

Manyetik Nanopartiküllerin Anaerobik Çürütücüde Biyogaz Üretimi Üzerine Etkileri

Özlem DEMİR^{*1}, Nurcan ATEŞ²

¹Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa

²Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Şanlıurfa

Geliş tarihi: 05.03.2021

Kabul tarihi: 30.06.2021

Öz

Atıksu arıtma tesislerinde üretilen çamurun stabilizasyonu ve yenilenebilir enerji üretmek için yaygın olarak kullanılan işlemlerden biri olan anaerobik çürütme, birçok mikroorganizma grubu tarafından gerçekleştirilen bir işlemdir. Günümüzde, bilimsel araştırmalar için yeni bir alan olan nanoteknolojideki gelişmeler, nanopartiküllerin birçok alanda kullanılmasını sağlamıştır. Nanopartikülleri anaerobik çürütücülerdeki metan üretimi ve stabilizasyon üzerine etkileri son yıllarda dikkat çeken bir konu haline gelmiştir. En bilinen ve yaygın olarak kullanılan nanopartiküllerden biri Fe₃O₄'tir. Bu çalışmada, nanopartikül uygulamaları hakkında bilgi verilerek ve manyetik nanopartiküllerin, özellikle de Fe₃O₄ manyetik nanopartiküllerinin anaerobik çürütücüde biyogaz üretimi üzerine etkileri ile araştırılmıştır. Ayrıca, laboratuvar ortamında, birlikte çökeltme yöntemi ile Fe₃O₄ manyetik nanopartikülü sentezlenmiş ve manyetik özellikleri değerlendirilmiştir. Fe₃O₄ sentezlendikten sonra farklı konsantrasyonlarda anaerobik çürütücülere ilave edilerek Fe₃O₄ dozunun biyogaz üretimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Fe₃O₄ konsantrasyonu artması ile biyogaz artışı görülmüş ve Fe₃O₄ kullanılmayan kontrol düzeneklerindeki ortalama biyogaz hacmi 428,9 mL iken 0,3 g/L Fe₃O₄ ilavesinde 572,8 mL biyogaz elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Stabilizasyon, Anaerobik çürütme, Metan üretimi, Nanopartikül, Fe₃O₄

Effects of Magnetic Nanoparticles on Biogas Production in Anaerobic Digester

Abstract

Anaerobic digestion, one of the processes commonly used to stabilize sludge produced in wastewater treatment plants and to generate renewable energy, is a process performed by many groups of microorganisms. Nowadays, advances in nanotechnology, a new field for scientific research, have enabled nanoparticles to be used in many areas. The effects of nanoparticles on methane production and stabilization in anaerobic digesters have become a remarkable issue in recent years. One of the most known and widely used nanoparticles is Fe₃O₄. In this study, the effects of magnetic nanoparticles, especially Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, on biogas production in anaerobic digesters were investigated by giving information about nanoparticle applications. In addition, Fe₃O₄ magnetic nanoparticle was synthesized in the laboratory using the co-precipitation method and its magnetic properties were evaluated. After Fe₃O₄ was synthesized, the effects of Fe₃O₄ dose on biogas production were investigated

*Sorumlu yazar (Corresponding author): Özlem DEMİR, odemir@harran.edu.tr

by adding different concentrations to anaerobic digesters. Biogas increased with the increase in Fe_3O_4 concentration, and the average biogas volume in the control devices without Fe_3O_4 was 428.9 mL, while 572.8 mL biogas was obtained with the addition of 0.3 g/L Fe_3O_4 .

Keywords: Stabilization, Anaerobic digestion, Methane production, Nanoparticle, Fe_3O_4

1. GİRİŞ

Atıksu arıtma tesislerinin sayısının artması, tesislerde üretilen çamur miktarının artışı da beraberinde getirmektedir. Atıksu arıtma tesislerinin karşılaştığı en büyük zorluklardan biri atık aktif çamurun çok fazla üretilmesidir. Atık aktif çamur arıtımı ve bertarafının temel amaçları, çamurda bulunan organik maddelerin stabilizasyonu, suyun bir kısmının uzaklaştırılmasıyla atılacak çamur hacminin azaltılması, patojenlerin imha edilmesi ve kullanılabilen yan ürünlerin toplanmasıdır. Atık aktif çamurun uygun olmayan bir şekilde arıtılması ve bertaraf edilmesi, ikincil kirliliğe neden olmakta ve çevreye önemli riskler taşımaktadır [1]. Bundan dolayı, çamur miktarını azaltabilen ve aynı zamanda enerji geri kazanımı sağlayabilen atık aktif çamur arıtım stratejileri son zamanlarda ilgi çeken bir konu haline gelmiştir [2].

Arıtma çamuru için enerji kazanım ve çevresel sürdürülebilirlik açısından en uygun yöntem olarak anaerobik çürütme önerilmektedir. Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan en eski arıtım teknolojilerindedir. Arıtma çamurlarının anaerobik olarak çürütülmesi modern atıksu arıtma tesislerinde yaygınlaşmaktadır. Anaerobik parçalanma sistemleri özellikle de büyük kapasiteli arıtma tesislerin önemli bir parçası haline gelmektedir [3]. Kısacası, anaerobik çürütücü, atıksu çamurunu stabilize etmek ve biyogaz için yenilenebilir enerji üretmek için en yaygın olarak kullanılan işlemlerden biridir [4,5].

Nanoteknoloji, son on yılda bilim ve teknolojiye en önemli gelişmelerden biri olarak kabul edilmektedir. Nanometrik boyut aralığındaki parçacıklar nanopartiküller olarak adlandırılır. Boyut, büyük ölçüde bunların sentezi için kullanılan işleme bağlıdır. Nano boyut, hücre zarlarına nüfuz etme kabiliyetini belirlediği için biyolojik sistemler ile etkileşimin kardinal

özelligidir, böylece biyolojik bariyerler arasında geçişi, bağışıklık sistemi ile etkileşimi, alımını, absorpsiyonunu, dağılımını ve metabolizmasını kolaylaştırır [6]. Nanopartiküller, 1 ila 100 nm arasında boyutlara sahip olan ve yüzey yükü, yüksek yüzey alanı/hacim oranı nedeniyle yüksek reaktivite, yüksek özgülük ve dağılıbilirlik gibi bazı benzersiz spesifik fizikokimyasal özellikler ile karakterize edilen bir partikül grubu olarak tanımlanır [7]. Bu benzersiz özellikler nanopartikül maddelerin endüstriyel alanda kullanımları için avantaj sağlamaktadır. Yapısal özelliklerinin yanı sıra az atık oluşumu ve ekonomik olma özelliklerine de sahiptir [3].

Anaerobik çürütme işlemi, normalde üç basamaktan oluşur (hidroliz, asitleme ve metanojeniz), ilk adım olarak bilinen çamurun hidrolizine daha fazla dikkat edilir. Çamurun biyolojik enzimler tarafından hidrolizi, son yıllarda giderek daha fazla araştırılmaktadır ve çok sayıda enzimin (amilaz, proteaz, lipazlar ve endoglikanazların vs.), biyolojik olarak parçalanabilen partikül organik maddelerin hidrolizinde önemli bir rol oynadığı bildirilmektedir [8]. Anaerobik çürütmede asitleme fazının performansı da son derece önemlidir, çünkü özellikleri ve kimyasal bileşimi sonraki metanogenezi doğrudan etkileyebilir. Ayrıca, bazı karmaşık organik atıklar için, hidroliz ve asit oluşumu anaerobik çürütme prosesi sırasında hız belirleyici adım olarak kabul edilmiştir [9].

Son yıllarda, metan üretimi ve proses stabilitesi için anaerobik çürütücülerde nanopartiküllerin eklenmesi büyük ilgi görmektedir [10]. Nanopartiküllerin ayrıca anaerobik çürütücü hidrolizini hızlandırdığı, metan verimini artırdığı ve stabilize edilmiş çamur ürettiği belirlenmiştir [5].

Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerin anaerobik çürütme üzerindeki etkisi ile ilgili az sayıda

çalışmaya rastlanmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada, Fe₃O₄ tarafından salınan Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonlarının metanojenlerin aktivitesini artırması, Fe₃O₄'in bölgeler arası elektron transferini kolaylaştırması, Fe⁺² ve Fe⁺³'ün mikroorganizmalara besin sağlaması ve sülfür demirlerini engelleyerek sülfat indirgeyen bakterilerin anaerobik çürütme üzerindeki engelleyici etkisini azaltması gibi avantajlarından yola çıkılarak, Fe₃O₄'in anaerobik çürütücüdeki etkisi araştırılmıştır. Aynı zamanda, fazla Fe₃O₄ dozunun da toksik etki yapma yönü gözönünde bulundurularak anaerobik çürütücüde elde edilen için optimum Fe₃O₄ dozu bulunmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada, nanopartikül çeşitleri, karakterizasyonu, sentezleri, uygulamaları, özellikleri hakkında bilgiler verilmiş ve nanopartiküllerin, özellikle de Fe₃O₄ manyetik nanopartiküllerinin, atıksu arıtma tesislerindeki anaerobik çürütücüde performansları ile ilgili çalışmalar ele alınmıştır. Fe₃O₄ manyetik nanopartikülü birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlenmiş ve bu partikülün manyetik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra, sentezlenen Fe₃O₄ laboratuvar ölçekli küçük anaerobik çürütücülere farklı konsantrasyonlarda eklenerek biyogaz üretimi üzerine etkileri araştırılmıştır.

1.1. Anaerobik Çürütme ve Demir Oksit Nanoparçacıkların Etkisi

Anaerobik çürütücü, atıksu arıtma tesisi (A.A.T)'deki atıksu çamurunun hammaddesi ile çürütücüdeki toksik maddelere maruz kalma potansiyeline sahiptir. Organik ve inorganik olan kirleticiler, atıksu çamurunda A.A.T'deki yolu boyunca birikir ve daha sonra anaerobik çürütücülere taşınır. Bu kirleticiler, anaerobik çürütücünün sabit durumunu tehlikeye sokar. Bununla birlikte, stabilizasyon ve metan üretimini sürdürülebilir ve verimli bir şekilde elde etmek için sabit durumun anaerobik bir çürütücü içinde tutulması çok önemlidir [11].

Anaerobik çürütme, organik atıkları metan yan ürünü formunda yenilenebilir enerjiye dönüştürmek için en önemli tekniklerden biri olarak düşünülebilir, çünkü yakıt olarak işlem maliyetini düşürebilmektedir [12,13]. Biyolojik

dönüşümü yüksek olan anaerobik çürütme, canlı hayvan gübresiyle başa çıkmada köklü bir teknolojidir ve enerji harcamasından tasarruf etmek ve yenilenebilir enerji üretmek için elektrik üretimi, konut ısıtma vb. için kullanılabilir [14,15].

Anaerobik çürütmenin genel sonucu, biyobozunur organik maddenin metan, karbon dioksit, hidrojen sülfid, amonyak ve yeni bakteri biyokütlesine neredeyse tamamen dönüşmesidir [16,17]. Anaerobik çürütme, bir mikroorganizma konsorsiyumu tarafından gerçekleştirilir ve pH, sıcaklık, C/N oranı vb. gibi çeşitli faktörlere bağlıdır; bu nispeten yavaş bir işlemdir. Proses stabilitesi eksikliği, düşük yükleme oranları, kötüleşmeden sonra yavaş iyileşme ve atık bileşimi için özel şartlar anaerobik çürütme ile ilişkili diğer sınırlamalardan bazılarıdır [14,15]. Çürütücü içindeki sıcaklığın biyogaz üretim süreci üzerinde büyük etkisi vardır [18].

Anaerobik çürütme, organik maddeleri metan ve karbondioksite dönüştüren bir dizi mikrobiyal işlemde oluşur ve biyobozunmasına rağmen psikofilik (<20°C), mezofilik (25-40°C) veya termofilik (50-65°C) koşullar altında gerçekleşebilir. Mezofilik koşullar altında en yaygın olanıdır. Aynı zamanda aerobik arıtmadan daha yüksek yükleme oranları ve daha fazla patojen yıkımı sağlar [19]. Farklı çalışma koşulları altında çeşitli biyolojik ve kimyasal katkı maddelerini kullanarak mikrobiyal aktiviteyi uyarak biyogaz üretimini arttırmaya yönelik bazı girişimlerde bulunulmuştur. Biyogaz tesisinde katkı maddelerinin kullanılması performansını önemli ölçüde artırabilir. Bir katkı maddesinin uygunluğunun, substrat tipine kuvvetlice bağlı olması beklenir [20].

Fe₃O₄ nanoparçacıkları, süper paramanyetik, toksik olmayan ve biyo-uyumlu özelliklerinden dolayı metan üretimini ve substrat bozulmasını arttırmak için anaerobik çürütmede uygulanmıştır. Anaerobik çürütücülerde, demir nanopartiküller ilavesinin biyogaz işlem performansını stimüle ve stabilize ettiği gösterilmiştir. Demir nanopartikülleri kararsızdır ve yavaşça çözünebilir ve Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonları sağlayabilir. Aslında, bu demir iyonları kofaktör ve enzimlerin temel

bileşenleridir ve anaerobik çürütücülere eklenmesi, Archaea mikroorganizmalarının (metanojen mikroorganizma) etkinliğini artırabilir. Bununla birlikte, Fe^{+2} iyonlarının eklenmesi sadece ilk 24-48 saatinde biyogaz üretimini artırabilir ve yüksek demir iyon konsantrasyonunun bakteriler üzerinde toksisite etkisi vardır, bu da biyogaz üretimini azaltır. Bu nedenle, demir nanopartikülleri, doymamışlık ve biyolojik olarak kullanılabilir olması nedeniyle anaerobik çürütme işlemi için optimal demir konsantrasyonunu sürdürmek için iyi bir adaydır. Birçok çalışma, demir nanopartikül takviyesinin, sentrofik metanojenizde yer alan bölgeler arası elektron transferini (DIET) kolaylaştırabileceğini öne sürmüştür [21]. Çalışmalar ayrıca, Fe^{+2} ve Fe^{+3} mikroorganizmalara besin sağladığını ve sülfür demirlerini engellediğini, böylece sülfat azaltıcı bakterilerin anaerobik çürütücü üzerindeki engelleyici etkisini azalttığını göstermiştir [22].

Küçük nanopartiküller arasında manyetik etkiler olduğundan, manyetik alan varlığında ototrofik bakterilerin aktivitesini artacaktır. Bu arada, ototrofik bakterilerin daha yavaş çoğalması nedeniyle, bir taşıyıcıya bağlanmak, reaktörde büyümeleri ve zenginleşmeleri için pozitif etki yaratmaktadır [23]. Literatürde, manyetik nanopartiküller arasındaki etkileşimlerin, bakterilerin aktivitelerini artırabileceği belirtilmiştir [24].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Zhang ve arkadaşları (2011), yaptığı çalışmada, sıfır değerlikli demir (ZVI) anaerobik bir reaktöre eklendiğinde, atık su arıtımı için kullanılan reaktörün düşük sıcaklıklarda ve kısa bir hidrolik alıkonma süresi altında daha fazla KOİ giderimi elde etmesini sağlayan metanojenlerin büyümesini desteklediğine dair doğrudan kanıtlar sağlamıştır. Reaktöre sıfır değerli demir (ZVI) eklenmesinin metan üretiminde % 17 artış sağladığı sonucuna varmışlardır [25].

Mu ve arkadaşları (2011), dört metal oksid nanoparçacığını (nano- TiO_2 , nano- Al_2O_3 , nano- SiO_2 ve nano- ZnO) araştırmış ve sadece nano-

ZnO 'nun metan üretimi üzerinde inhibe edici etkisi olduğu ve nano- ZnO 'nun doza bağımlı olduğu sonucuna varmıştır. Düşük nano- ZnO (6mg/g-AKM) metan oluşumu üzerinde herhangi bir etki yaratmamıştır [26].

Liu ve arkadaşları (2015), anaerobik granüler çamur reaktörlerinde ZVI ilavesiyle geliştirilmiş metan üretimini ve sülfat indirgemelerini tanımlamak için farklı çalışma koşullarına bağlı iki farklı matematiksel model geliştirmişlerdir. Sonuçlar, ZVI'nin metan üretimini artırmak için propiyonat bozunmasını ve metanojenizi doğrudan teşvik ettiğini göstermektedir [27].

Zhou ve arkadaşları (2015), yaptığı araştırmada, aktif çamur anaerobik hidrolizinin teşvik edilmesi için uygulanabilir bir strateji sunulmuştur. Desteklenen demir porfirinin, fazla tortunun anaerobik hidrolizi üzerine bir biyomimik katalizör olarak uygulanması araştırılmıştır. Optimal koşullar altında, $KOİ_C/ KOİ_T$ ve UAKM azaltma oranı, ilk %13,2 ve %17,0'den (kontrol testi) sırasıyla %25,7 ve %35,3'e yükselmiştir. Sonuçlar, bu desteklenmiş biyomimik katalizörün, çamur hidrolizinin teşvikinde dikkate değer bir performans sergilediğini göstermiştir [8].

Suanon ve arkadaşları (2016), biyogaz üretimini iyileştirmek için mezofilik anaerobik çürütme (AÇ) işlemlerinde (37 ± 1 C) iki farklı demir nanopartikülü sıfır değerlikli demir (nZVI) ve manyetit (Fe_3O_4) kullanmışlardır. Ayrıca demir nanopartikülleri olan ve olmayan çamurun AÇ sırasında ağır metal (Cd, Co, Cu, Zn, Ni ve Cr) spekülasyonu değişiklikleri araştırılmıştır. Sonuç olarak, uygun şekilde kullanıldığında demir nanoparçacıkları sadece biyogaz verimini artırmakla kalmayıp AÇ prosesi sırasında metallerin mobilizasyonunu düzenleyip ve kontrol ettiği ve daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulduğunu bildirmişlerdir [5].

Eduok ve arkadaşları (2017), nanopartiküllerin çamur çürütme performansı üzerindeki potansiyel etkisini araştırmak için 150 L pilot anaerobik çürütücüye gümüş oksit, titanyum dioksit ve çinko oksit karışımıyla eklenmiş birincil ve atık aktive edilmiş çamur karışımı ile beslemişlerdir.

Sonuçlar, mikrobik bolluğu ve çeşitliliği azaltırken, bazı organizmalara rekabet avantajı sunan Fusobacteria, Actinobacteria ve Trojanhorse benzeri etkenlerin esnekliğine dair çarpıcı kanıtlar sunmaktadır [28].

Ma ve arkadaşları (2018), yaptığı çalışmada asidifikasyon fazına mezofilik ve oda sıcaklığında demir oksit-zeolit katkı maddesi eklenmiştir. İlave edilen katkı maddesi sayesinde, daha yüksek çözünürlük kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ_c) konsantrasyonu (%21,53-227,30) ve daha iyi lignoselülozik degradasyon açısından önemli ölçüde geliştirilmiş hidroliz/fermentasyon elde edilmiştir [29].

Zhang ve arkadaşları (2019), anaerobik çürütme (AÇ) reaktörlerine sırasıyla nano sıfır değerlikli demir (nZVI) ve Fe₃O₄ Nanopartiküller ilave edilip, AÇ işlemi, pH, biyogaz verimleri ile toplam katıların (TS), uçucu katıların (VS) ve çözünürlük kimyasal oksijen talebinin (sCOD) giderim oranı ile değerlendirilmiştir. AÇ biyogaz üretiminin kinetiğini araştırmak için üç model kullanılmıştır. Uygun dozda nZVI veya Fe₃O₄ nanopartiküllerin eklenmesi sonucunda çamurun anaerobik çürütülebilirliğini arttırdığını gözlemlemiştir. 80 günlük mezofilik işlem sonrasında En yüksek kümülatif biyogaz verimi, Fe₃O₄ nanopartiküller 137,13 L, nZVI ile 140,34 L'dir. Bu iki reaktörün kümülatif biyogaz üretimi, %15,70 ve %13,44'e kadar önemli ölçüde arttırdığını bildirmişlerdir [30].

Romero-Güiza ve arkadaşları (2019), serbest nitroz asit (FNA) ile ikincil çamur ön işleminin, anaerobik çürütme sırasında oluşan metan üretiminin performansı araştırmışlardır. Sürekli 2 reaktörde ikincil çamur 50-250 mg NO₂N-N/L aralığında 5 saat boyunca 6,7 pH'da, nitrit ile ön arıtmadan geçirilmiştir. Biyokimyasal metan potansiyel testleri (BMP'ler) elde edilen sonuçlar, 150 mg NO₂N-N/L ve metan artışı %24'dür. Sonuçlar, her iki reaktörde metan gelişimi açısından çok benzer bir performans ortaya çıkmıştır. Bu nedenle metan verimini arttırmak için çamur asitleştirmeye gerek olmadığı bildirilmiştir [31].

Abdelsalam ve arkadaşları (2016), mikro elementler olarak iz metallerin, hayvan dışkıları, mahsul artıkları veya herhangi bir başka organik atık türüyle işletilen tarımsal biyogaz çürütme performansı ve stabilitesi üzerinde çok önemli bir rol oynadığını ve Ni ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin metan verimini arttırdığı sonucunu bildirmişlerdir [6].

Casals ve arkadaşları (2014), reaktörde 60°C'de 37°C'de sentezlenmiş Fe₃O₄ nanopartikülleri (7 nm) kullanmış ve metan üretiminde %234 artış olduğunu bildirmişlerdir. Sonuç olarak anaerobik çürütücüde optimal demir konsantrasyonlarını korumanın, bakteriyel aktiviteyi iyileştirmek için kritik bir adım olduğunu varsaymışlardır [32].

Goyal ve arkadaşları (2018), çok fonksiyonlu (ZnO-Fe₃O₄) nanokompozitler için bir sentez yolu geliştirip, Fe₃O₄ nanoparçacıkları ZnO yüzeyi üzerinde işlemişlerdir. (ZnO-Fe₃O₄) nanokompozitlerindeki bileşenlerin bileşimi, sahadan çıkarılması gereken kirliliklerin türüne bağlı olarak değiştirilebilirliği ve Cu (II) ve Pb (II) için pH 5,5'te sırasıyla maksimum 4,1 mg/g ve 3,68 mg/g adsorpsiyon kapasitesi gözlemlenmiştir. Bu çok fonksiyonlu nanokompozitler, organik boyaların, inorganik metal iyonlarının ve mikrobiyal kontaminasyonun giderilmesi için etkili bir yeniden kullanılabilir nano-adsorban görevi görmekte olduğunu, aynı zamanda ZF nanokompozitlerini, su arıtımı için hızlı, etkili, ucuz ve çekici bir seçenek sunmak için tek bir platform sistemi olarak gösterdiğini bildirmişlerdir [33].

Demirel ve Scherer (2011), Fe ilavesiyle biyogaz üretimindeki iyileşmenin inek gübresi ve kanatlı kumu kullanılarak araştırmıştır. Her iki substrat için FeSO₄ ilavesi, biyogaz üretimini ve CH₄ biyogaz içeriğini iyileştirmiştir. Su sümbülü sığır gübresinin anaerobik çürütme sırasında FeCl₃ ilavesinin, biyogaz üretiminde %60'tan fazla bir artışa yol açtığı bildirilmiştir. Ayrıca, domuz dışkısı ile kesikli deneyleri sırasında FeCl₂ ilavesinin sülfid inhibisyonunu önlediği belirtilmiştir [34].

Mu ve arkadaşları (2011), dört metal oksid nanoparçacığını (nano-TiO₂, nano-Al₂O₃, nano-SiO₂ ve nano-ZnO) araştırmış ve sadece nano-ZnO'nun metan üretimi üzerinde inhibe edici etkisi olduğu ve nano-ZnO'nun doza bağımlı olduğu sonucuna varmıştır. Düşük nano-ZnO (6 mg/g-AKM) metan oluşumu üzerinde herhangi bir etki yaratmamıştır [26].

Zhou ve arkadaşları (2015), yaptığı araştırmada, aktif çamur anaerobik hidrolizinin teşvik edilmesi için uygulanabilir bir strateji sunulmuştur. Desteklenen demirporfirinin, fazla tortunun anaerobik hidrolizi üzerine bir biyomimik katalizör olarak uygulanması araştırılmıştır. Demirporfirinin tarafından modifiye edilen manyetik Fe₃O₄ nanoparçacıkları ayrıca bir silanasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, bu desteklenmiş biyomimik katalizörün, çamur hidrolizinin teşvikinde dikkate değer bir performans sergilediğini göstermiştir. Optimal koşullar altında, KOİ_Ç/ KOİ_T ve UAKM azaltma oranı, ilk %13,2 ve %17,0'den (kontrol testi) sırasıyla %25,7 ve %35,3'e yükselmiştir. Sonuçlar, nötr yakın pH değerlerinde biyomimik katalizörlerin mevcudiyetinde fazla tortunun hidrolizinin, alkalın ve asidik pH aralıklarında yapılanlardan daha verimli olduğunu göstermiştir. Geri dönüşüm çalışmaları, biyomimik katalizörlerin, katalitik kapasitede önemli bir değişiklik olmadan birkaç kez kullanılabileceğini göstermiştir [8].

Barrena ve arkadaşları (2009), Fe₃O₄, Ag ve Au nanopartiküllerinin salatalık ve marul bitkilerinin çimlenme evresi, deniz bakterisi olan *Photobacterium phosphoreum* ve anaerobik çamur üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Anaerobik mikroorganizmalar üzerindeki etkilerin belirlenmesi amacıyla anaerobik aşı çamur evsel katı atıkların anaerobik olarak çürütüldüğü bir tesisten alınmış ve sonuçlar toplam biyogaz üretim miktarının ölçümü üzerinden yapılan anaerobik toksite testi ile değerlendirilmiştir. Fe₃O₄, Ag ve Au nanopartikülleri için sırasıyla 18, 16 ve 10 mg/L konsantrasyonların kullanıldığı anaerobik test 21 gün sürdürülmüştür. Elde edilen bu

değerlerin istatistiksel değerlendirmesi sonucunda her üç nanopartikülün de gaz üretimine herhangi bir etkisi olmadığı saptanmıştır. Her ne kadar bu çalışmada inhibisyon etkisi tespit edilemediyse de inorganik nanopartiküllerin çevre ile etkileşimlerinin daha derinlemesine araştırılması gerektiğini belirtmişlerdir (Barrena ve arkadaşları, 2009).

Zhang ve arkadaşları (2020), biyogaz üretimi ve atık çamur azaltımını arttırmak için iki aşamalı anaerobik çürütmede Fe₃O₄ nanoparçacıkları (FNP) uygulanmıştır. En uygun FNP dozu, 100 mg/L, 11,9 mL H₂/gVS hidrojen ve 109,8 mL CH₄/gVS metan verimi gözlemlenmiştir. Bu, kontrolünkine kıyasla %15,1 hidrojen verimi ve %58,7 metan verimini arttırdığını bildirmişlerdir [21].

Abdelsalam ve arkadaşları (2017), nanopartiküllerin biyogaz ve metan üretimi üzerindeki etkilerini, özel olarak tasarlanmış bir seri anaerobik sistem kullanarak incelemiştir. Bu amaçla, farklı konsantrasyonlardaki Demir (Fe) ve Demir Oksit (Fe₃O₄) nanoparçacıklarının biyogaz ve metan üretimi üzerindeki etkilerini incelemek için 2L biyodizel üretilmiştir. Nanopartikül katkı maddelerinin en iyi sonuçları, 20 mg/L Fe nanopartikül ve 20 mg/L Fe₃O₄ manyetik nanopartiküllerin (p <0,05) olduğu biyogaz ve metan üretiminin istatistiksel analizine (M-Stat kullanarak en küçük fark) dayalı olarak seçilmiştir. En yüksek spesifik biyogaz ve metan üretimi, 20 mg/L Fe₃O₄ manyetik nanopartiküllerle 584 mL Biyogaz/g UK ve 351,8 mL CH₄/gUK ile elde edilmiştir. Kontrol sisteminde ise spesifik biyogaz üretimi 352,6 mL Biyogaz/gUK iken metan üretimi de 179,6 mL CH₄/g UK'dir [23].

Noonari ve arkadaşları (2020), Fe₃O₄ nanopartiküllerin anaerobik çürütücü üzerine etkilerini araştırarak maksimum metan üretimi elde etmek ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin dozajını optimize etmek için çalışmalar yapmıştır. Bununla birlikte, Fe₃O₄ nanopartiküllerinin metan üretimini arttırdığını ve çürütme sürecini stabilize ettiği gözlemlenmiştir. İlk adımda, Fe₃O₄ nanopartikülleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. İkinci aşamada, farklı dozlardaki Fe₃O₄ nanopartiküllerin

manda içeriği karışım oranıyla (metan verimi açısından) kanola samanı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Üçüncü adımda, ikinci fazın aynı dozlarında Fe_3O_4 nanopariküllerin manda içeriği karışım oranına sahip (metan verimi açısından) muz bitkisi atıkları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Son aşamada, ikinci ve üçüncü adımlar için Fe_3O_4 dozu optimize edilmiş ve metan üretimi ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar tüm dozların birlikte yaşama ve metan üretimindeki mikrobiyal aktiviteleri uyardığını göstermiştir. Maksimum metan verimi $256 \text{ mLCH}_4/\text{gUK}$ ve $202,3 \text{ mLCH}_4/\text{gUK}$, kontrolle karşılaştırıldığında sırasıyla kanola samanı ve muz bitkisi atıkları için $0,81 \text{ mg}$ ve $0,5 \text{ mg}$ dozajında elde edilmiştir [10].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Birlikte Çökeltme Yöntemi ile Fe_3O_4 Sentezi

Deneysel olarak, iyi tanımlanmış ebat, şekil ve malzeme özelliklerine sahip nanopariküllerin sentezi büyük önem taşımaktadır. Fe_3O_4 , birlikte çökeltme sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir.

40 mL saf su içerisine,

- $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1,62g)
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (1,39g)

eklenerek çözünene kadar (5-10 dk) mekanik karıştırıcıya konulmuştur. Karıştırıcıdan çıkan çözeltiliye 5 mL 1 N NaOH eklenerek, karıştırıcı sonrası siyah parçacıkların oluşumu gözlemlenmiştir. Ardından hazırlanan çözeltili 70°C sıcak su banyosunda 30 dk boyunca bekletilmiştir. Bu aşama bittikten sonra 5 mL 3 N NaOH eklenip tekrar çözünene kadar manyetik karıştırıcıya konmuştur.

Hazırlanan çözeltili 3000 rpm hızda 20°C 'de 10 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Çökeltme işlemi sonrası parçacıklar üst suyundan ayrılarak saf su ile yıkanmıştır. Bu işlem 5 kez tekrarlanmıştır [36].

Yan ürünlerinden ayrılan parçacıklar son işlem olarak etüve konularak 106°C 'de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Her türlü olası sorunun önüne geçilmek için hazırlanan parçacıklar cam kavanoz içerisinde saklanmıştır [37]. Sentezleme aşamaları Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Fe_3O_4 sentezleme aşamaları

3.1.2. Deneysel Düzenek ve Anaerobik Çürütücülerin İşletimi

Bu çalışmada kullanılan atık çamur, Şanlıurfa Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nin ikincil sedimantasyon tankından alınmış ve aşı çamur, tesisinin sindirim tankından toplanmıştır. Toplanan ham atık çamur bekletilmeden hemen kullanılmıştır.

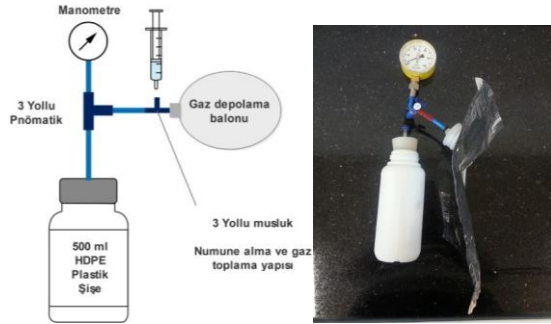
Tüm reaktörler kullanılmadan önce ön işlemlerden geçirilmiş, hiçbir sorun teşkil etmeyecek şekilde kullanıma hazır hale getirilmiştir. 500 mL çalışma hacmine sahip laboratuvar ölçekli anaerobik reaktörler kullanılmıştır. 5 tekrarlı 7 doz, 5 tekrarlı 1 doz olmak üzere toplamda 40 reaktör tasarlanmıştır. Her reaktör için 250 mL ham çamur, 70 mL aşı çamuru (anaerobik) eklenmiştir. Bu işlemlerden sonra Fe_3O_4 nanoparçacıkları da ilave edilerek fermente oluncaya kadar karıştırılmıştır. Reaktör için kullanılacak dozlar Çizelge 1'de verilmiştir.

Mikrobiyal hücreleri bozmak ve atık çamurun anaerobik sindirim etkinliğini arttırmak için atık çamur mezofilik koşullarda ($30-40^\circ\text{C}$) çamur çökmeyecek şekilde sürekli çalkalanmıştır. Bu aşama 22 gün sürmüştür. Çalışmada kullanılan

örnek reaktör Şekil 2’de ve reaktör kurulumu Şekil 3’te gösterilmiştir.

Çizelge 1. Reaktör için kullanılacak dozlar

Reaktör Serisi		Fe ₃ O ₄ Konsantrasyonu (g/L)
	Reaktör sayısı	
Kontrol		0
25	5	0,025
50	5	0,05
100	5	0,1
150	5	0,15
200	5	0,2
250	5	0,25
300	5	0,3



Şekil 2. Çalışmada kullanılan örnek reaktör şeması



Şekil 3. Reaktör kurulumu

3.1.3. Biyogaz Hacminin Belirlenmesi

Yöntem olarak, biyogaz üretimi için gerekli olan anaerobik şartlar, mezofilik sıcaklık ve katı madde oranı belirlenip reaktörler kurulmuştur. Kurulan tüm reaktörlerin hava sızdırmazlığı kontrol edilip, reaktörde oluşan biyogaz çıkışları gözlenmiştir. 22 günlük bekleme süresi sonrası reaktörler açılıp

biyogaz çıkışları hesaplanmıştır. Biyogaz çıkışları Şekil 4’te gösterilmiştir.



Şekil 4. Biyogaz çıkışı

3.1.4. Kimyasal Analizler

Anaerobik çürütücülerde kullanılan geri devir çamuru ve anaerobik çamurun pH, sıcaklık ve iletkenliği Hanna Instruments pH 211 tezgah ölçekli pH metre ile ölçülmüştür. Toplam katı madde ve organik madde ile çözülmüş KOİ analizleri ise Standard Metotlar’a göre yapılmıştır [38]. Aynı şekilde sentezlenmiş manyetik Fe₃O₄ nanopartiküllerin XRD analizleri daha önceki bir çalışma da [37] kullanılmış olup bu çalışmada da sunulmuştur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenmiş Fe₃O₄ ve Manyetik Özellikleri

Sentezlenen manyetik Fe₃O₄, Şekil 5’te gösterilmiştir.



Şekil 5. Fe₃O₄ nanoparçacıkları

XRD analizi sentezlenen nanoparçacıkların kristal yapısını ve büyüklüğünü bulmak için kullanılan bir tekniktir. Sentezden sonra elde edilen ürün üzerindeki ana oksidasyon analizinin sonuçları Çizelge 2’de gösterilmektedir [37]. Bu sonuçlara

göre, örnekte %93,73 Fe, %1,12 Si ve 0,42 ppm Mn bulunmaktadır. Çizelge 3’te verilen XRD analiz sonuçlarına göre, sentezlenen ürünün kimyasal formülünün Fe_3O_4 olduğu ve manyetik özelliğe sahip olduğu doğrulanmıştır [37].

Çizelge 2. Elemental analizi

Element	Si	Fe	Mn
Unit	%	%	ppm
	1,12	93,72	0,4

Çizelge 3. XRD analizi

%	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement (° 2 Th.)	Chemical Formula
100	01-075-1609	68	Magnetite Low	0,080	Fe_3O_4
	Pos.(° 2 Th.)	Height (cts)	FWHM (° 2 Th.)	d-spacing (Å)	Rel. Int. (%)
	2,0528	35244,11	0,1368	43,00158	100,00
	3,7111	5536,54	0,3192	23,78924	15,71
	30,2430	451,64	0,5472	2,95285	1,28
	35,6341	1310,98	0,3648	2,51749	3,72
	43,2634	269,23	0,5472	2,02958	0,76
	57,1854	263,30	0,5472	1,60955	0,75
	62,8184	341,41	0,2736	1,47808	0,97

4.2. Anaerobik Çürütücüler için Kullanılan Çamurların Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan atık çamur, Şanlıurfa Biyolojik A.A.T’nin proses geridevir tankından alınmış ve kullanılan aşı çamuru ise anaerobik çürütücü çıkışından alınmıştır. Toplanan ham atık çamur bekletilmeden hemen kullanılmıştır. Geri devir çamurunun ve anaerobik aşı çamurunun karakteristiği Çizelge 5’te verilmiştir

Çizelge 5. Geri devir çamuru ve anaerobik aşı çamurunun özellikleri

Parametre	Substrat	Anaerobik Aşı Çamur
pH	7,57	8,25
Sıcaklık	18,7	18,7
Toplam Katı Madde (mg/L)	10000	8000
Organik Madde (mg/L)	22000	16000
Çözünmüş KOİ (KOİç) mg/L)	1280	3585

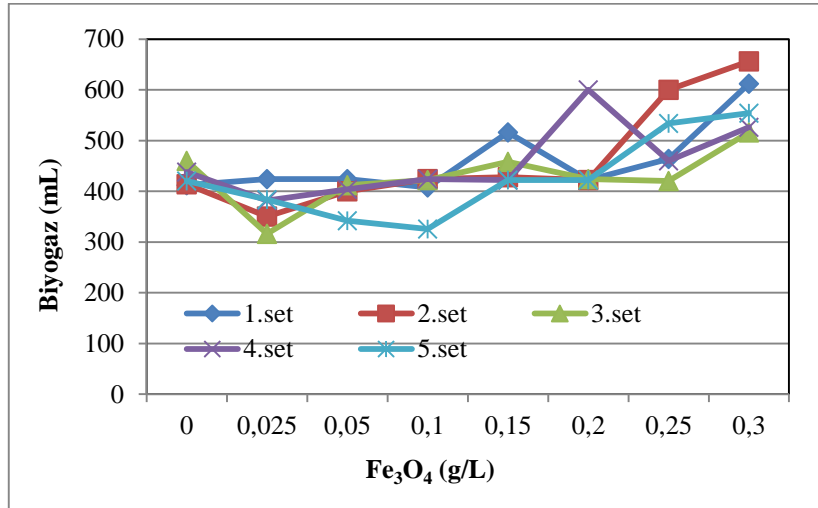
4.3. Fe_3O_4 Nanopartiküllerinin Anaerobik Çürütücüde Biyogaz Üretimi Üzerine Etkileri

Yapılan çalışma sonucunda kurulan 5 set anaerobik çürütücüdeki biyogaz hacimleri Çizelge 6’da verilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda ilave edilen Fe_3O_4 ’ün etkisinin daha net anlaşılabilmesi için konsantrasyon artışına göre biyogaz değişimi Şekil 6’da gösterilmiştir. Anaerobik çürütücüdeki biyogaz hacimleri ve Fe_3O_4 konsantrasyonu ile biyogaz değişiminden de anlaşıldığı üzere anaerobik çürütücüye eklenen Fe_3O_4 konsantrasyonu arttıkça biyogaz hacmi de artmaktadır.

Fe_3O_4 konsantrasyonunun en yüksek olduğu 0,3 g/L için 5 sette de en yüksek biyogaz hacimleri gözlenmiştir. Fe_3O_4 kullanılmayan kontrol reaktörler olarak hizmet eden reaktörlerde ($Fe_3O_4=0$) ile kıyaslanacak olursa ortalama değerleri dikkate alınarak Fe_3O_4 ilave edilemeyen reaktörlerin ortalama biyogaz hacmi 428,8 mL iken, 0,3 g/L Fe_3O_4 ilave edildikten sonra biyogazın ortalama hacmi 572,8 mL’ye yükselmiştir.

Çizelge 6. Anaerobik çürütücülerdeki biyogaz hacimleri

Fe ₃ O ₄ konsantrasyonu (g/L)	Biyogaz (mL)					
	1. set	2. set	3. set	4. set	5. set	Ortalama
0	412	414	460	438	420	428,8
0,025	424	350	316	382	384	371,2
0,05	424	400	412	404	342	396,4
0,1	408	424	422	424	326	400,8
0,15	516	428	458	422	422	449,2
0,2	422	422	424	600	422	458
0,25	464	600	420	460	534	495,6
0,3	612	656	516	526	554	572,8



Şekil 6. Fe₃O₄ konsantrasyonu ile biyogaz değişimi

Nanopartiküllerin, anaerobik çürütücüye olan etkileri ve özellikle daha yüksek konsantrasyonlar üzerindeki yayınlanmış araştırmaların sayısı sınırlıdır ve çoğu, anaerobik çürütücü hidrolik alıkonma süreleri (HRT) dikkate alınarak daha uzun süreli değerlendirmeler içermemektedir.

Uzun süreli ve daha yüksek konsantrasyonların bir araya getirilmesiyle ilgili literatürdeki modelleme ile birlikte araştırma eksikliği göz önüne alındığında, farklı nanopartiküllerin anaerobik çürütücüye olası etkilerini biyokimyasal enerji üretimi ve atık yönetimi süreci olarak algılamak önemlidir [39].

Demir nanoparçacıkları, mikroorganizma için en fazla artan talebe sahip ve besin kaynağı olan nanopartiküllerden biri olarak bilinir. Demir metal,

Ag ve Cu'dan daha fazla reaktivite gücüne sahiptir [40].

Araştırmacılar, nanopartiküllerin de anaerobik çürüme sürecinde besin olarak etkileyici bir rol oynadığını gözlemlemişlerdir. Fe₃O₄, NiO, CuO, ZnO, vb. kesikli reaktörlerde metanojenik aktivitelerin kayda değer şekilde artmasını sağlamıştır.

Methanobacterium thermo-autotrophicum gibi çeşitli metanojenlerin; Methanosarcina barkeri; Meth-anocorpusculum parvum ve Metanococoides metilutens; Methanococcus vanielli ve Methanococcus, Fe, Ni, Co, Se ve molibden (Mo) besin olarak gerekli görmüştür [10].

Fe₃O₄ nanopartikülleri, atıksu arıtımında sıklıkla kullanılır. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının sulu

çözümlerden kadmiyum iyonu gidermek için birlikte çöktürülerek metal bağlanması için uygun fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir [41]. Fe₃O₄ nanoparçacıkları da boyaların hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlayabilir [42]. Bununla birlikte, Fe₃O₄ nanoparçacıkları mıknatıs tozundan daha pahalıdır. Manyetik bir malzeme olarak bilinen Fe₃O₄, manyetik alan üretebilir ve Fe⁺² ve Fe⁺³'e iyonize edilebilir. Harici bir manyetik alanın yardımıyla, katı-sıvı ayrılma probleminin aşılmasında daha başarılı olmuştur [41]. Dahası, atıksu arıtımına Fe₃O₄ eklenmesi, aktif çamurdaki demir bileşiklerini mıknatıslayabilir ve çamur çöktürme verimliliği, manyetik kuvvetlerin parçacıkları birbirleriyle birleştirmesiyle artar [43,44].

Fe⁺²'in aktif çamurun düşük konsantrasyonlarda (2 mg/L) mikrobik bağlanmasına faydalı olduğu, ancak bağlanma seviyesinin yüksek konsantrasyonlarda (metal ilavesi olmadan) kontrol seviyesine düştüğü bildirilmiştir [45,46].

Farklı araştırmacılar, anaerobik çürütmedeki üstün manyetik nanopartikül formunun Fe₃O₄ olduğunu bildirmişlerdir. Fe₃O₄'ün nanoparçacıkları, anaerobik çürütücülerdeki mikrobiyal aktiviteler için Fe₂O₃, NiO, CuO ve Ag'den daha temel besinler olarak gösterilir [47].

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Anaerobik çürütücü, atıksu çamurunu stabilize etmek ve yenilenebilir enerji üretmek için kullanılan işlemlerden biridir. Nanopartiküllere anaerobik çürütücülere eklenmesi son yıllarda metan üretimi ve proses stabilitesi için büyük ilgi görmektedir.

Nanopartiküllerin ayrıca anaerobik çürütücü hidrolizini hızlandırdığı, metan verimini artırdığı ve stabilize edilmiş çamur ürettiği belirlenmiştir. Fe₃O₄ nanopartiküller, mikroorganizma için en fazla büyüyen talep ve besin kaynağı olan nanopartiküllerden biri olarak bilinmektedir. Uygun şekilde kullanıldığında Fe₃O₄ nanopartikülleri, biyogaz verimini iyileştirmekle

kalmamakta, aynı zamanda anaerobik çürütücü işlemi sırasında metallerin mobilizasyonunu düzenlemekte ve kontrol etmektedir. Anaerobik çürütücüde hidrolik alıkonma süresi yüksek seviyelere ulaştığında, kararlı durumunun bozabileceğini söylenebilir. Yapılan bu çalışma sonucunda, Fe₃O₄ konsantrasyonu artması ile biyogaz artışı görülmüş ve Fe₃O₄ kullanılmayan kontrol düzeneklerindeki ortalama biyogaz hacmi 428,9 mL iken 0,3 g/L Fe₃O₄ ilavesinde ise ortalama olarak 572,8 mL biyogaz elde edilmiştir

Sonuç olarak, tüm araştırmalar ışığında, atık su arıtımı ve diğer alanlarda dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda manyetik demir oksidin kullanımına son zamanlarda daha fazla ilgi duyulduğu ve demir oksitin anaerobik çürütücüde biyogaz ve metan üretimini olumlu etkilediği sonucuna varılabilmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Liu, X., Xu, Q., Wang, D., Zhao, J., Wu, Y., Liu, Y., Ni, B. J., Wang, Q., Zeng, G., Li, X., And Yang, Q., 2018. Improved Methane Production from Waste Activated Sludge by Combining Free Ammonia with Heat Pretreatment: Performance, Mechanisms and Applications. *Bioresource Technology*, 268, 230–236.
2. Wang, D., Liu, X., Zeng, G., Zhao, J., Liu, Y., Wang, Q., Chen, F., Li, X., Yang, Q., 2018. Understanding the Impact of Cationic Polyacrylamide on Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge. *Water Research*, 130, 281–290.
3. Ünşar, E.K., Perendeci, N.A., 2016. Nanopartiküllerin Çevresel Akıbetleri ve Anaerobik Parçalanma Prosesine Etkileri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22(6), 503–512.
4. Skinner, S.J., Studer, L.J., Dixon, D.R., Hillis, P., Rees, C.A., Wall, R.C., Cavalida, R.G., Usher, S.P., Stickland, A.D., Scales, P.J., 2015. Quantification of Wastewater Sludge Dewatering. *Water Research*, 82, 2–13.
5. Suanon, F., Sun, Q., Mama, D., Li, J., Dimon, B., Yu, C.P., 2016. Effect of Nanoscale Zero-valent Iron and Magnetite (Fe₃O₄) on the Fate

- of Metals During Anaerobic Digestion of Sludge. *Water Research*, 88, 897–903.
6. Abdelsalam, E., Samer, M., Attia, Y.A., Abdel-Hade, M.A., Hassan, H.E., Badr, Y., 2016. Comparison of Nanoparticles Effects on Biogas and Methane Production from Anaerobic Digestion of Cattle Dung Slurry. *Renewable Energy*, 87, 592–598.
 7. Turan, N.B., Erkan, H.S., Engin, G.O., Bilgili, M.S., 2019. Nanoparticles in the Aquatic Environment: Usage, Properties, Transformation and Toxicity—A Review. *Process Safety and Environmental Protection*.
 8. Ruan, M., Zhang, X., Niu, C., Huang, B., Zhou, L., Zeng, G., Huang, D., 2015. A Feasible Strategy for Promoting Activated Sludge Hydrolysis by Using Ironporphyrin Modified Fe₃O₄ Nanoparticles as an Efficient Biomimic Catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 280, 248–255.
 9. Liu, Y., Zhang, Y., Quan, X., Li, Y., Zhao, Z., Meng, X., Chen, S., 2012. Optimization of Anaerobic Acidogenesis by Adding Fe₀ Powder to Enhance Anaerobic Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Journal*, 192, 179–185.
 10. Noonari, A.A., Mahar, R.B., Sahito, A.R., Brohi, K.M., 2019. Anaerobic Co-digestion of Canola Straw and Banana Plant Wastes with Buffalo Dung: Effect of Fe₃O₄ Nanoparticles on Methane Yield. *Renewable Energy*, 133, 1046–1054.
 11. Sezgin, Y., 2013. Çamur Azaltım Tekniklerindeki Yeni Gelişmeler Fotokatalitik Çamur Dezentegrasyonu, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ, 82.
 12. Feng, Y., Zhang, Y., Quan, X., Chen, S., 2014. Enhanced Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge Digestion by the Addition of Zero Valent Iron. *Water Research*, 52, 242–250.
 13. Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T., Oleskowicz-Popiel, P., 2009. The Future of Anaerobic Digestion and Biogas Utilization. *Bioresource Technology*, 100(22), 5478–5484.
 14. Wang, X., Yang, G., Feng, Y., Ren, G., Han, X., 2012. Optimizing Feeding Composition and Carbon-nitrogen Ratios for Improved Methane Yield During Anaerobic Co-digestion of Dairy, Chicken Manure and Wheat Straw. *Bioresource Technology*, 120, 78–83.
 15. Yin, D., Liu, W., Zhai, N., Yang, G., Wang, X., Feng, Y., Ren, G., 2014. Anaerobic Digestion of Pig and Dairy Manure Under Photo-dark Fermentation Condition. *Bioresource Technology*, 166, 373–380.
 16. Kelleher, B.P., Leahy, J.J., Henihan, A.M., O’dwyer, T.F., Sutton, D., Leahy, M.J., 2002. Advances in Poultry Litter Disposal Technology-A Review. *Bioresource Technology*, 83(1), 27–36.
 17. Roy, H.S., Satriyo, K.W., Praptiningsih, G.A., Salafudin, Agus, S.Y., Imam, W., Salundik, D., 2014. The Study of Optimization Hydrolysis Substrate Retention Time and Augmentation as an Effort to Increasing Biogas Productivity from *Jatropha Curcas* Linn. Capsule Husk at Two Stage Digestion, In *Energy Procedia*, 255–262.
 18. El-Mashad, H.M., Van Loon, W.K.P., Zeeman, G., Bot, G.P.A., Lettinga, G., 2003. Reuse Potential of Agricultural Wastes in Semi-arid Regions: Egypt as a Case Study. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2(1), 53–66.
 19. Ravuri, H.K., 2013. Role of Factors Influencing on Anaerobic Process for Production of Bio Hydrogen: Future Fuel. *International Journal of Advanced Chemistry*, 1(2).
 20. Yadvika, Santosh, Sreekrishnan, T.R., Kohli, S., Rana, V., 2004. Enhancement of Biogas Production from Solid Substrates Using Different Techniques-A Review. *Bioresource Technology*, 95(1), 1–10.
 21. Zhang, Z., Guo, L., Wang, Y., Zhao, Y., She, Z., Gao, M., Guo, Y., 2020. Application of Iron Oxide (Fe₃O₄) Nanoparticles During the Two-stage Anaerobic Digestion with Waste Sludge: Impact on the Biogas Production and the Substrate Metabolism. *Renewable Energy*, 146, 2724–2735.
 22. Gong, L., Yang, X., You, X., Wang, J., Zhou, J., Zhou, Y., Yang, J., 2019. Explore the Effect of Fe₃O₄ Nanoparticles (NPs) on Anaerobic Digestion of Sludge, *Environmental Technology*, 42(10), 1542–1551.

23. Abdelsalam, E., Samer, M., Attia, Y. A., Abdel-Hade, M.A., Hassan, H.E., Badr, Y., 2017. Influence of Zero Valent Iron Nanoparticles and Magnetic Iron Oxide Nanoparticles on Biogas and Methane Production from Anaerobic Digestion of Manure. *Energy*, 120, 842–853.
24. Ni, S-Q, Ni, J., Yang, N., Wang, J., 2013. Effect of Magnetic Nanoparticles on the Performance of Activated Sludge Treatment System. *Bioresour Technol.*, 143, 555-61.
25. Zhang, Y., Jing, Y., Quan, X., Liu, Y., Onu, P., 2011. A Built-in Zero Valent Iron Anaerobic Reactor to Enhance Treatment of Azo Dye Wastewater. *Water Science and Technology*, 63(4), 741–746.
26. Mu, H., Chen, Y., Xiao, N., 2011. Effects of Metal Oxide Nanoparticles (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ and ZnO) on Waste Activated Sludge Anaerobic Digestion. *Bioresour Technol.*, 102(22), 10305–10311.
27. Liu, Y., Zhang, Y., Ni, B.J., 2015. Zero Valent Iron Simultaneously Enhances Methane Production and Sulfate Reduction in Anaerobic Granular Sludge Reactors. *Water Research*, 75, 292–300.
28. Eduok, S., Ferguson, R., Jefferson, B., Villa, R., Coulon, F., 2017. Aged-engineered Nanoparticles Effect on Sludge Anaerobic Digestion Performance and Associated Microbial Communities. *Science of the Total Environment*, 609, 232–241.
29. Ma, F., Lu, X., Wang, S., Wang, H., Zhao, G., 2018. Improved Process Performance of the Acidification Phase in a Two-stage Anaerobic Digestion of Complex Organic Waste: Effects of an Iron Oxide-zeolite Additive. *Bioresour Technol.*, 262(April), 169–176.
30. Zhang, Y., Yang, Z., Xu, R., Xiang, Y., Jia, M., Hu, J., Zheng, Y., 2019. Enhanced Mesophilic Anaerobic Digestion of Waste Sludge with the Ironnanoparticles Addition and Kinetic Analysis. *Science of the Total Environment*, 683, 124–133.
31. Romero-Güiza, M., Zahedi, S., Monsalvo, V., Icaran, P., Pijuan, M., 2019. Nitrite and Free Nitrous Acid Sludge Pre-treatments to Enhance Methane Production in Continuous Anaerobic Digestion: Comparing Process Performance and Associated Costs. *Waste Management*, 95, 526–534.
32. Casals, E., Barrena, R., García, A., González, E., Delgado, L., Busquets-Fité, M., Font, X., Arbiol, J., Glatzel, P., Kvashnina, K., Sánchez, A., Puentes, V., 2014. Programmed Iron Oxide Nanoparticles Disintegration in Anaerobic Digesters Boosts Biogas Production. *Small*, 10(14), 2801–2808.
33. Goyal, P., Chakraborty, S., Misra, S.K., 2018. Multifunctional Fe₃O₄-ZnO Nanocomposites for Environmental Remediation Applications. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 10(March), 28–35.
34. Demirel, B., Scherer, P., 2011. Trace Element Requirements of Agricultural Biogas Digesters During Biological Conversion of Renewable Biomass to Methane. *Biomass and Bioenergy*, 35(3), 992–998.
35. Barrena, R., Casals, E., Colón, J., Font, X., Sánchez, A., Puentes, V., 2009. Evaluation of the Ecotoxicity of Model Nanoparticles. *Chemosphere*, 75(7), 850–857.
36. Ateş, N., 2020. Manyetik Nanopartiküllerin Anaerobik Çürütme Performansına Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, 89.
37. Demir, Ö., 2018. Synthesis of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles and its Applicationın Catalytic Degradation of Sulfamethoxazole in Water. *J.Chem.Soc.Pak.*, 40(01), 111–122.
38. APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Ed.; Apha: Washington, Dc, Usa, 2005. American Water Works Association/American Public Works Association/Water Environment Federation.
39. Ünşar, E.K., 2018. What Kind of Effects do Fe₂O₃ and Al₂O₃ Nanoparticles Have on Anaerobic Digestion, Inhibition or Enhancement?, 211, 726–735.
40. Zhang, Y., Jing, Y., Zhang, J., Sun, L., Quan, X., 2011. Performance of a ZVI-uasb Reactor for Azo Dye Wastewater Treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(2), 199–204.
41. Gupta, V.K., Nayak, A., 2012. Cadmium Removal and Recovery from Aqueous Solutions By Novel Adsorbents Prepared from

- Orange Peel and Fe_2O_3 Nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 180, 81–90
42. Ghaedi, M., Hajjati, S., Mahmudi, Z., Tyagi, I., Agarwal, S., Maity, A., Gupta, V.K., 2015. Modeling of Competitive Ultrasonic Assisted Removal of the Dyes-Methylene Blue and Safranin-O using Fe_3O_4 Nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 268, 28–37.
43. Hattori, S., Watanabe, M., Osono, H., Togii, H., Sasaki, K., 2001. Effects of an External Magnetic Field on the Flock Size and Sedimentation of Activated Sludge. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 17(9), 833–838.
44. Ozaki, H., Liu, Z., Terashima, Y., 1991. Utilization of Microorganisms Immobilized with Magnetic Particles for Sewage and Wastewater Treatment, in *Water Science and Technology*, 1125–1136.
45. Hao, W., Li, Y., Lv, J., Chen, L., Zhu, J., 2016. the Biological Effect of Metal Ions on the Granulation of Aerobic Granular Activated Sludge. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 44, 252–259.
46. Chen, Y., Ren, X., Gao, M., Zhao, Y., Guo, L., Shao, M., She, Z., 2018. The Influence of Fe_2^+ , Fe_3^+ and Magnet Powder (Fe_3O_4) on Aerobic Granulation and Their Mechanisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 164(August), 1–11.
47. Yang, Y., Zhang, C., Hu, Z., 2013. Impact of Metallic and Metal Oxide Nanoparticles on Wastewater Treatment and Anaerobic Digestion. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 15(1), 39–48.