n=7$) ve sonucunda ortalama %14 oranında sistemden gaz çıkışı olduğu görülmüştür. Bilgimiz dahilinde, bu çalışma oluşan gaz hacminin araştırılması ile ilgili literatürde ilk olma özelliğindedir. Literatürde eksik olan gaz fazın potansiyel kirlenici konsantrasyonu açısından değerlendirilmesi yapılmıştır.

(3) Bir ES hücresinde, ham çamur içerisinde bulunan uçucu fazdaki bileşikler proses sonunda oluşan fazlar arasında hangi oranda dağılmaktadır?

Arıtma çamurlarına uygulanan ES prosesi sırasındaki UMS bileşiklerinin akıbetini incelemek için, bu kirlenicilerin öncelikle ham çamur içerisindeki konsantrasyonları belirlenmiştir. Halkalı yapıdaki siloksan bileşiklerinin toplam siloksanlara %70'ten fazla katkı yaptığı gözükmemektedir. Buna göre, D6 bileşiği en baskın (%39) halkalı UMS olarak görülmüş, L3 bileşiği ise en baskın (%15) doğrusal yapıdaki UMS bileşiği olmuştur. Doğrusal UMS bileşikleri ES işleminden sonra katı matrisde yani susuz çamurda (%34-42), filtrata göre (%26-28) daha fazla birikim göstermektedir. Bu durum UMS'lerin lipofilik özellikte ve suda çözünürlüğünün az olmasının anlamlı bir göstergesidir. Paralel olarak, halkalı UMS bileşiklerinde de katı matrisde %49'a varan yüksek oranlarda susuz çamura göç olmaktadır. Yüksek uçuculuğa sahip doğrusal ve halkalı yapıları UMS bileşikleri filtrata göre daha fazla gaz formuna geçiş yapmışlardır. Ayrıca siloksanların bağlı olduğu metil grubu sayısı arttıkça doğal olarak molekül ağırlıkları artmakta ve gaz formuna geçişlerinin azaldığı başarılı bir şekilde ispat edilmiştir. Doğrusal ve halkalı yapıdaki siloksan bileşiklerinin ES prosesinden sonra ham çamurdan kütle dağılımı açısından geri kazanım oranları sırasıyla %104 ve %84 olmuştur.

Son yıllarda yapılan arıtma çamurlarının susuzlaştırılması işleminde ES prosesi ön arıtım basamağı olarak da göz önüne alınmaktadır. Bu açıdan bakıldığında ham çamura uygulanan ES işleminden sonra susuz çamur ve filtrata göç eden kirleticiler *giderim* olarak, gaz fazına geçen kirleticiler ise *salınım* olarak yorumlanmıştır. Doğrusal yapılı UMS bileşiklerinden L3, L4, L5 için ham çamurdan giderim verimleri sırasıyla %62, % 66 ve % 68 iken atmosfere salınan oranları sırasıyla % 38, % 34 ve % 32 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen giderim verimleri ile siloksanların AAT'lerden uzaklaştırma mekanizmaları uyumlu olmuştur (Shoeib vd., 2016); Nguyen vd., 2021). Bu sonuçlarla paralel olarak halkalı yapılı siloksanlardan D4, D5, D6 için %61, %64, %73 oranında ham çamurdan giderim olurken %39, %36 ve %27 oranında çamurdan havaya emisyonu meydana gelmiştir. Böylelikle ES prosesinin etkili susuzlaştırma veriminin yanında hem arıtım/giderim hem de atmosfere gaz salınımı katkısı yaptığı ortaya konmuştur.

(4) ES işleminden sonra elde edilen filtratın karakterizasyonu nedir, tekrar arıtılmasına gerek duyulmadan alıcı ortama deşarj edilebilir mi?

Bu çalışmada, ES deneyleri sabit voltaj altında ve maksimum akımla başlatılmıştır. İlk 3 dakikada akımın sert bir şekilde düştüğü buna karşın filtrat miktarının hızla arttığı gözlemlenmiştir. Sabit basınç altında (200 kPa) filtrat akış hızının 20V ve 30V sabit voltaj ile sırasıyla 8,9 g.dk⁻¹ ve 11,2 g.dk⁻¹ maksimum değerine ulaştığı görüldü. Ayrıca 25V sabit voltaj altında, 100 kPa ve 300 kPa sabit basınçta filtrat hızının sırasıyla 14,8 g.dk⁻¹ ve 18,7 g.dk⁻¹ maksimum değerine ulaştığı bulunmuştur. Bu nedenle, daha yüksek voltaj ve farklı mekanik basınç kombinasyonlarının filtrat akış hızını arttırdığı ve susuzlaştırma seviyesini/etkilerini arttırdığı kaydedildi.

Buna karşın elde edilen filtratın karakterizasyonu özellikle UMS ve metal bileşikleri (Cu, Cd, Pb ve Zn) için tayin edilmiştir. Doğrusal yapılı siloksanlardan L3, L4 ve L5 sırasıyla 0,150; 0,137 ve 0,091 mg.L⁻¹ iken halkalı yapılı siloksanlardan D4, D5 ve D6 bileşikleri sırasıyla 0,187; 0,148 ve 0,331 mg.L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen filtratın sonuçlarına bakıldığında alıcı ortama deşarj edilebileceği ancak AAT'de sistemin başına gönderildiğinde ise tesisin kirlilik yükünü arttırabileceği düşünülmektedir.

(5) ES sonrası elde edilen susuz çamur ağır metal içeriği bakımında toprakta bertaraf edilebilir mi?

Bu tez çalışmasında, ES işleminden sonra elde edilen susuz çamurun (kuru bazda) ağır metallerden Cu, Cd, Pb ve Zn bileşikleri için karakterizasyonu ile Türkiye Standartları, Avrupa Birliği, Amerika ve Çin'i de kapsayan global deşarj limitleri esas alınarak tarımsal kullanımdaki arıtma çamurlarının ağır metal üst değerleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde Cd bileşiği hariç diğer metallerin (Cu, Pb ve Zn) susuz çamurun içeriğindeki konsantrasyonuna göre Türkiye, Avrupa Birliği ve Çin standartlarında toprakta kullanılabilir olduğu görülmektedir. Ayrıca Amerika standartlarına göre bakıldığında tüm metal bileşikleri (Cu, Cd, Pb ve Zn) için ES işleminden sonra tarımsal nitelikte bir susuz çamur elde edildiği söylenebilmektedir. Bu nedenle ES prosesi sonrası elde edilen çamurun tarım arazilerinde, halka açık alanlarda ve ormanlarda biyokütle olarak kullanılabilir olduğu sonucuna varılmaktadır.

(6) ES işlemi sırasında meydana gelen gazların koku konsantrasyonu oluşturma boyutu nedir?

kentsel nitelikli ham çamur içerisinde koku kaynağı olarak bilinen sülfür ve amonyum içerikleri sırasıyla 15-50 mg.L⁻¹ ve 8-20 mg.L⁻¹ aralığında belirlenmiştir. Ayrıca ES prosesi süresince toplam salınan H₂S ve NH₃ konsantrasyonları sırasıyla, 18-44 mg.m⁻³ ve 14-32 mg.m⁻³ aralığında ölçülmüştür. Genel olarak, her iki gaz değeri de çamur işleme basamaklarından olan mekanik susuzlaştırma ve çamur yoğunlaştırma sonucunda açığa çıkan emisyon miktarları ile kıyaslanabilir aralıkta olduğu, biyogaz içerisinde bulunan miktarlardan ise oldukça düşük olduğu görülmüştür.

ES prosesi sonucunda meydana gelen H₂S ve NH₃ gazlarının neden olduğu koku kirliliğini değerlendirmek için basit ve teknik olarak geçerli bir yaklaşım olan koku aktivite değerleri (KAD) kullanılmıştır. ES reaktörlerinde meydana gelen kokulu kirleticilerin üretim katsayısı, aynı tip bir AAT'nin diğer ünitelerinde kokulu kirleticilerin hesaplanması için yararlı bir referans görevi olacağını düşünmekteyiz. Ayrıca koku kirliliği kontrolü için proses seçimi ve parametre tasarımı için veri referansı da sağlanabilir.

(7) ES işleminin çamur arıtımına (biyokütle yönetimi) ve atmosfer kirliliğine (hava kirliliği kontrolü) katkısı nedir?

ES prosesi Türkiye’de ve dünyada, yüksek KM oranlarının başarılabilmesi ve ilave kimyasal gereksinimi olmaması nedeniyle etkili bir susuzlaştırma biçimi olarak kullanımı artmaktadır. ES işlemi Antalya Organize Sanayi Bölgesi AAT (2016) ve İstanbul 3. Havalimanı AAT (2019) gibi tesislerde ileri çamur susuzlaştırma işlemi olarak Türkiye’de son yıllarda uygulanmaya başlandığı görülmektedir. Bu çalışmada ise elektro-susuzlaştırılmış çamurun yararlı ürün olarak toprakta bertarafı hakkında veri toplanmış ve Cd hariç Cu, Pb ve Zn bileşikleri için yönetmelik sınır değerinin altında olduğu görülmüştür. Bu da prosesin çamur işleme basamaklarında aslında ön arıtım yaptığını da işaret etmektedir.

ES prosesinin optimum işletme şartlarında yüksek susuzlaştırma verimi sağlarken işlem sırasında meydana gelen elektro-kimyasal reaksiyonlar sonucunda katı-sıvı-gaz fazları arasındaki transfer davranışları araştırılmış ve kirleticilerin proses sonucundaki akıbetleri belirlenmiştir. Ayrıca, literatürde ihmal edilen ya da kayıp olarak değerlendirilen bu gaz fazı içerisindeki kirletici dağılımı belirlenmiştir. Emisyon akışları ve beraberinde emisyon faktörleri üretilmiştir. Elde edilen veriler ile kirlilik modelleme çalışmaları için girdiler geliştirilmiştir. Kokulu inorganik bileşikler (NH_3 ve H_2S) düşük koku eşik değerleri nedeni ile atıksu arıtma tesislerinde baskın koku verici gaz olarak öne çıkarlar. Bu gazlar için kokunun hangi düzeyde olduğu belirlenmiştir. Arıtma tesisi çalışanları ve tesis yakınlarındaki yerleşim yerleri için ES prosesinin atmosfere kapalı ortamda ve koku kontrol teknolojilerinin (biyofiltrasyon, yıkayıcılar ve biyolojik diskler gibi) uygulanması gerektiği anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak ES prosesinde yüksek susuzlaştırma veriminin yanında, UMS ve ağır metal bileşikleri için ham çamur içerisinde %40 ile %70 aralığında arıtım yapılırken, %30 ile %60 oranında kirleticilerin susuz çamur içerisinde kaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca bu prosesin atmosfer kirliliğine katkı sağlayarak, inorganik gazlar dahil olmak üzere koku konsantrasyonunu arttırdığı tespit edilmiştir. Arıtma çamurunun hem kontrollü yönetimi hem de yararlı ürüne dönüşümü/gelişimi hakkında literatüre önemli katkılarda bulunulmuştur.

ÖNERİLER:

Bu tez çalışmasında aşağıda sunulan öneriler ile arıtma çamurlarının ES işleminin kapsamının genişletilebileceği düşünülmüştür.

- ✓ Bu çalışmada kentsel nitelikli arıtma çamuru numunesi kullanılmıştır. Daha sonra yapılabilecek çalışmalar için endüstriyel nitelikli çamurlar kullanılarak; çalışılan endüstriye özgü kirleticilerin, ES işlemi sırasındaki akıbeti belirlenerek çamur içeriğindeki kısmının ne kadarının buharlaşarak atmosfere karıştığı ne kadarlık kısmının filtratta kalarak tesis başına veya alıcı ortama gönderildiği ve son olarak da ne kadarının susuzlaştırılmış çamur içeriğinde kalarak deponi alanlarına gönderildiği hakkında bilgi edinilebilir. Böylece ülkemiz yönetmeliklerince belirlenen standart limit değerleri söz konusu çamurun aşır aşımadığı hakkında daha net bir değerlendirme yapılabilir.
- ✓ Bu çalışmada UMS ve metal bileşiklerinin ES sonucunda oluşan katı-sıvı-gaz matrislerinde kütle dağılımı başarı ile oluşturulmuştur. Ancak sülfürlü ve azotlu bileşikler için de kütle dağılımının belirlenmesi için hem çamur ve proses sonrası çıktılarda SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2 ve NH_4^+ tayinleri de yapılarak toplam azot (T-N) ve organik sülfür bileşiklerinin de kütle dağılımı yapılabilir.
- ✓ Ayrıca ötrifikasyona maruz hassas alanlarda yapılan deşarj noktalarında ES işlemi sonrasında meydana gelen filtrat (çıkış suyu) ve susuz çamurda T-N ve T-P değişiminin takibi önerilir.
- ✓ Bu çalışmada ES reaktöründen gaz fazındaki bileşiklerin örnekleme 1 L/dak'lık çekiş hacminde yapılmıştır. Daha düşük (< 1 L/dk) hacimlerde gaz fazı örnekleme yapılarak, reaktörden gaz fazı çekişinin optimizasyonu yapılabilir.

7. KAYNAKLAR

Bu tez çalışmasında APA atıf sistemi kullanılmıştır.

- Alvarenga, P., Farto, M., Mourinha, C., & Palma, P. (2016). Beneficial use of dewatered and composted sewage sludge as soil amendments: behaviour of metals in soils and their uptake by plants. *Waste and biomass valorization*, 7, 1189-1201.
- Andlar, M., Belskaya, H., Morzak, G., Ivančić Šantek, M., Rezić, T., Petravić Tominac, V., & Šantek, B. (2021). Biogas production systems and upgrading technologies: a review. *Food technology and biotechnology*, 59(4), 387-412.
- APHA, A. (2005). *WEF Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters*. Washington, DC.
- Bertanza, G., Papa, M., Canato, M., Collivignarelli, M. C., & Pedrazzani, R. (2014). How can sludge dewatering devices be assessed? Development of a new DSS and its application to real case studies. *Journal of environmental management*, 137, 86-92.
- Box, G., and Behnken, D. (1960). "Some new three level designs for the study of quantitative variables," *Technometrics* 2, 455-475. DOI: 10.2307/1266454.
- Anh, H. Q., Nguyen, H. M. N., Do, T. Q., Tran, K. Q., Minh, T. B., & Tran, T. M. (2021). Air pollution caused by phthalates and cyclic siloxanes in Hanoi, Vietnam: Levels, distribution characteristics, and implications for inhalation exposure. *Science of the Total Environment*, 760. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143380>
- Bai, H., Zhu, R., An, H., Zhou, G., Huang, H., Ren, H., & Zhang, Y. (2019). Influence of wastewater sludge properties on the performance of electro-osmosis dewatering. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 40(21), 2853–2863. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1455744>
- Bragança, I., Sánchez-Soberón, F., Pantuzza, G. F., Alves, A., & Ratola, N. (2020). Impurities in biogas: Analytical strategies, occurrence, effects and removal technologies. İçinde *Biomass and Bioenergy* (C. 143). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105878>
- Brisolara, K. F., & Qi, Y. (2013). Biosolids and Sludge Management. *Water Environment Research*, 85(10), 1283–1297. <https://doi.org/10.2175/106143013x13698672322101>
- Cai, M., Qian, Z., Xiong, X., Dong, C., Song, Z., Shi, Y., Wei, Z., & Jin, M. (2022). Cationic polyacrylamide (CPAM) enhanced pressurized vertical electro-osmotic dewatering of activated sludge. *Science of the Total Environment*, 818. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151787>
- Cao, B., Zhang, T., Zhang, W., & Wang, D. (2021). Enhanced technology based for sewage sludge deep dewatering: A critical review. İçinde *Water Research* (C. 189). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116650>
- Cao, B., Zhang, W., Du, Y., Wang, R., Usher, S. P., Scales, P. J., & Wang, D. (2018). Compartmentalization of extracellular polymeric substances (EPS) solubilization and cake microstructure in relation to wastewater sludge dewatering behavior assisted by horizontal electric field: Effect of operating conditions. *Water Research*, 130, 363–375. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.060>
- Chen, G., Yue, P. L., & Mujumdar, A. S. (2002). Sludge dewatering and drying. *Drying Technology*, 20(4–5), 883–916. <https://doi.org/10.1081/DRT-120003768>
- Cheng, Y., Oleszek, S., Shiota, K., Oshita, K., & Takaoka, M. (2020). Comparison of sewage sludge mono-incinerators: Mass balance and distribution of heavy metals in step grate and fluidized bed incinerators. *Waste Management*, 105, 575–585. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.02.044>
- Citeau, M., Olivier, J., Mahmoud, A., Vaxelaire, J., Larue, O., & Vorobiev, E. (2012). Pressurised electro-osmotic dewatering of activated and anaerobically digested sludges: Electrical variables analysis. *Water Research*, 46(14), 4405–4416. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.053>

- Conrardy, J. B., Vaxelaire, J., & Olivier, J. (2016). Electro-dewatering of activated sludge: Electrical resistance analysis. *Water Research*, 100, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.033>
- Çalıştay Raporu, 2013, "Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetimi Projesi" TÜBİTAK KAMAG (108G167), III. Proje Çalıştay
- Dewil, R., Appels, L., & Baeyens, J. (2006). Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Conversion and Management*, 47(13–14), 1711–1722. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.10.016>
- Dincer, F., & Muezzinoglu, A. (2008). Odor-causing volatile organic compounds in wastewater treatment plant units and sludge management areas. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 43(13 SPEC. ISS.), 1569–1574. <https://doi.org/10.1080/10934520802293776>
- Duan, Z., Scheutz, C., & Kjeldsen, P. (2021). Trace gas emissions from municipal solid waste landfills: A review. *Waste Management*, 119, 39–62. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.09.015>
- Feng, J., Wang, Y. L., & Ji, X. Y. (2014). Dynamic changes in the characteristics and components of activated sludge and filtrate during the pressurized electro-osmotic dewatering process. *Separation and Purification Technology*, 134, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.019>
- Fisher, R. M., Alvarez-Gaitan, J. P., & Stuetz, R. M. (2019). Review of the effects of wastewater biosolids stabilization processes on odor emissions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(17), 1515–1586. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1579620>
- Gallego, E., Perales, J. F., Roca, F. J., Guardino, X., & Gadea, E. (2017). Volatile methyl siloxanes (VMS) concentrations in outdoor air of several Catalan urban areas. *Atmospheric Environment*, 155, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.013>
- Gao, H., Zhang, W., Song, Z., Yang, X., Yang, L., Cao, M., Wang, D., & Liao, G. (2017). Transfer behavior of odorous pollutants in wastewater sludge system under typical chemical conditioning processes for dewaterability enhancement. *Scientific Reports*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03727-4>
- Gao, J., Luo, Q. S., Zhu, J., Zhang, C. B., & Li, B. Z. (2013). Effects of electrokinetic treatment of contaminated sludge on migration and transformation of Cd, Ni and Zn in various bonding states. *Chemosphere*, 93(11), 2869–2876. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.079>
- Gao, S., Wang, Y., Zhang, D., Fan, X., Guo, Y., Li, E., & Zheng, H. (2021). Insight to peroxone-Fe(III) joint conditioning-horizontal electro-dewatering process on water reduction in activated sludge: Performance and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 402. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123441>
- Guan, R., Yuan, X., Wu, Z., Wang, H., Jiang, L., Li, Y., & Zeng, G. (2017). Functionality of surfactants in waste-activated sludge treatment: A review. *Science of the Total Environment* (C. 609, ss. 1433–1442). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.189>
- Guo, J., Zhou, Y., Zhang, B., & Zhang, J. (2019). Distribution and evaluation of the fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the largest lake of southwest China. *Science of the Total Environment*, 657, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.454>
- Han, Z., Li, R., Shen, H., Qi, F., Liu, B., Shen, X., Zhang, L., Wang, X., & Sun, D. (2021). Emission characteristics and assessment of odors from sludge anaerobic digestion with thermal hydrolysis pretreatment in a wastewater treatment plant. *Environmental Pollution*, 274. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116516>
- Han, Z., Qi, F., Wang, H., Liu, B., Shen, X., Song, C., Bao, Z., Zhao, X., Xu, Y., & Sun, D. (2018). Emission characteristics of volatile sulfur compounds (VSCs) from a municipal sewage sludge aerobic composting plant. *Waste Management*, 77, 593–602. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.049>

- Homem, V., Capela, D., Silva, J. A., Cincinelli, A., Santos, L., Alves, A., & Ratola, N. (2017). An approach to the environmental prioritisation of volatile methylsiloxanes in several matrices. *Science of the Total Environment*, 579, 506–513. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.068>
- Horii, Y., Nojiri, K., Minomo, K., Motegi, M., & Kannan, K. (2019). Volatile methylsiloxanes in sewage treatment plants in Saitama, Japan: Mass distribution and emissions. *Chemosphere*, 233, 677–686. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.247>
- Hou, J., Hong, C., Ling, W., Hu, J., Feng, W., Xing, Y., Wang, Y., Zhao, C., & Feng, L. (2024). Research progress in improving sludge dewaterability: sludge characteristics, chemical conditioning and influencing factors. *Içinde Journal of Environmental Management* (C. 351). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119863>
- Hu, S., Hu, J., Sun, Y., Zhu, Q., Wu, L., Liu, B., Xiao, K., Liang, S., Yang, J., & Hou, H. (2021). Simultaneous heavy metal removal and sludge deep dewatering with Fe(II) assisted electrooxidation technology. *Journal of Hazardous Materials*, 405. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124072>
- Huang, S., Zhou, X., Zhou, L., Huang, Z., & Shen, J. (2022). Constant-current electro-dewatering of sewage sludge: Effect of anthracite modification on dehydration performance and economic benefit. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107087. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107087>
- Huang, Z., Xiang, X., Xu, L., & Cai, Y. (2020). Fate of anthropogenic cyclic volatile methylsiloxanes in a wastewater treatment plant. *Water Research*, 185. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116224>
- Kim, J., Mackay, D., & Whelan, M. J. (2018). Predicted persistence and response times of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in global and local environments. *Chemosphere*, 195, 325–335. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.071>
- Lewkowska, P., Cieřlik, B., Dymerski, T., Konieczka, P., & Namieřnik, J. (2016). Characteristics of odors emitted from municipal wastewater treatment plant and methods for their identification and deodorization techniques. *Içinde Environmental Research* (C. 151, ss. 573–586). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.08.030>
- Li, B., Li, W. L., Sun, S. J., Qi, H., Ma, W. L., Liu, L. Y., Zhang, Z. F., Zhu, N. Z., & Li, Y. F. (2016). The occurrence and fate of siloxanes in wastewater treatment plant in Harbin, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(13), 13200–13209. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6481-z>
- Li, Qian, Lu, X., Guo, H., Yang, Z., Li, Y., Zhi, S., & Zhang, K. (2018). Sewage sludge drying method combining pressurized electro-osmotic dewatering with subsequent bio-drying. *Bioresource Technology*, 263, 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.110>
- Li, Qingbo, Lan, Y., Liu, Z., Wang, X., Wang, X., Hu, J., & Geng, H. (2020). Cyclic volatile methylsiloxanes (cVMSs) in the air of the wastewater treatment plants in Dalian, China - Levels, emissions, and trends. *Chemosphere*, 256. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127064>
- Li, R., Han, Z., Shen, H., Qi, F., Ding, M., Song, C., & Sun, D. (2021). Emission characteristics of odorous volatile sulfur compound from a full-scale sequencing batch reactor wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 776. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145991>
- Li, R., Han, Z., Shen, H., Qi, F., & Sun, D. (2021). Volatile sulfur compound emissions and health risk assessment from an A2/O wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 794. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148741>
- Li, W., Yang, W., & Li, J. (2018). Characterization and prediction of odours from municipal sewage treatment plant. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2017(3), 762–769. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.233>
- Liu, C., Zhou, X., Zhou, L., Wei, Y., & Liu, J. (2021). Enhancement of sludge electro-dewatering by anthracite powder modification. *Environmental Research*, 201. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111510>

- Liu, J., Wu, J., Zhou, X., Liu, C., & Wei, Y. (2020). Impact of process parameters and sludge properties on electro-dewatering performance. *Drying Technology*. <https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1806864>
- Liu, J., Wu, J., Zhou, X., Liu, C., & Wei, Y. (2022). Impact of process parameters and sludge properties on electro-dewatering performance. *Drying Technology*, 40(1), 213–225. <https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1806864>
- Liu, N., Sun, H., Xu, L., & Cai, Y. (2021). Methylsiloxanes in petroleum refinery facility: Their sources, emissions, environmental distributions and occupational exposure. *Environment International*, 152. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106471>
- Liu, Y., Lu, W., Wang, H., Huang, Q., & Gao, X. (2018). Odor impact assessment of trace sulfur compounds from working faces of landfills in Beijing, China. *Journal of Environmental Management*, 220, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.122>
- Liu, Z. (2021). Urban sewage treatment odor gas release characteristics and regional differences. *Environmental Technology and Innovation*, 21. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101190>
- Louhichi, S., Ghorbel, A., Chekir, H., Trabelsi, N., & Khemakhem, S. (2016). Properties of modified crude clay by iron and copper nanoparticles as potential hydrogen sulfide adsorption. *Applied Clay Science*, 127–128, 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.007>
- Lv, H., Liu, D., Xing, S., Wu, D., Wang, F., Yang, J., Wu, X., Zhang, W., & Dai, X. (2019). The effects of aging for improving wastewater sludge electro-dewatering performances. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 80, 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.049>
- Lv, H., Liu, D., Zhang, Y., Yuan, D., Wang, F., Yang, J., Wu, X., Zhang, W., & Dai, X. (2019). Effects of temperature variation on wastewater sludge electro-dewatering. *Journal of Cleaner Production*, 214, 873–880. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.033>
- Lv, H., Wang, F., Liu, D., Zhang, Y., Gu, Y., Yuan, D., Xing, S., Wu, X., Yang, J., Zhang, W., & Scott, K. (2018). *Effects of Piecewise Electric Field Operation on Sludge Dewatering: Phenomena and Mathematical Model*. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01019>
- Lv, H., Xing, S., Liu, D., Wang, F., Zhang, W., Sun, G., & Wu, X. (2020). Soluble metal ions migration and distribution in sludge electro-dewatering. *Environmental Research*, 180. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108862>
- Ma, D., Su, M., Qian, J., Wang, Q., Meng, F., Ge, X., Ye, Y., & Song, C. (2020). Heavy metal removal from sewage sludge under citric acid and electroosmotic leaching processes. *Separation and Purification Technology*, 242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116822>
- Mahmoud, A., Hoadley, A. F. A., Citeau, M., Michel, J., Olivier, G., & Vaxelaire, J. (2018). A comparative study of electro-dewatering process performance for activated and digested wastewater sludge. 129, 66–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.063>
- Mahmoud, A., Olivier, J., Vaxelaire, J., & Hoadley, A. F. A. (2010). Electrical field: A historical review of its application and contributions in wastewater sludge dewatering. *Water Research (C)*, 44, Sayı 8, ss. 2381–2407. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.033>
- Navab-Daneshmand, T., Beton, R., Hill, R. J., & Frigon, D. (2015). Impact of joule heating and ph on biosolids electro-dewatering. *Environmental Science and Technology*, 49(9), 5417–5424. <https://doi.org/10.1021/es5048254>
- Navab Daneshmand, T., Beton, R., Hill, R. J., Gehr, R., & Frigon, D. (2012). Inactivation mechanisms of bacterial pathogen indicators during electro-dewatering of activated sludge biosolids. *Water Research*, 46(13), 3999–4008. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.009>
- Novak, J. T. (2006). Dewatering of sewage sludge. *Drying Technology*, 24(10), 1257–1262. <https://doi.org/10.1080/07373930600840419>
- Nu Nguyen, H. M., Khieu, H. T., Ta, N. A., Le, H. Q., Nguyen, T. Q., Do, T. Q., Hoang, A. Q., Kannan, K., & Tran, T. M. (2021). Distribution of cyclic volatile methylsiloxanes in drinking water, tap water, surface water, and wastewater in Hanoi, Vietnam. *Environmental Pollution*, 285. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117260>

- Olivier, J., Conrardy, J. B., Mahmoud, A., & Vaxelaire, J. (2015). Electro-dewatering of wastewater sludge: An investigation of the relationship between filtrate flow rate and electric current. *Water Research*, 82, 66–77. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.006>
- Olivier, J., Mahmoud, A., Vaxelaire, J., Conrardy, J. B., Citeau, M., & Vorobiev, E. (2014). Electro-Dewatering of Anaerobically Digested and Activated Sludges: An Energy Aspect Analysis. *Drying Technology*, 32(9), 1091–1103. <https://doi.org/10.1080/07373937.2014.884133>
- Piccardo, M. T., Geretto, M., Pulliero, A., & Izzotti, A. (2022). Odor emissions: A public health concern for health risk perception. *Environmental Research*, 204. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112121>
- Piechota, G. (2021). Removal of siloxanes from biogas upgraded to biomethane by Cryogenic Temperature Condensation System. *Journal of Cleaner Production*, 308. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127404>
- Qian, X., Zhou, X., Wu, J., Liu, C., Wei, Y., & Liu, J. (2019). Electro-dewatering of sewage sludge: Influence of combined action of constant current and constant voltage on performance and energy consumption. *Science of the Total Environment*, 667, 751–760. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.329>
- Rao, B., Su, J., Xu, J., Xu, S., Pang, H., Zhang, Y., Xu, P., Wu, B., Lian, J., & Deng, L. (2022). Coupling mechanism and parameter optimization of sewage sludge dewatering jointly assisted by electric field and mechanical pressure. *Science of the Total Environment*, 817. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152939>
- Rao, B., Wang, G., & Xu, P. (2022). Recent advances in sludge dewatering and drying technology. *Drying Technology*, 1–15. <https://doi.org/10.1080/07373937.2022.2043355>
- Rattanaya, T., Kongjan, P., Bunyakan, C., Reungsang, A., & Jariyaboon, R. (2020). Upgrading biogas to biomethane: Alkaline recovery of absorbed solution by thermal decomposition. *Process Safety and Environmental Protection*, 138, 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.022>
- Rumky, J., Visigalli, S., Turolla, A., Gelmi, E., Necibi, C., Gronchi, P., Sillanpää, M., & Canziani, R. (2020). Electro-dewatering treatment of sludge: Assessment of the influence on relevant indicators for disposal in agriculture. *Journal of Environmental Management*, 268. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110689>
- Sha, L., Wu, Z., Ling, Z., Liu, X., Yu, X., & Zhang, S. (2021). Dewaterability and energy consumption of electro-dewatered sludge near the anode and the cathode during electro-dewatering process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105729>
- Sha, L., Wu, Z., Ling, Z., Liu, X., Yu, X., & Zhang, S. (2022). Investigation on the improvement of activated sludge dewaterability using different iron forms (ZVI vs. Fe(II))/peroxydisulfate combined vertical electro-dewatering processes. *Chemosphere*, 292, 133416. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133416>
- Sha, L., Yu, X., Wu, Z., Liu, X., & Zhang, S. (2021). Effects of sludge characteristics on electrical resistance and energy consumption during electro-dewatering process. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 101, 339–350. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.09.001>
- Shi, C., Zhu, N., Shang, R., Kang, N., & Wu, P. (2015). Simultaneous heavy metals removal and municipal sewage sludge dewaterability improvement in bioleaching processes by various inoculums. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 31(11), 1719–1728. <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1922-2>
- Shoeib, M., Schuster, J., Rauert, C., Su, K., Smyth, S. A., & Harner, T. (2016). Emission of poly and perfluoroalkyl substances, UV-filters and siloxanes to air from wastewater treatment plants. *Environmental Pollution*, 218, 595–604. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.043>
- Silva, F. L., Lanza, M. R. V., Saez, C., & Rodrigo, M. A. (2019). Electrochemical dewatering for the removal of hazardous species from sludge. *Journal of Environmental Management*, 233, 768–773. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.103>
- Sun, B., Xin, Y., Hao, J., Zhu, X., & Yan, Z. (2017). Influence of conductivity on the electro-dewatering of sewage sludge under constant voltage. *Separation Science and Technology*, 52(15), 2429–2434. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1368561>

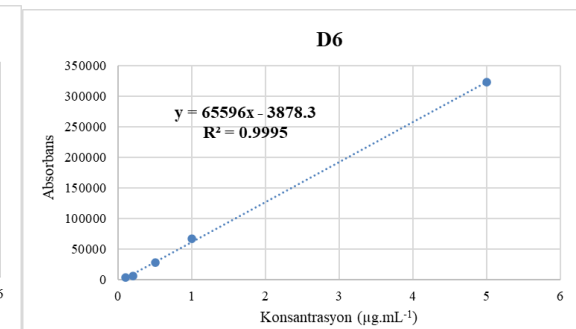
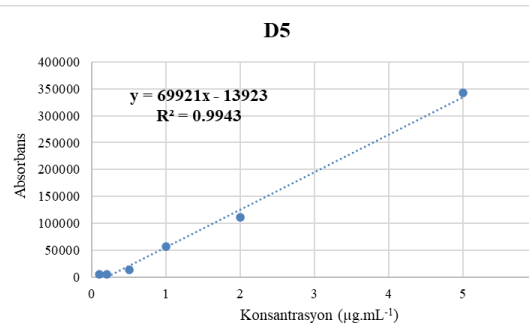
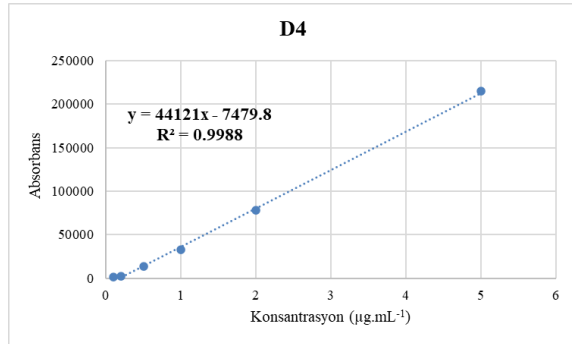
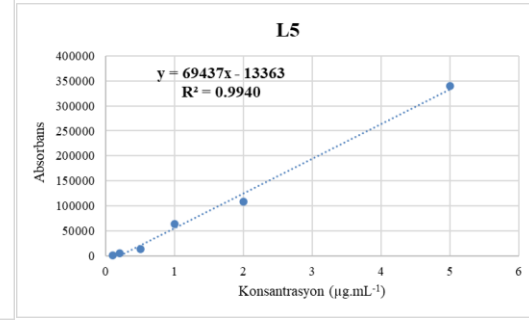
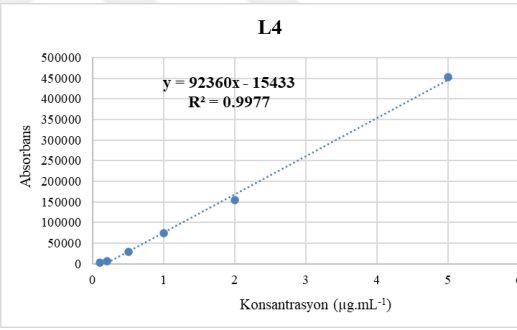
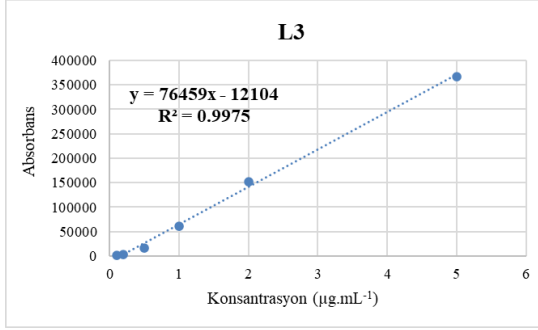
- Sun, X., Ma, D., Lin, S., Wang, Y., & Liu, Q. (2021). Research on push-type sludge electro-dewatering equipment with fixed-plate electrodes. *Separation and Purification Technology*, 267. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118612>
- Tang, J., He, J., Liu, T., Xin, X., & Hu, H. (2017). Removal of heavy metal from sludge by the combined application of a biodegradable biosurfactant and complexing agent in enhanced electrokinetic treatment. *Chemosphere*, 189, 599–608. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.104>
- Tang, X., Xue, Z., Yang, Q., Li, T., & Vanseveren, M. (2017). Water content and shear strength evaluation of marine soil after electro-osmosis experiments. *Drying Technology*, 35(14), 1696–1710. <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1270299>
- Topuz, B., Adanur, Ş. M., & Yalçuk, A. (2017). A new method for simultaneous determination of trace amounts of Cu(II) and Ni(II) ions by preconcentration and spectrophotometric analysis. *Turkish Journal of Chemistry*, 41(5), 619–629. <https://doi.org/10.3906/kim-1610-25>
- Topuz, B., Kabadayi, F., & Solmaz, A. (2019). A novel method for the simultaneous determination of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) in environmental water samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 99(7), 641–652. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1607317>
- Toutian, V., Barjenbruch, M., Loderer, C., & Remy, C. (2021). Impact of process parameters of thermal alkaline pretreatment on biogas yield and dewaterability of waste activated sludge. *Içinde Water Research* (C. 202). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117465>
- Tuan, P. A., Mika, S., & Pirjo, I. (2012). Sewage Sludge Electro-Dewatering Treatment-A Review. *Içinde Drying Technology* (C. 30, Sayı 7, ss. 691–706). <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.654874>
- Tunçal, T., & Mujumdar, A. S. (2023). Modern techniques for sludge dewaterability improvement. *Drying Technology*, 41(3), 339–351. <https://doi.org/10.1080/07373937.2022.2092127>
- Tytła, M. (2020). Identification of the chemical forms of heavy metals in municipal sewage sludge as a critical element of ecological risk assessment in terms of its agricultural or natural use. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(13), 1–22. <https://doi.org/10.3390/ijerph17134640>
- Waclawek, S., Grübel, K., Silvestri, D., Padil, V. V. T., Waclawek, M., Cerník, M., & Varma, R. S. (2019). Disintegration of wastewater activated sludge (WAS) for improved biogas production. *Içinde Energies* (C. 12, Sayı 1). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/en12010021>
- Wang, D. G., Aggarwal, M., Tait, T., Brimble, S., Pacepavicius, G., Kinsman, L., Theocharides, M., Smyth, S. A., & Alae, M. (2015). Fate of anthropogenic cyclic volatile methylsiloxanes in a wastewater treatment plant. *Water Research*, 72, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.007>
- Wei, S., Chen, Y., Wei, X., Dong, C., Cai, M., Song, Z., Shi, Y., Jin, M., & Xu, T. (2022). Understanding mechanism of improved-dewatering of waste activated sludge by multi-stage pressurized vertical electro-osmotic. *Process Safety and Environmental Protection*, 164, 846–856. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.06.066>
- Weng, C. H., Lin, Y. T., Yuan, C., & Lin, Y. H. (2013). Dewatering of bio-sludge from industrial wastewater plant using an electrokinetic-assisted process: Effects of electrical gradient. *Separation and Purification Technology*, 117, 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.06.013>
- Wu, C., Liu, J., Zhao, P., Li, W., Yan, L., Piringer, M., & Schauburger, G. (2017). Evaluation of the chemical composition and correlation between the calculated and measured odour concentration of odorous gases from a landfill in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 164, 337–347. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.010>
- Wu, P., Zhan, F., Wang, Z., Li, Q., Li, J., Xiong, Z., Shi, Y., Pi, K., Liu, D., & Gerson, A. R. (2019). Comparison of horizontal and vertical electric field in the treatment of river sediment by electro-dewatering. *Drying Technology*, 37(6), 770–780. <https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1460850>
- Xiang, X., Liu, N., Xu, L., & Cai, Y. (2021). Review of recent findings on occurrence and fates of siloxanes in environmental compartments. *Içinde Ecotoxicology and Environmental Safety* (C. 224). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112631>

- Xiao, J., Wu, X., Yu, W., Liang, S., Yu, J., Gu, Y., Deng, H., Hu, J., Xiao, K., & Yang, J. (2017). *Chemosphere Migration and distribution of sodium ions and organic matters during electro-dewatering of waste activated sludge at different dosages of sodium sulfate*. 189, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.034>
- Yang, Z., Lu, X., Zhang, S., Zhang, K., Zhi, S., Guo, H., & Li, Q. (2018). Pressurized electro-dewatering of activated sludge: Analysis of electrode configurations (anode). *Waste Management*, 81, 157–167. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.001>
- Yoshida, H., Yoshikawa, T., & Kawasaki, M. (2013). Evaluation of Suitable Material Properties of Sludge for Electroosmotic Dewatering. *Drying Technology*, 31(7), 775–784. <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.760581>
- Yu, W., Yang, J., Wu, X., Gu, Y., Xiao, J., Yu, J., Shi, Y., Wang, J., Liang, S., Liu, B., Hou, H., & Hu, J. (2017). *Study on dewaterability limit and energy consumption in sewage sludge electro-dewatering by in-situ linear sweep voltammetry analysis*. 317, 980–987. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.137>
- Yuan, H., & Zhu, N. (2024). Progress of improving waste activated sludge dewaterability: Influence factors, conditioning technologies and implications and perspectives. *Science of the Total Environment* (C. 912). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168605>
- Zeng, Q., Huang, H., Tan, Y., Chen, G., & Hao, T. (2022). Emerging electrochemistry-based process for sludge treatment and resources recovery: A review. *Water Research*, 209, 117939. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117939>
- Zeng, Q., Zan, F., Hao, T., Biswal, B. K., Lin, S., van Loosdrecht, M. C. M., & Chen, G. (2019). Electrochemical pretreatment for stabilization of waste activated sludge: Simultaneously enhancing dewaterability, inactivating pathogens and mitigating hydrogen sulfide. *Water Research*, 166. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115035>
- Zhang, X., Ye, P., & Wu, Y. (2022). Enhanced technology for sewage sludge advanced dewatering from an engineering practice perspective: A review. *Journal of Environmental Management* (C. 321). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115938>
- Zhang, Y., Kawasaki, Y., Oshita, K., Takaoka, M., Minami, D., Inoue, G., & Tanaka, T. (2021). Economic assessment of biogas purification systems for removal of both H₂S and siloxane from biogas. *Renewable Energy*, 168, 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.058>
- Zhen, G. Y., Lu, X. Q., Li, Y. Y., & Zhao, Y. C. (2013). Innovative combination of electrolysis and Fe(II)-activated persulfate oxidation for improving the dewaterability of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 136, 654–663. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.007>
- Zhou, L., & Boyd, C. E. (2016). Comparison of Nessler, phenate, salicylate and ion selective electrode procedures for determination of total ammonia nitrogen in aquaculture. *Aquaculture*, 450, 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2015.07.022>

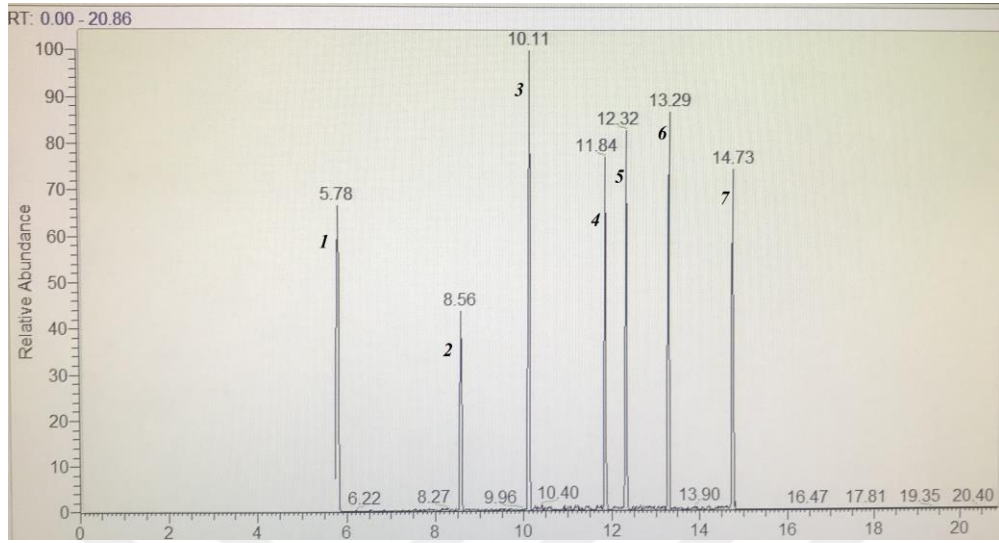
8. EKLER

EK-1

- UMS Bileşikleri Kalibrasyon Grafikleri



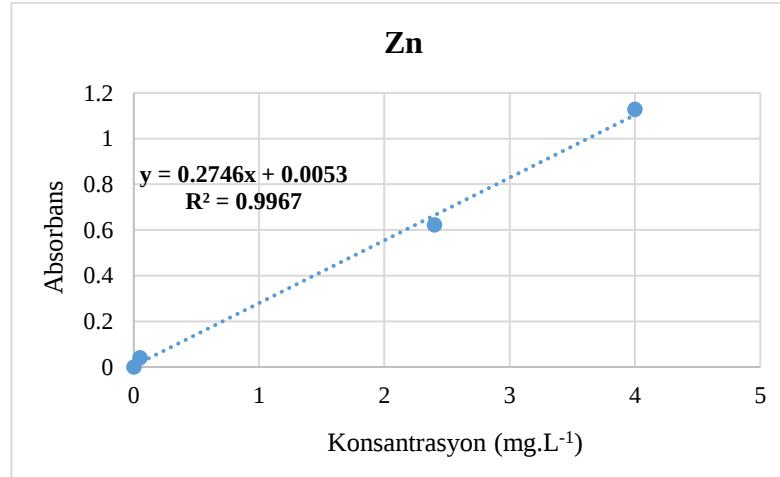
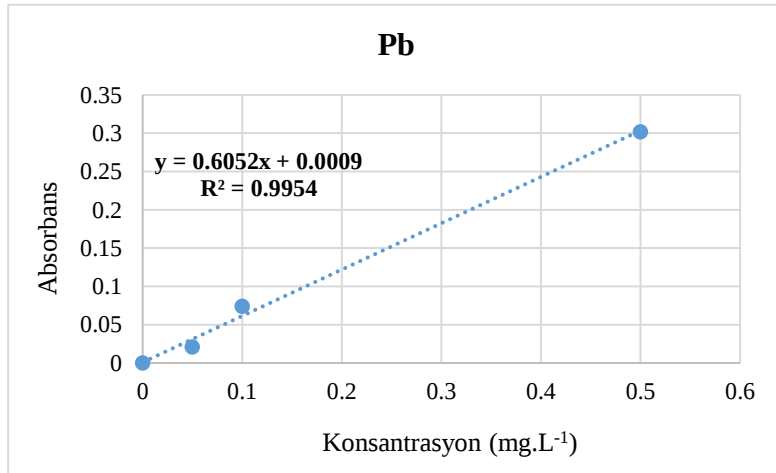
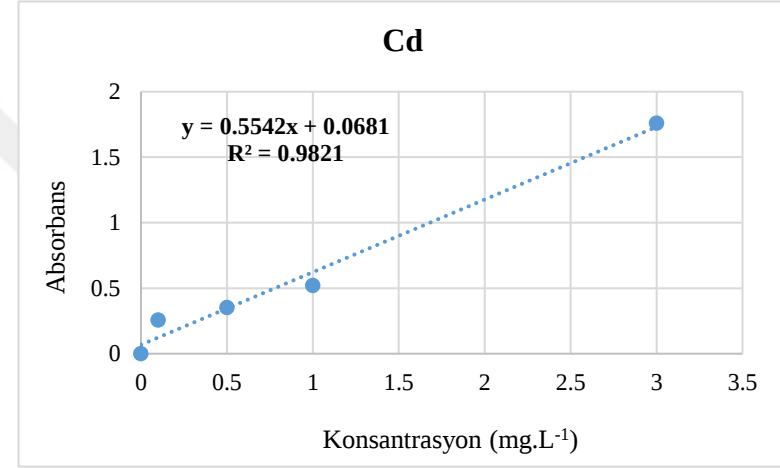
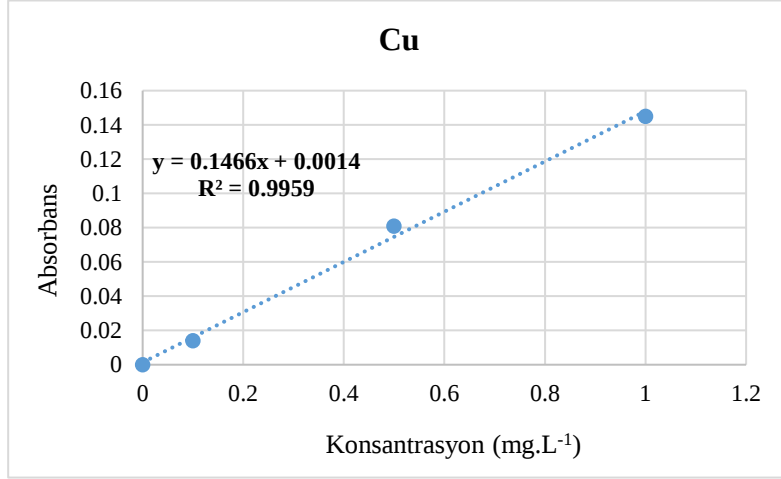
EK-1 (devam)



Şekil. UMS Std Karışım ve TMS bileşikleri Kromatogramı
(L3*¹, D4*², L4*³, D5*⁴, TMS*⁵, L5*⁶, D6*⁷)

EK-2

- Ağır Metal Bileşikleri Kalibrasyon Grafikleri



EK-3**Tablo.** Maksimum %KM susuz çamur içeriği için ANOVA analizi.

Source	Sum of squares	DF	Mean Square	F-Value	P-Value
Model	179,207	9	19,9119	12,86	0,006
X ₁	3,507	1	3,5070	2,26	0,193
X ₂	86,182	1	86,1817	55,65	0,001
X ₃	7,935	1	7,9355	5,12	0,073
X ₁ ²	0,220	1	0,2204	0,14	0,721
X ₂ ²	40,051	1	40,0509	25,86	0,004
X ₃ ²	32,480	1	32,4804	20,97	0,006
X ₁ *X ₂	2,573	1	2,5731	1,66	0,254
X ₁ *X ₃	10,680	1	10,6803	6,90	0,047
X ₂ *X ₃	0,795	1	0,7947	0,51	0,506
Residual	7,743	5	1,5485		
Lack-of-Fit	3,216	3	1,0721	0,47	0,732
Pure Error	4,527	2	2,2633		
Total	186,950	14			