

Peroksidisülfat ile arıtma çamuru oksidasyonu: Dezentegrasyon, anaerobik parçalanabilirlik ve filtrelenebilirlik özellikleri üzerine etkileri

Sludge oxidation with peroxydisulphate: Effects on disintegration, anaerobic degradability and filterability properties

Gülbin ERDEN^{1*}, Cihan TOPUZ¹

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.
gerden@pau.edu.tr, chntopuz@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 14.04.2021
Kabul Tarihi/Accepted: 04.10.2021

Düzeltilme Tarihi/Revision: 04.10.2021

doi: 10.5505/pajes.2021.09234
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Yürütülen çalışmada Peroksidisülfat (PDS) oksidasyonu ile kentsel nitelikli atıksu arıtma tesisinde oluşan biyolojik çamurların anaerobik yöntemle stabilizasyonu öncesinde çamur dezentegrasyonu amacıyla kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bunun yanı sıra PDS oksidasyonu, çamurların filtrelenebilirlik özelliklerini geliştirmek amacıyla bir şartlandırma işlemi olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada PDS oksidasyonu Denizli’de bulunan kentsel atıksuların arıtıldığı Atıksu Arıtma Tesisi’nden alınan çamurlara uygulanmıştır. Yanıt yüzey istatistiksel analizi kullanılarak proses koşulları (konsantrasyon ve sıcaklık) dezentegrasyon ve şartlandırma açısından optimize edilmiştir. Dezentegrasyon derecesi (DD), dezentegrasyon işlemi için ve Kapiler Emme Süresi (KES)’ndeki azalma, şartlandırma işlemi için verim olarak dikkate alınmıştır. Dezentegrasyon yöntemi için en uygun koşullar belirlendikten sonra çamurun anaerobik olarak parçalanabilirliğini belirlemek üzere biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testleri yürütülmüştür. En yüksek dezentegrasyon derecesi (DD) değeri 900 g/kg KM konsantrasyon ve 100°C sıcaklık uygulandığında elde edilmiş olup, DD değeri %51,5 olarak belirlenmiştir. Bu uygulama, ham çamura kıyasla %42,6 oranında metan gazı artışına olanak vermiştir. Çalışma sonucunda, PDS ile oksidasyon işleminin çamurun dezentegrasyonunu sağlayarak anaerobik çürüme işleminde daha fazla metan gazı oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir. En düşük KES değeri 1100 g/ kg KM ve 20 °C uygulamasında elde edilmiş olup bu uygulamada KES değerindeki azalma %89 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, PDS oksidasyonunun çamurların su verme özelliğini geliştirdiğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Arıtma çamuru, Dezentegrasyon, Peroksidisülfat, Yanıt yüzey istatistiksel metodu.

Abstract

In this study, the usability of peroxydisulphate (PDS) oxidation for biological sludge obtained in municipal wastewater treatment plant for sludge disintegration prior to stabilization by anaerobic method was investigated. In addition, PDS oxidation has been evaluated as a conditioning process in order to improve the filterability properties of sludges. In this study, PDS oxidation was applied to sludges taken from Denizli Wastewater Treatment Plant where municipal wastewater is treated. Process conditions (concentration and temperature) were optimized using response surface statistical analysis in terms of disintegration and conditioning. Disintegration Degree (DD) for disintegration process and reduction in Capillary Suction Time (CST) are considered as efficiency for conditioning process. After determining the optimum conditions for the disintegration method, biochemical methane potential (BMP) tests were conducted to determine the anaerobic degradability of the sludge. The highest degree of disintegration (DD) was obtained when 900 g/kg DS concentration and 100°C temperature was applied and DD value was determined as 51.5%. This application enabled an increase of 42.6% methane gas compared to raw sludge. As a result of the study, It has been determined that oxidation process with PDS causes more methane gas formation in the anaerobic digestion process by providing disintegration of sludge. The lowest KES value was obtained in 1100 g/kg KM and 20 °C application, and the decrease in KES value was calculated as 89% in this application. This result showed that PDS oxidation improved the dewatering property of the sludges.

Keywords: Sludge, Disintegration, Peroxydisulphate, Response surface statistical method.

1 Giriş

Arıtma tesislerinde oluşan çamurlar arazide bertaraf edilmeleri durumunda mutlaka stabilize edilmelidirler. Biyolojik stabilizasyon işlemleri (aerobik/ anaerobik çürüme) bu amaca yönelik olarak kullanılan yaygın uygulamalardır. Biyolojik stabilizasyon işlemleri, çürüme mekanizmasının ilk adımı olan hidroliz safhasının yavaş olması sebebiyle uzun çamur alıkonna süreleri gerektirir. Dezentegrasyon işlemi, biyolojik stabilizasyon öncesinde bu safhayı hızlandırmak amacıyla geliştirilmiştir. Bu işlem ile çamurun anaerobik parçalanabilirliği geliştirildiğinden klasik biyolojik stabilizasyon yöntemlerine kıyasla daha düşük miktarda çamur oluşumu ve daha yüksek miktarda biyogaz oluşumu gözlenmektedir [1]-[3]. Literatürde radikal oluşumu

mekanizmasını esas alan ileri oksidasyon yöntemlerinin arıtma çamuru dezentegrasyonu amacıyla kullanıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır [4]-[6]. Yürütülen çalışmada sıcaklık katalizörlü PDS oksidasyonu ile kentsel nitelikli atıksu arıtma tesislerinde oluşan biyolojik çamurların dezentegrasyonu hedeflenmiştir. Sülfat radikali oluşumunu hızlandırmak için sıcaklık katalizörü kullanılmıştır. Organik kirleticilerin arıtımında, sudaki yüksek çözünürlüğü, yüksek stabilitesi, düşük maliyeti ve tehlikesiz son ürünlerin oluşumu, persülfatın sülfat radikali (SO₄⁻) üretim proseslerinde kullanımını öne çıkarmaktadır. Persülfat genelde, amonyum, sodyum veya potasyum ile birleşmiş bir tuz olarak bulunmaktadır. Persülfat tuzları suda çözündüğünde, kuvvetli bir oksidan olan persülfat (S₂O₈²⁻) anyonuna dönüşmektedir. Persülfat anyonu yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir [7]. Persülfat anyonları

*Yazışılan yazar/Corresponding author

(S₂O₈²⁻), kuvvetli bir oksidan olan serbest SO₄-üretmek için, termal olarak, fotolitik olarak veya geçiş metal iyonlarıyla aktif hale getirilebilmektedirler [8],[9]. Literatürde bu konuyla ilgili çalışmalar incelendiğinde; çok sınırlı sayıda çalışmanın olduğu görülmüştür. Ren ve diğ. 2015 [10] yaptıkları çalışmada atık aktif çamura farklı konsantrasyonlarda peroksimonosülfat (PMS) uygulamışlar ve 12 g/kg Askıda Katı Madde konsantrasyonu ile toplam organik karbon üzerinden %24,8 dezentegrasyon derecesi elde etmişlerdir. Çalışmada radikal oluşumunu hızlandıracak demir iyonu veya sıcaklık gibi herhangi bir katalizör kullanılmamıştır. PMS sıcaklık katalizörüyle birlikte hidroksil ve sülfat radikallerinin oluşumuna olanak vermekte olup, PDS ise sıcaklık ile sadece sülfat radikali oluşturmaktadır. Wang ve diğ. 2018 [11], yaptıkları çalışmada düşük frekanslı ultrasonik işlem ile ultrasonik işlem ve PMS kombinasyonunu kentsel nitelikli arıtma çamuru dezentegrasyonu amacıyla kullanmışlar ve ultrasonik işlem ve PMS kombinasyonunun daha yüksek dezentegrasyon derecesi verdiği sonucuna ulaşmışlardır. Literatüre bakıldığında, PDS oksidasyonunun çamurların su verme üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmaların bulunduğu görülmektedir. Bu çalışmaların çoğunda katalizör olarak Fe⁺² iyonu kullanılmıştır [12]-[14]. PDS ile sıcaklık katalizörü kullanılan çalışma sayısı oldukça sınırlıdır. Waclawek ve diğ. 2016 [15] yaptıkları çalışmada, sıcaklık katalizörlü PDS oksidasyonunu anaerobik çamura uygulamış ve 3 g/L PDS konsantrasyonunun, 55 °C'de 20 dk. süreyle uygulanmasıyla KES değerinin %33,2 oranında azaldığını belirtmişlerdir. Balcıoğlu ve diğ. 2017 [16] yürüttükleri çalışmada 0,43 g/g KM PDS konsantrasyonunun, 75 °C'de 90 dk. süreyle atık aktif çamura uygulanmasıyla çamurdaki KES değerinin %50,01 oranında azaldığını belirtmişlerdir.

Yürütülmüş olan bu çalışma kapsamında sıcaklık katalizörlü PDS oksidasyonunun kentsel nitelikli arıtma çamurunun hem dezentegrasyon hem de şartlandırma amacıyla kullanılabilirliği ve bu yöntemin çamurların anaerobik olarak parçalanabilirliği üzerine etkisi incelenmiştir.

2 Materyal ve yöntem

Çalışmada ilk olarak arıtma çamurunun karakterize edilmesine yönelik deneyler yürütülmüştür. Daha sonra proses değişkenleri ve değişken aralık değerleri belirlenerek Yanıt Yüzey İstatistiksel Deney Modeli, hem şartlandırma hem de dezentegrasyon yöntemleri için kurulmuştur. Modelin verdiği noktalarda dezentegrasyon için DD, şartlandırma için ise KES değerindeki azalma verim olarak dikkate alınmış ve her iki yöntem için optimum proses koşulları belirlenmiştir. Optimum koşulda dezentegre edilen numune ve ham çamur numunesi BMP testine tabi tutularak dezentegrasyon işleminin çamurun anaerobik parçalanabilirliği üzerine etkisi değerlendirilmiştir.

2.1 Arıtma çamuru karakterizasyonu

Tüm deneysel çalışmalar Denizli Büyükşehir Belediyesi Merkez Atıksu Arıtma Tesisinden temin edilen arıtma çamuru numuneleri ile yapılmıştır. Ham çamur numuneleri yoğunlaştırıcı çıkışından, aşı çamur ise anaerobik çürütücü reaktörden alınmıştır. Ham çamur ve aşı çamur özellikleri Tablo 1'de verilmektedir.

Çalışmada çamur dezentegrasyonu amacıyla sodyum peroksidisülfat (Na₂S₂O₈) 1 M stok çözelti olarak kullanılmıştır. Çalışmada aktif çamur ve BMP testlerinde aşı olarak kullanılan çamur numuneleri Standart Metotlarda verilen yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir [17].

Tablo 1. Çamur özellikleri.

Table 1. Sludge properties.

Parametre	Aktif Çamur	Anaerobik Aşı Çamur
pH	7,0 ± 0,2	7,6 ± 0,3
Elektriksel İletkenlik, Ei (µmho/cm)	2540 ± 148	1190 ± 112
Kuru Madde İçeriği, KM (%)	2,2 ± 0,15	7,4 ± 0,4
Organik Madde İçeriği, OM (%)	59,1 ± 4,8	82,5 ± 1,9
Askıda Katı Madde İçeriği, AKM (mg/L)	17700 ± 1640	69800 ± 3486
Uçucu Askıda Katı Madde İçeriği, UAKM (mg/L)	14690 ± 1690	59250 ± 4265
Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı, KOİç (mg/L)	1320 ± 96	1936 ± 106
Kapiler Emme Süresi, KES (s)	585 ± 60	205 ± 15,9

2.2 Yanıt yüzey istatistiksel deney modeli

Yanıt yüzey metodu kontrollü (öngörülen) aralık değerlerinde, proses değişkenlerinin önemini ortaya koyan, bu aralıkta proses değişken değerlerinin kullanılan yöntem için optimize edildiği ve metod optimizasyonu için deney sayısının sınırlı tutulduğu ve son yıllarda çok yaygın olarak kullanılan bir istatistiksel yöntemdir.

Modelin uygunluğu düzeltilmiş R2 değerinin yüksek değer bulunması sonucunda görülmüştür. Modelin verilen proses değişken aralıklarında kalan noktalarda kullanılmasıyla bu noktalar için güvenilir tahminler grafiğe yansıtılmıştır. Grafik sonuçları hem dezentegrasyon hem de şartlandırma açısından en uygun proses koşullarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Yapılan çalışma kapsamında PDS ile oksidasyon işleminin yüksek organik madde içerikli kentsel nitelikli arıtma çamurunun dezentegrasyonu üzerine etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Prosesin dezentegrasyon açısından optimize edilmesine yönelik olarak Design Expert (Stat-Ease 8.0 sürümü) yazılımıyla birlikte, yanıt yüzey metodolojisinin (RSM) merkezi bir kompozit tasarımı (CCD) kullanılmıştır. Proses değişkenleri olarak, PDS konsantrasyonu (X1) ve sıcaklık (X2) seçilmiştir. Çamurun dezentegrasyon performansı, dezentegrasyon derecesi (DD) parametresi ile değerlendirilmiştir. Sistemin performansı aşağıdaki yanıt fonksiyonu ile tanımlanmıştır:

$$E = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_{12} + b_{22}X_{22} \quad (1)$$

Burada, E: öngörülen yanıt işlevi, b₁ ve b₂: doğrusal katmanlar, b₁₂: çapraz ürün katsayısı ve b₁₁ ve b₂₂: model katmanlarıdır [18],[19].

Yanıt Yüzey Metoduna göre belirlenen deney koşulları Tablo 2'de verilmektedir.

Değişkenlerin birleşik etkileri varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Aynı modelde, R2'nin belirlenmesi ve istatistiksel anlamlılığının belirlenmesi baskın olduğu fit modelinin kalitesi F testi ile kontrol edilmiştir. Gerçek ve model verilerini karşılaştırmak için RSM tasarımının eksiksiz bir setine yönelik on üç deney yapılmıştır. Her değişkenin düşük, orta ve yüksek seviyeleri sırasıyla - k, 0 ve + k olarak belirlenmiştir.

Tablo 2. Deneş koşulları.

Table 2. Experimental conditions.

Deneş No	Kodlanmış Değişkenler		Deneşel Değişkenler	
	X ₁ (g/kg)	X ₂ (°C)	X ₁ (g/kg)	X ₂ (°C)
1	0	1	800	100.0
2	0	0	800	60.0
3	0	-1	800	20.0
4	-k	-k	305	31.7
5	0	0	800	60.0
6	+k	+k	1295	88.3
7	+1	0	1500	60.0
8	0	0	800	60.0
9	-1	0	100	60.0
10	0	0	800	60.0
11	-k	+k	305	88.3
12	0	0	800	60.0
13	+k	-k	1295	31.7

2.3 Dezentegrasyon derecesi

PDS uygulaması sonrasında çamur dezentegrasyonu, DD parametresi ile değerlendirilmiştir [20]. DD (%) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$DD = [(KO\dot{I}_1 - KO\dot{I}_2)/(KO\dot{I}_3 - KO\dot{I}_2)] * 100 \quad (2)$$

Burada;

- KO₁ : Dezentegre edilmiş çamur sentrat/filtratındaki KOİ konsantrasyonu (mg/L),
 KO₂ : Ham çamur örneğinin sentratındaki KOİ konsantrasyonu (mg/L),
 KO₃ : Kimyasal işlem (10 dk. süreyle 90 °C'de NaOH ilavesi) sonrasında çamur sentratındaki KOİ konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Santrifüjleme işlemi ise 4 °C'de 20 dk. süresince 15000 dev/dk. hız ile gerçekleştirilmiştir. Santrifüjleme işlemi çözünmüş KOİ parametresini belirlemek için çamur sentratını elde etmek amacıyla yürütülmüştür.

2.4 Su verme özellikleri

KES Testi kayma gerilmelerini ihmal eden bir analiz yöntemi olup, çamurların su verme özelliklerini tayin etmek üzere kullanılmıştır. KES testi Triton marka A304M model bir KES analizörü kullanılarak yürütülmüştür.

2.5 Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi

İşlem görmemiş çamur numuneleri ve en yüksek dezentegrasyon derecesini veren uygulama ile ön artırılan çamur numunelerine BMP testi uygulanmıştır. 150 mL hacmindeki serum şişelerine 1/2 oranında aşı çamur ve aktif çamur eklenmiştir. Serum şişelerine 12 mL mikro nütrientleri içeren bazal solüsyon, 16 mL aşı çamur ve 32 mL aktif çamur ilave edilmiştir [21]. Havasız ortam, serum şişelerinin gaz karışımından (%25 CO₂ ve %75 N₂) geçirilmesi ile elde edilmiştir. Serum şişeleri mezofilik sıcaklık (37±2 °C) koşulunda çalkalamalı inkübatörde 60 devir/dk. dönme hızında bekletilmiştir. Gaz oluşumları sıvı yer değiştirme yöntemi ile ölçülmüştür. BMP testi şişelerden gaz çıkışı olmayana dek sürdürülmüştür. Metan gazı sıvı yer değişimi esasına göre ölçülmüştür [22].

3 Bulgular

Bu çalışma, PDS oksidasyonunun anaerobik çürüme öncesinde çamur dezentegrasyonu işlemi olarak kullanılabilirliğinin

belirlenmesi amacıyla yürütülmüş olup, PDS oksidasyonunun hızlandırılması için sıcaklık katalizör olarak seçilmiştir. PDS oksidasyon koşullarının optimize edilmesi amacıyla Yanıt Yüzey İstatistiksel Modeli kullanılmıştır. Yanıt Yüzey İstatistiksel Modeli'ne göre Konsantrasyon (X₁) ve sıcaklık (X₂) değişkenleri arasındaki ilişki RSM ile analiz edilmiştir. Dezentegrasyon derecesi (DD) parametresi verim olarak dikkate alınmıştır. Tablo 3, DD (%) modelinin regresyon parametrelerinin varyans analizini (ANOVA) göstermektedir. DD için F değerinin 37.03 ve p değerinin 0.0001'den küçük olması modelin istatistiki açıdan anlamlı olduğunu göstermiştir. R² katsayısı, modelde yer alan değişkenler ile hesaplanan ve deneyler sonucu belirlenen verim değişkenindeki toplam varyasyonun oranını verir. R² değeri 0,9636 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada R² katsayısı, kuadratik modelin deneşel verilere tatmin edici bir şekilde uyarlanmasını sağlamıştır. DD için 0,9375 olarak bulunan düzeltilmiş R², cevaplardaki değişkenliğin %93,75'inin model tarafından açıklanabileceğini göstermiştir.

Tablo 3. Dezentegrasyon için ANOVA tablosu.

Table 3. ANOVA table for disintegration.

DD			
Kaynak	Kare toplamı	F değeri	p-değeri
Model	242.63	37.03	< 0.0001
Kalan	6.55		
R ²	0.9636		
Düzeltilmiş R ²	0.9375		
Uygun hassasiyet	18.91		

DD için oluşturulan Yanıt Yüzey İstatistiksel Modeli (3) aşağıda verilmiştir. Modelden çıkarılan (beklenen) değerler ve deneylerden elde edilen (gözlenen) değerler Tablo 4'te verilmiştir.

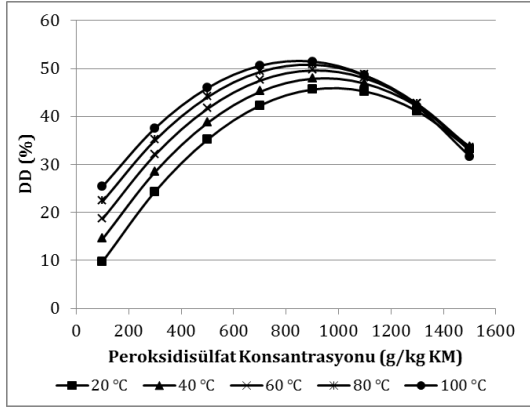
$$DD = -4.527705 + 0.094793X_1 + 0.290043X_2 - 0.000154X_1X_2 - 0.000047X_1^2 - 0.000656X_2^2 \quad (3)$$

Tablo 4. Deneşler sonucunda gözlenen ve modelden beklenen DD değerleri.

Table 4. DD values observed as a result of the experiments and expected from the model.

DD (%)		
Deneş No	Gözlenen Değer	Beklenen Değer
1	53.6	51.5
2	49.0	49.0
3	44.4	44.4
4	28.8	27.1
5	49.0	49.0
6	38.8	42.6
7	37.4	33.5
8	49.0	49.0
9	16.8	18.6
10	49.0	49.0
11	36.6	36.4
12	49.0	49.0
13	39.6	41.9

Tablo 4'te verilen sonuçlar incelendiğinde değerler arasındaki farkların düşük ve sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 1'de artan PDS konsantrasyonları ve farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen DD değerleri gösterilmektedir.



Şekil 1. DD değerinin sıcaklık fonksiyonu olarak artan peroksidisülfat konsantrasyonu ile değişimi.

Figure 1. Change of DD value as a function of temperature with increasing peroxydisulphate concentration.

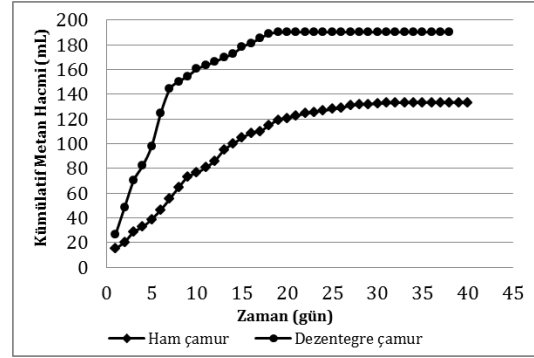
Şekil incelendiğinde sıcaklık artışının çamurun filtrelenebilirlik özelliğini geliştirme yönünde etkili olduğu görülmektedir. En yüksek DD değeri ise 900 g/kg KM konsantrasyon ve 100 °C sıcaklık uygulandığında elde edilmiş olup bu dozda DD değeri %51.5 olarak hesaplanmıştır. 900 g/kg KM üzerindeki konsantrasyonlarda DD değerinde azalma görülmektedir. Azalma tüm hücrelerin parçalandığını ve parçalanma sonrasında çözünmüş hücre yapısının oksitlenmeye başladığını ifade etmektedir. Bu konsantrasyonun üzerindeki değerleri "aşırı doz" olarak ifade etmek mümkündür.

PDS oksidasyonu ile dezentegre edilen çamur örneklerinin su verme özelliklerini belirlemek amacıyla en yüksek DD değerini veren uygulama (900 g/kg KM konsantrasyon ve 100 °C) sonrasında çamur örnekleri KES testine tabi tutulmuştur. KES testi çamurların filtrelenebilirlik özelliklerini belirlemede kullanılan basit ve hızlı sonuç veren bir testtir. Kayma gerilmelerini ihmal eden bir test olduğundan çamurların mekanik su alma işlemlerindeki performansını ortaya koymaz ancak, çamurun su verme özelliği hakkında fikir vermektedir. Ham çamurun KES değeri 585 s iken PDS oksidasyonu uygulanmış çamurda KES değeri 64.4 s olarak belirlenmiştir. PDS oksidasyonu uygulamasıyla çamurun KES değeri %89 oranında azalmıştır. Bu sonuç, PDS oksidasyonu uygulamasının çamurun su verme özelliğini geliştirdiğini göstermiştir.

Hem ham çamur örnekleri hem de PDS kullanımında en yüksek DD değerini veren konsantrasyon ve sıcaklık (900 g/kg KM konsantrasyon ve 100 °C sıcaklık) uygulaması kullanılarak yürütülen dezentegrasyon işlemi sonrasında elde edilen çamur örnekleri BMP testine tabi tutulmuştur. Bu şekilde PDS ile dezentegrasyon işleminin çamurların anaerobik parçalanabilirliği üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. BMP Testi sonuçları Şekil 2'de özetlenmiştir.

BMP testi sonuçlarına göre dezentegre edilmiş çamur, ham çamura oranla ilk günlerden itibaren daha fazla metan gazı oluşumuna olanak vermiştir. Diğer bir sonuç ise dezentegrasyona uğramış çamurda daha yüksek nihai metan gazı hacimlerine daha kısa sürede ulaşılmıştır. Nihai metan gazı hacimleri incelendiğinde dezentegre edilmiş çamurda

(190.2 mL) ham çamura (133.4 mL) oranla %42.6 oranında bir artış görülmektedir.



Şekil 2. BMP Testi sonuçları

Figure 2. BMP Test results.

PDS oksidasyonunun çamurların su verme özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek için Kapiler Emme Süresindeki % azalma verim olarak dikkate alınmıştır.

Düşük KES değerleri, çamurun filtrelenebilirlik kabiliyetinin yüksek olduğunu ifade etmektedir. Bu nedenle ham çamura oranla KES değerindeki % azalma verim olarak dikkate alınmıştır. Yanıt Yüzey İstatistiksel Modeli'ne göre konsantrasyon (X_1) ve sıcaklık (X_2) değişkenleri arasındaki ilişki RSM ile analiz edilmiştir. Tablo 5, E_{KES} (%) için modelinin regresyon parametrelerinin varyans analizini (ANOVA) göstermektedir. E_{KES} için F değerinin 30.06 olması modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermiştir. R^2 katsayısı (%95.55), modelde yer alan gözlenen ve beklenen yanıt değişkenindeki toplam varyasyonun oranını verir. E_{KES} için 0.9237 olarak bulunan düzeltilmiş R^2 , cevaplardaki değişkenliğin %92.37'sinin model tarafından açıklanabileceğini göstermiştir.

Tablo 5. Şartlandırma için ANOVA tablosu.

Table 5. ANOVA Table for conditioning.

	EKES		
Kaynak	Ortalama Kare	F değeri	p-değeri
Model	202.22	30.06	0.0001
Kalan	6.73		
R^2	0.9555		
Düzeltilmiş R^2	0.9237		
Uygun hassasiyet	18.96		

PDS oksidasyon koşullarında E_{KES} için Yanıt Yüzey İstatistiksel Modeli (4) oluşturulmuştur. Oluşturulan model kullanılarak hesaplanan (beklenen) ve deneyler sonucunda elde edilen (gözlenen) değerler Tablo 6'da verilmiştir.

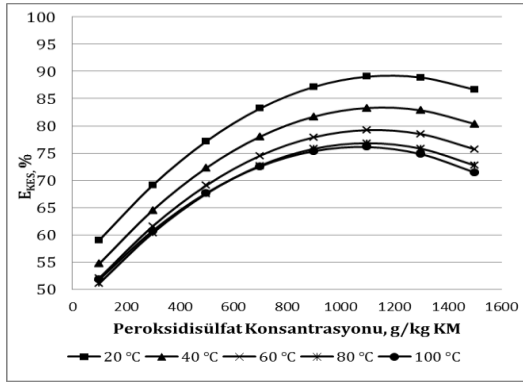
$$E_{KES} = 59.000149 + 0.062339X_1 - 0.334543X_2 - 0.000071X_1X_2 - 0.000026X_1^2 + 0.002095X_2^2 \quad (4)$$

Tablo 6'da verilen sonuçlar incelendiğinde değerler arasındaki farkların düşük ve sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 3'te artan PDS konsantrasyonları ve farklı sıcaklık değerlerinde E_{KES} değerleri gösterilmektedir.

Tablo 6. Deneysel sonucunda gözlenen ve modelden beklenen E_{KES} değerleri.

Table 6. E_{CST} values observed as a result of the experiments and expected from the model.

Deney No	E_{KES} (%)	
	Gözlenen Değer	Beklenen Değer
1	70.8	74.2
2	79.6	76.5
3	87.3	85.4
4	64.8	66.4
5	75.7	76.5
6	78.4	75.2
7	74.2	75.7
8	75.8	76.5
9	52.0	52.0
10	75.6	76.5
11	62.6	60.5
12	75.6	76.5
13	84.6	85.2



Şekil 3. E_{KES} değerinin sıcaklık fonksiyonu olarak artan peroksidisülfat konsantrasyonu ile değişimi.

Figure 3. Change of E_{CST} value as a function of temperature with increasing peroxydisulphate concentration.

Şekil 3 incelendiğinde, PDS oksidasyonu ile çamurun filtrelenebilirlik özelliklerinin geliştiği sıcaklık artışının çamurun filtrelenebilirlik özelliğini geliştirici bir etkisi olmadığı görülmektedir. En yüksek E_{KES} değeri ise 1100 g/kg KM ve 20 °C dozu uygulandığında elde edilmiş olup bu uygulamada KES değeri %89 olarak hesaplanmıştır. 1100 g/kg KM'nin üzerindeki dozlarda çamurun dezintegrasyonuna bağlı olarak oluşan hücre dışı enzimlerin çamurların filtrelenebilirlik özelliğini bozduğu düşünülmektedir. Bu sonuç daha önce ileri oksidasyon prosesleri ile çamur dezintegrasyonu konusunda yürütülmüş olan çalışmaların sonuçları ile uyum göstermektedir [27],[28].

4 Sonuç

Yürütülen çalışmada PDS oksidasyonunun çamurların dezintegrasyonu ve şartlandırılması üzerine etkisi değerlendirilmiştir. PDS ile oksidasyon işleminde katalizör olarak sıcaklık parametresi dikkate alınmıştır. Proses optimizasyonu için bağımsız değişkenler olarak peroksidisülfat konsantrasyonu ve sıcaklık seçilmiş olup optimizasyon için Yanıt Yüzey İstatistiksel Deney Modeli kullanılmıştır. Model de verim olarak dezintegrasyon işlemi için DD parametresi, şartlandırma işlemi için E_{KES} parametresi kullanılmıştır.

Çamurların dezintegrasyonu açısından yapılan değerlendirilmede seçilen bağımsız değişkenlerin model açısından önemli olduğu ve modelden elde edilen değerler ile deneyler sonucunda elde edilen değerlerin yüksek bir korelasyona sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek DD değeri 900 g/kg KM konsantrasyon ve 100 °C sıcaklık uygulandığında elde edilmiş olup bu dozda DD değeri %51.5 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, PDS ile oksidasyon işleminin çamurların biyolojik stabilizasyon öncesinde dezintegrasyon amacıyla kullanılabilirliğini ortaya koymuştur.

En uygun koşullarda dezintegre edilen çamur örneklerinin ve ham çamur örneklerinin kullanıldığı BMP testi sonuçları dezintegre edilen çamurların anaerobik çürütülmesi sırasında %42.7 oranında daha fazla metan gazı oluşumuna olanak sağlayacağı belirlenmiştir.

Daha önceden yürütmüş olduğumuz çalışmalarda, Fenton Prosesi [23], ozon oksidasyonu [24], ultrasonik arıtma [25] ve Ti/RuO₂ elektrodu ile elektro-oksidasyon [26] kentsel nitelikli arıtma çamurlarına uygulanmış olup, bu çalışmaların BMP testleri sonucunda sırasıyla %25.2, %51.1, %57.9 ve %34.1 oranında metan artışı gözlenmiştir. Bu sonuçlar PDS kullanımı ile dezintegrasyonun diğer ileri oksidasyon ile çamur dezintegrasyonu yöntemlerine iyi bir alternatif olabileceğini göstermiştir.

Çamurların su verme özellikleri açısından yapılan değerlendirilmede seçilen bağımsız değişkenlerin model açısından önemli olduğu ve modelden elde edilen değerler ile deneyler sonucunda elde edilen değerlerin yüksek bir korelasyona sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek E_{KES} değeri ise 1100 g/kg KM ve 20°C dozu uygulandığında elde edilmiş olup bu dozda E_{KES} değeri %89 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, sıcaklık katalizörlü PDS oksidasyonu ile çamurun filtrelenebilirlik özelliklerinin geliştiğini göstermiştir.

5 Conclusion

In this study, the effect of PDS oxidation on the disintegration and conditioning of the sludges was evaluated. In the oxidation process with PDS, the temperature parameter has been considered as the catalyst. Peroxydisulphate concentration and temperature were selected as independent variables for process optimization, and Response Surface Statistical Experiment Model was used for optimization. In the model, the DD parameter for the disintegration process and the E_{CST} parameter for the conditioning process were used as efficiency.

In the evaluation made in terms of the disintegration of sludges, it was determined that the selected independent variables are important in terms of the model and that the values obtained from the model and the values obtained as a result of the experiments have a high correlation. The highest DD value was obtained when 900 g/kg DM concentration and 100°C temperature were applied, and at this dose DD value was calculated as 51.5%. This result revealed that the oxidation process with PDS can be used for disintegration before biological stabilization of sludges. The results of the BMP test using disintegrated sludge samples and raw sludge samples under optimal conditions were determined to allow more methane gas formation during anaerobic digestion of disintegrated sludge.

In our previous studies, Fenton Process [23], ozone oxidation [24], ultrasonic treatment [25] and electro-oxidation with Ti/RuO₂ electrode [26] were applied to municipal sewage sludge, and as a result of BMP tests of these studies, there was an increase of, 22.1, 51.1%, 57.9% and 34.1% methane, respectively. These results showed that disintegration with the use of PDS can be a good alternative to other advanced oxidation using as sludge disintegration methods.

In the evaluation made in terms of dewatering properties of sludges, it was determined that the selected independent variables are important in terms of the model and that the values obtained from the model and the values obtained as a result of the experiments have a high correlation. The highest E_{CST} value was obtained when 1100 g/kg DS and 20 °C dose was applied, and at this dose, the E_{CST} value was calculated as 89%. This result showed that the filterability properties of the sludge were improved by the heat-catalyzed PDS oxidation.

6 Yazar katkı beyanı

Yürütülmüş olan çalışmada, Gülbin ERDEN çalışma konusunun belirlenmesi, deneysel tasarımın yapılması ve elde edilen sonuçların incelenmesi/değerlendirilmesi hususlarında; Cihan TOPUZ literatür taraması ve deneylerin yürütülmesi ve sonuçların incelenmesi/değerlendirilmesi hususlarında katkı sunmuşlardır.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanmış olan makalede etik kurul izni alınmasına gerek olmayıp, herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

8 Kaynaklar

- [1] Bougrier C, Carrère H, Delgenes JP. "Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment". *Chemical Engineering Journal*, 106, 163-169, 2005.
- [2] Weemaes M, Verstraete W. *Sludge into Biosolids Processing, Disposal and Utilization*. UK, IWA Publishing, 2001.
- [3] Wang F, Wang Y, Ji M. "Mechanisms and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration". *Journal of Hazardous Materials*, B123(1-3), 145-150, 2005.
- [4] Daukyns R, Mazeikiene A, Paliulis D. "Effect of ultrasound and high voltage disintegration on sludge digestion process". *Journal of Environmental Management*, 270, 1-8, 2020.
- [5] Xianga Y, Xiang Y, Wanga L. "Disintegration of waste activated sludge by a combined treatment of alkaline-modified eggshell and ultrasonic radiation". *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(2), 1379-1385, 2017.
- [6] Sahinkaya S, Kalıpcı E, Aras S. "Disintegration of waste activated sludge by different applications of Fenton process". *Process Safety and Environmental Protection*, 93, 274-281, 2015.
- [7] Criquet J, Nebout P, Vel Leitner NK. "Enhancement of carboxylic acid degradation with sulfate radical generated by persulfate activation". *Water Science and Technology*, 61(5), 1221-26, 2010.
- [8] Huang K, Zhao Z, Hoag GE, Dahmani A, Block PA. "Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation". *Chemosphere*, 61(4), 551-560, 2005.
- [9] Mora VC, Rosso JA, Le Roux GC, Martire DO, Gonzalez MC. "Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: a clean method for the degradation of pollutants". *Chemosphere*, 75(10), 1405-1409, 2009.
- [10] Weichao R, Zhen Z, Yeye Z, Lu-Man J, Haijuan W, Tianhao N, Penghao F, Zhan Q. "Effect of sulfate radical oxidation on disintegration of waste activated sludge". *International Biodeterioration & Biodegradation* 104, 384-390, 2015.
- [11] Wang H, Cai WW, Liu WZ, Li JQ, Wang B, Yang SC, Wang Aj. "Application of sulfate radicals from ultrasonic activation: Disintegration of extracellular polymeric substances for enhanced anaerobic fermentation of sulfate-containing waste-activated sludge". *Chemical Engineering Journal*, 352, 380-388, 2018.
- [12] Zhen GY, Lu XQ, Zhao YC, Chai XL, Niu DJ. "Enhanced dewaterability of sewage sludge in the presence of Fe(II)-activated persulfate oxidation". *Bioresource Technology*, 116, 259-265, 2012.
- [13] Zhen GY, Lu XQ, Niu J, Su LH, Chai XL, Zhao YC, Li YY, Song Y, Niu DJ. "Inhibitory effects of a shock load of Fe(II)-mediated persulfate oxidation on waste activated sludge anaerobic digestion". *Chemical Engineering Journal*, 233, 274-281, 2013.
- [14] Shi YF, Yang JK, Mao W, Li YL, Xu X, Zhang H, Yu WB, Li Y, Yang CZ. "Influence of Fe²⁺-sodium persulfate on extracellular polymeric substances and dewaterability of sewage sludge". *Desalination and Water Treatment*, 53(10), 2655-2663, 2015.
- [15] Waclawek S, Grübel K, Dennis P, Vinod VTP, Černík M. "A novel approach for simultaneous improvement of dewaterability, post-digestion liquor properties and toluene removal from anaerobically digested sludge". *Chemical Engineering Journal*, 291, 192-198 2016.
- [16] Balcioglu IA, Oncu NB, Mercan N. "Beneficial effects of treating waste secondary sludge with thermally activated persulfate". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(6), 1192-1202, 2017.
- [17] APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, DC, 2005.
- [18] Akay U. *Tekstil Endüstrisindeki Atıksulardan Renk ve KOİ Gideriminin Yanıt Yüzey Yöntemi ile Eniyilenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye. 2013.
- [19] Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar MA, Escalera LA. "Response Surface Methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry". *Talanta*, 76(5), 965-977, 2008.
- [20] Müller JA, Winter A, Strükmann G. "Investigation and assessment of sludge pre-treatment processes". *Water Science and Technology*, 49(10), 97-104, 2004.
- [21] Demirel GN, Speece RE. "Anaerobic biotransformation of four 3-carbon compounds (acrolein, acrylic acid, allyl alcohol and n-propanol) in UASB reactors". *Water Research*, 32(3), 747-759, 1998.
- [22] Razo-Flores E, Luijton M, Donlon BA, Lettinga G, Field JA. "Biodegradation of selected azo dye under methanogenic conditions". *Water Science and Technology*, 36(6-7), 65-72, 1997.
- [23] Erden G, Filibeli A. "Effects of Fenton pre-treatment on waste activated sludge properties". *Clean Soil Air Water*, 39(7), 626-632, 2011.

- [24] Erden G, Filibeli A. "Ozone oxidation of biological sludge: Effects on disintegration, anaerobic biodegradability, and filterability". *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(3), 377-383, 2011.
- [25] Erden G, Filibeli A. "Ultrasonic pre-treatment of biological sludge: Consequences for disintegration, anaerobic biodegradability, and filterability". *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 85(1), 145-150, 2010.
- [26] Erden G. "Disintegration of biological sludge by electro-oxidation process with different electrode couples". *Waste and Biomass Valorization* 11, 2701-2707, 2020.
- [27] Erkan HS, Engin GO. "A comparative study of waste activated sludge disintegration by electrochemical pretreatment process combined with hydroxyl and sulfate radical based oxidants". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 1-12, 2020.
- [28] Zhang G, Yang J, Liu H, Zhang J. "Sludge ozonation: disintegration, supernatant changes and mechanisms". *Bioresource Technology*, 100(3), 1505-1509, 2009.