

ATIKSU VE ARITMA ÇAMURLARININ BİYOLOJİK PARÇALANABİLİRLİĞİNİN GELİŞTİRİLMESİNDE ÖN ARITIMIN ÖNEMİ

Nevim GENÇ

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İZMİT, E posta: ngenç@kou.edu.tr

Alınış: 26 Mart 2007

Kabul Ediliş: 02 Kasım 2007

Özet: Geleneksel biyolojik arıtım sistemlerinde giderilemeyen veya bu sistemlerde zehir (toksik) veya engelleyici (inhibitor) etkisi yaratan organik kirleticilerin arıtımında ön arıtım birimi ve biyolojik arıtım biriminden oluşan birleşik sistemlerin kullanılması önerilmektedir. Ön arıtım kimyasal, fizikokimyasal, enzimatik ve ısı oksidasyonu temel alan prosesler olabilmektedir. Ön arıtım proseslerinde işletme giderlerinin yüksek olmasından dolayı kirleticilerin kısmi oksidasyonu hedeflenir, tam oksidasyon ise biyolojik arıtım biriminde gerçekleşir. Bu yazıda endüstriyel atıksu ve çamur arıtımında ön arıtım sistemlerinin biyolojik parçalanabilirliği geliştirmesi ve zehirliliği azaltmasındaki etkinliğini vurgulayan çalışmalara yer verilmiştir. Gerek biyolojik parçalanabilirliğin geliştirilmesinde gerekse zehirliliğin azaltılmasında ön arıtım proseslerinin etkili olduğu belirlenmiştir. Ancak bazı araştırmalar göstermiştir ki ön arıtımla oluşan ara ürünler veya prosesle kullanılan kimyasallar zehirliliği artırabilmektedir. Bundan dolayı ön arıtım basamağında biyolojik parçalanabilirlik testlerinin yanı sıra zehirliliği belirleyen testlerinin de yapılması önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Enzimatik ön arıtım, fizikokimyasal ön arıtım, kimyasal ön arıtım, birleşik arıtım sistemleri, ısı ön arıtım

Importance of Pretreatment in Enhancement of Biological Degradability of Wastewaters and Sludge

Abstract: The use of the combine systems consist of pre treatment unit and biological treatment unit is proposed at the treatment of organic pollutants which are can not be removed in conventional biological treatment plants or be created toxic/inhibitor effect to this systems. Pre treatment is the processes based on chemical, physicochemical, enzymatic and thermal oxidation. In pre treatment process, a partial oxidation of pollutants is aimed due to be high operating cost; the complete oxidation is realized in the biological treatment unit. In this paper, studys which focused on the biodegradability improvement and the toxicity reduce of pre treatment in the industrial wastewater treatment and the sludge treatment was given. It was defined that pre treatment processes were efficiency in both the biodegradability improvement and the toxicity reduce. But some researchers were shown that the intermediates originated by mean of pre treatment or the chemical matters used in process may be increased toxicity. On account of this, to perform the toxicity tests by the side of the biodegradability tests is important in pre treatment step.

Key words: Enzymatic pre treatment, chemical pre treatment, combined treatment systems, physicochemical pre treatment, thermal pre treatment

1-Giriş

Biyolojik sistemlere zehir (toksik)/engelleyici (inhibitör) etki gösteren ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli madde içeren organik kökenli endüstriyel atıksular geleneksel biyolojik arıtım ünitelerinde tatmin edici bir verimle arıtılamazlar. Bu durum organik maddenin molekül yapısından kaynaklanmaktadır. Molekülün boyutu ve şekli ve yapısındaki fonksiyonel gruptan dolayı biyolojik etki engellenebilir. Bu atıksuların pek çok fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal arıtım süreçleri ile arıtımı mümkündür. Ancak organik nitelikteki atıksular için ekolojik ve ekonomik açıdan kabul edilebilir arıtım prosesi biyolojik arıttır. Biyolojik arıtım birimlerinde parçalanabilirliği düşük, zehir/engelleyici etki gösteren atıksuların arıtılabilmesi için birleşik arıtım sistemleri önerilmektedir. Bu sistemlerde atıksular ön arıtım biriminden geçirildikten sonra biyolojik arıtım birimine verilmektedir. Ön arıtım biriminin amacı kirleticide fizikokimyasal veya biyokimyasal değişimler yaratarak atıksuyun zehirlilik/engelleyici etkisini azaltmak ve biyolojik parçalanabilirliğini artırmaktır.

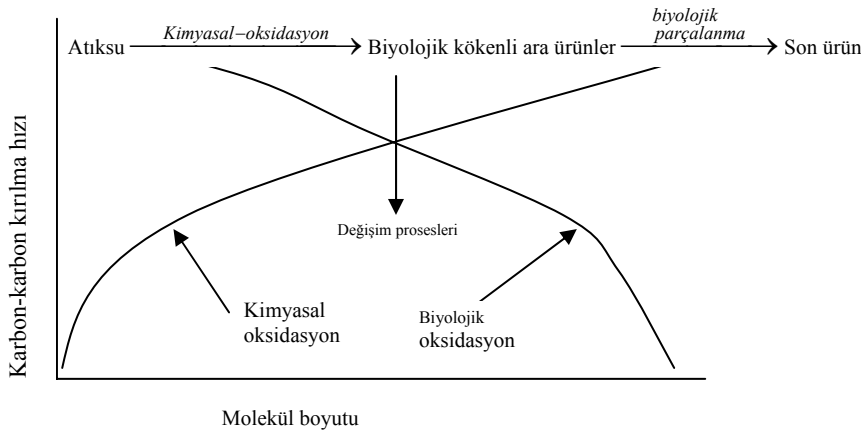
Birleşik sistemlerde, organik kirleticilerin kimyasal, fizikokimyasal, enzimatik ve ısı ön arıtım işlemleri ile biyolojik arıtım üniteleri için nitelik açısından uygun hale getirilir. Bu yazıda, atıksu ve arıtma çamurlarına uygulanan ön arıtım işlemlerinin biyolojik parçalanabilirliğini geliştirilmesindeki ve zehirlilik değişimindeki etkinliği ele alınmıştır.

2-Ön Arıtım ve Biyolojik Arıttımdan Oluşan Birleşik Sistemler

2.1-Kimyasal Oksidasyona Dayalı Ön Arıtım Birimi ve Biyolojik Arıtım Biriminden Oluşan Birleşik Sistemler

Kimyasal oksidasyon metotları ile mineralizasyonu tamamlamak son derece pahalı olabilir. Bunun için potansiyel olarak etkili bir alternatif olarak birleşik sistemler önerilmektedir. Bu sistem biyolojik parçalanmaya dirençli organik maddelerin, biyolojik olarak çok kolaylıkla parçalanabilen ara ürünlere dönüşümünü sağlayan kimyasal oksidasyon ön arıtım adımı ve ardından bu ara ürünlerin biyolojik oksidasyonla biyogaz, biokütle ve suya dönüşümünün sağlayan ikinci adımdan oluşmaktadır. Kimyasal ön arıtım ozon ile oksidasyon, foto/fotokatalitik oksidasyon (UV), hidrojen peroksit oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon ve ıslak oksidasyonu (WO) içerir. Biyolojik oksidasyon ise aerobik ve anaerobik, saf ve karışık, ortama alıştırmış veya alıştırmamış kültürü içerir. Genellikle ön arıtım proseslerinde hedef bileşiğin sulu faz oksidasyonunda hidroksil radikallerinin oksidasyon mekanizması etkindir (Mantzavinos ve Ark., 1999).

Uygulanacak ileri oksidasyon prosesinin tipi ve arıtılacak atıksuyun özelliğine göre, kimyasal oksidasyona dayalı ön arıtım basamağı tüm kirleticilerin tam mineralizasyonu veya atıksudaki belli kirleticilerin kısmi oksidasyonunu sağlayabilir. Ön arıtım basamağında, kimyasal olarak okside olmuş ara ürünler tam oksidasyona karşı dirençli oldukları için tam mineralizasyonu oldukça pahalıdır. Ara ürünlerin karbondioksit ve suya tam oksidasyonu için daha ileri oksidatif şartlar gerektirir, çünkü kimyasal C-C bağlarının bölünme hızı molekül boyutu azalması ile azalır. Bu yüzden ön arıtım basamağında kısmi oksidasyon ile biyolojik olarak parçalanabilen ara ürünlere dönüşüm sağlandıktan sonra tam oksidasyonun biyolojik oksidasyon biriminde sağlanması önerilmektedir. Bu yolla hücre duvarından geçemeyen büyük moleküller, hücreye girebilen ara ürünlere dönüşümü sağlanır. Biyolojik oksidasyonun hızı genellikle molekül boyutu azalması ile artar. Bu durum Şekil 1'de gösterilmiştir (Mantzavinos ve Psillakis, 2004).



Şekil 1: Molekül Boyutuna göre C-C bağının kırılma hızının değişimi (Mantzavinos ve Psillakis, 2004)

Kimyasal ön arıtım adımı biyolojik parçalanabilirliği geliştirirken, kimyasal yapısı değişime uğrayan organik madde, ilk yapısından daha zehirli bir nitelik kazanabilir (Lu ve Chen, 1997; Para ve Ark., 2000). Ön arıtım adımında, oluşacak yan ürünlerin yaratabileceği zehir etkisi yanında oksidasyonu katalizlemek amacı ile prosese ilave edilen kimyasal maddelerin de zehir etkisi göz önünde bulundurulmalıdır. Özellikle ıslak oksidasyon ve fotooksidasyon proseslerinde bu durum önem kazanır. Kağıt endüstrisi atıksuyunun ıslak oksidasyonunda bu duruma dikkat çekilmiştir (Verenich ve Ark., 2000). Homojen katalizör olarak kullanılan bakırın (Cu^{2+}) biyolojik parçalanmayı azalttığı belirlenmiştir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda görülen bu etki Cu^{2+} 'nın biyolojik arıttımdan önce giderilmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Kimyasal oksidasyonda çok yaygın olarak kullanılan ve biyolojik sistemleri olumsuz yönde etkileyen bir madde de hidrojen peroksit (H_2O_2)'dir (Ledakowicz, 2004). Kullanılan oksitleyici maddelerin/kimyasalların kalıntıları ardından gelecek biyolojik arıtımı engellemesi bir dezavantajdır. Çok kuvvetli oksitleyici madde olan ozonun (O_3) kullanımı bu bakımdan avantajlıdır. Arıtım sonunda kalıntısı kalmaz ve tuz derişiminde artış gözlenmez. Atığa uygun ön arıtım tipinin ve optimum işletme şartlarının uygulanması ile zehirlilik azaltılabilmektedir (Kajitvichyanukul ve Ark., 2006; Kajitvichyanukul ve Suntronvipart, 2006; Chakchouk ve Ark., 1994). Zehirliliğin bu değişimi dikkate alındığında ön arıtım prosesinin değerlendirilmesinde biyolojik parçalanabilirlik testlerinin yanında zehirlilik testlerinin de yapılması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

Hedef kirleticiye uygun ön arıtım tipi ve işletme şartları, birleşik sistemlerde biyolojik parçalanabilirlik verimliliği üzerinde son derece önemli etkiye sahiptir (Verenich ve Kalas, 2002; Bandara ve Ark., 1997; Pulgarin ve Ark., 1999; El-Mamouni ve Ark., 2002). Verimliliğin artırılmasında farklı ön arıtım tekniklerinin birlikte kullanımı da düşünülebilir. Bu kullanımdaki amaç ön arıtım teknikleri arasında sinerji yaratmaktır (Beltran ve Ark., 1999). Uygulanan modelin düzeni/sıralaması da önemli bir faktördür. Bunun için çeşitli sistemler önerilmektedir. Örneğin,

kimyasal olarak ön oksidasyona uğramış atıksu filtrasyon biriminden geçirildikten sonra biyolojik arıtıma alınabilmektedir. Filtrasyon birimi kısmi oksidasyona uğramış atıksudaki büyük molekülleri (ki bunların biyolojik parçalanabilirliği azdır) tutarak kimyasal ön arıtım birimine geri döndürmekte, biyolojik parçalanabilirliği yüksek olan küçük molekülleri ise geçirerek biyolojik arıtım birimine göndermektedir. Yüksek oranda biyolojik parçalanabilen madde içeren atıksular için uygun olan birleşik arıtım modeli ise, biyolojik arıtım uygulandıktan sonra kimyasal arıtımın uygulanmasıdır. Bu model (Biyolojik arıtım \Rightarrow kimyasal arıtım \Rightarrow biyolojik arıtım) veya (Biyolojik arıtım \Rightarrow kimyasal arıtım) düzeninde uygulanabilmektedir.

Son yıllarda atıksu arıtımı için elektrokimyasal teknolojinin kullanımı artmıştır. Bu teknoloji tek başına veya farklı oksidasyon yöntemleri ile birleşerek ön arıtım basamağı olarak da kullanılabilir. Elektrokimyasal ön arıtım, biyolojik parçalanmaya dirençli organik maddelerle birlikte zehirli etkiye sahip ağır metallerin birlikte arıtımı için de uygundur. Metal giderimine ilaveten poliklorlanmış bifeniller, petrol hidrokarbonları, klorlu çözücüler ve metil tetra eter gibi organik kirleticilere de elektro-Fenton oksidasyonu uygulanabilmektedir (Mantzavinos ve Ark., 2004).

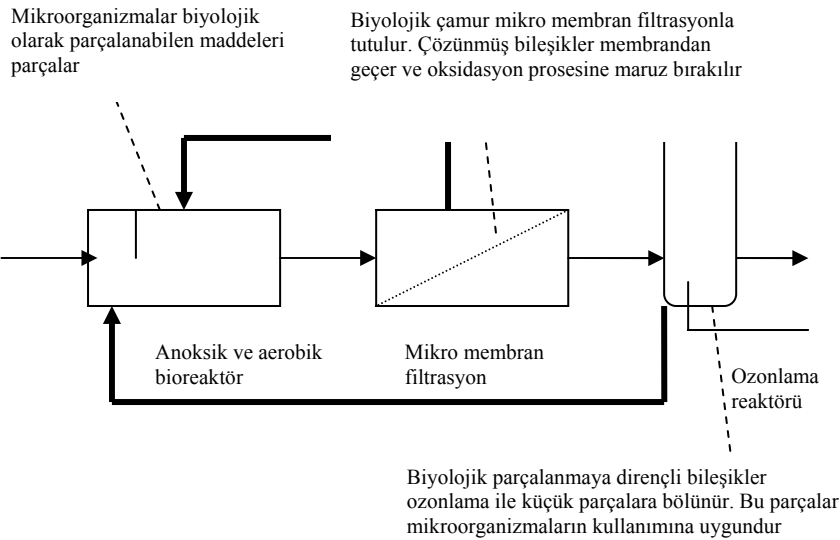
Birleşik sistemlerde kimyasal oksidasyona dayalı ön arıtım işlemleri biyolojik parçalanabilirliğin geliştirilmesinde verimli kullanılabilen bir alternatif olduğu pek çok çalışmada ifade edilmiştir.

2.1.1-Atıksu Arıtımındaki Uygulamaları

Literatürde kimyasal oksidasyona dayalı ön arıtım basamağının biyolojik parçalanabilirliği ne derece geliştirebildiğini incelemeye odaklanmış pek çok çalışma mevcuttur (Kaçar ve Ark., 2003; Mohanty ve Ark., 2005; Liakou ve Ark., 2003; Chamarro ve Ark., 2001; Heredia ve Ark., 2005; Bertanza ve Ark., 2001; Lapertot ve Ark., 2007; Lin ve Ho, 1997). Burada bazı çalışmalar aktarılmıştır.

Hellenbrand ve Ark., (1997) tarafından (Kimyasal arıtım \Rightarrow Biyolojik arıtım) model sistemi uygulanarak biyolojik parçalanabilirliğin geliştirilmesinde WO prosesinin etkinliği incelenmiştir. Uygulanan modelde WO prosesinde oluşan kısmi oksidasyon ürünleri nanofiltrasyonla ayrılarak büyük moleküllerin daha ileri oksidasyona maruz kalabilmeleri için tekrar WO reaktörüne geri döndürülmesi sağlanmıştır. Filtrasyon sonucu oluşan küçük moleküllerin yer aldığı temiz akım (permenant akım) ise biyolojik olarak kolaylıkla parçalanabilen organik madde içeriğine sahip olduğu için biyolojik arıtım biriminde arıtılmıştır.

Diğer bir model sistem (Biyolojik arıtım \Rightarrow Kimyasal arıtım) kağıt endüstrisi atıksuyunda uygulanmıştır. Kağıt endüstrisinde ana bileşik olarak bulunan biyolojik arıtım için dirençli madde olan lignin sulfonik asitin ozon ile yapılan ileri oksidasyonun biyolojik arıtıma olan etkisi incelenmiştir. Çalışmada biyolojik olarak arıtılmamış ham atıksuya ozon uygulamasının etkili olmadığı saptanmıştır. Bu yüzden biyolojik çamur sistemlerinde biyolojik olarak parçalanabilen maddeler giderilmiş ve ardından mikromembran filtrasyon sistemi ile çamurun ayrılması sağlanmıştır. Filtrasyon sonucu oluşan sıvı akıma ozon uygulanarak biyolojik parçalanmaya dirençli bileşikler parçalanmıştır. Oksidasyon ürünleri ise biyolojik çamur sistemine gönderilmektedir (Şekil 2)(Gorenflo ve Ark., 1998).



Şekil 2: Biyolojik arıtım, membran filtrasyon ve kimyasal oksidasyon arıtım birimlerinden oluşan birleşik arıtım sistemi (Gorenflo ve Ark., 1998)

Khoufi ve Ark., (2006) tarafından yapılan çalışmada, zeytinyağı atıksularının fenol bileşiklerinden kaynaklanan zehirliliğin giderilmesinde ve organik yükün azaltılmasında elektro-Fenton metodu ön arıtım basamağı olarak kullanılmıştır. Bu metot elektrokimyasal proses ile Fenton oksidasyonunun bir bileşkesidir. Bu metot, biyolojik

parçalanmaya dirençli veya zehirli atıksuların parçalanması için ileri oksidasyon prosesinde H_2O_2 'nin oksitleyici madde olarak kullanılabilirliğini temel alır. Denklem 1 de gösterildiği gibi demir (Fe^{2+}) iyonu H_2O_2 ile reaksiyona girdiği zaman kuvvetli oksitleyici olarak hidroksil radikali (OH^\cdot) oluşacaktır.



Bu proses süresince atıksudaki polifenoller gibi biyolojik olarak parçalanmayan organikler ve zehirli kirleticiler, kompleks koagülantların (ki bunlar maddenin flokülasyonunun gelişmesine yardımcı olur) ve hidroksil radikalleri gibi oksidantların üretimi ile doğrudan veya dolaylı anodik oksidasyonla parçalanır. Çalışma sonuçları anaerobik arıtmadan önce uygulanan elektro-Fenton prosesinin, toplam polifenolik bileşiklerin %65,8'ni giderdiğini göstermiştir. Zehirlilik ise %100'den %66,9'a azalmıştır. Bu iki parametredeki olumlu değişimler anaerobik arıtım performansının artmasına sebep olmuştur. Anaerobik arıtmadan sonra uygulanan elektro-koagülasyon ile atıksuyun tarımsal kullanıma uygun hale gelmesi için tam bir zehirlilik giderimi ve renk giderimi sağlanır.

2.1.2-Arıtma Çamuru Arıtımındaki Uygulamaları

Çamur arıtımında çok yaygın olarak uygulanan çürütme prosesi öncesinde çamura ön işlemlerin uygulanması ile çözünürlüğe arttığı için proste parçalanma verimliliği pozitif yönde etkilenir. Arıtma çamurunun anaerobik çürütülmesinden önce ozon ile ön arıtımı incelendiğinde çözünür kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)'nin 1.8 ± 0.3 mg/L'den 3.0 ± 0.6 mg/L'ye arttığı, ancak gaz üretiminde çok belirgin bir artış olmadığı belirlenmiştir (20.2 ± 2.8 L/gün'den 23.4 ± 0.4 L/gün'e artmıştır) (Carballa ve Ark., 2007). Genç ve Ark., (2002) tarafından yapılan çalışmada arıtma çamuruna aerobik çürütme öncesinde ön işlem olarak WO prosesinin uygulanması incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ön arıtım basamağı ile partiküler organik maddenin çözünür hale geçerek çürütme prosesini hızlandırdığını göstermiştir.

2.2-Fizikokimyasal Ön Arıtım Birimi ve Biyolojik Arıtım Biriminden Oluşan Birleşik Sistemler

Biyolojik parçalanmaya dirençli organik maddeler, fizikokimyasal ön arıtım adımıyla çeşitli mekanizmalar yardımı ile değişime uğratarak parçalanabilirliği geliştirilebilmektedir. Ultrases (US) bu amaç için su, atıksu ve çamur arıtımında kullanım potansiyeli olan önemli bir araçtır. US arıtımı ön ve son oksidasyon adımı olarak biyolojik arıtım sistemleri ile birlikte çalışabilmektedir (Gonze ve Ark., 2003). Sonokimyasal oksidasyonda, US kullanılarak çok küçük kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve patlaması sureti ile kaviteasyon meydana getirilir. Oluşan küçük kabarcıklar küçük bir reaktör olarak da düşünülebilir. Kaviteasyon olayı sonucu oluşan OH^\cdot ve H_2O_2 gibi oksitleyici türlerin yardımı ile ve oluşan sıcaklık ve basıncın etkisi ile meydana gelen fiziksel ve kimyasal faktörlerin birlikte etkili olması ile kirleticiler kısmen veya tamamen oksitlenmesi mümkün olur. Sonokimyasal dönüşümü yaratan asıl olay akustik kaviteasyondur. Burada reaktivitenin birkaç şekli ileri sürülmektedir (Gonze ve Ark., 1999). Bunlar

- Pirolitik parçalanma
- Hidroksil radikal oksidasyonu
- Plasma kimyası
- Süperkritik su oksidasyonu

US parçalanma işlemine katkı sağlayan en önemli mekanizmanın, OH^\cdot 'nin oksitleyici etkisinin yanında hidro-mekanik kesme kuvveti olduğu ifade edilir. OH^\cdot 'nin oksitleyici etkisini maskeleyerek için sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) ilavesi ile yapılan çalışmada hidro-mekanik kesme kuvvetinin asıl mekanizma olduğu ve US'nin yoğunluğu ve şiddetinin miktarı ile OH^\cdot 'nin oksitleyici etkisinin arttığı belirlenmiştir (Wang ve Ark., 2005). Tiehman ve Ark., (1997) tarafından yapılan çalışmada da çamurun parçalanma mekanizmasının US kaviteasyonu ile yaratılan hidro-mekanik kesme kuvvetinin olduğu ifade edilir.

2.2.1-Atıksu Arıtımındaki Uygulamaları

US uygulanan proseslerde bir dizi kimyasal reaksiyonlar söz konusudur. Kimyasal oksidasyon ön arıtım adımıyla ifade edilen, ham atığın daha zehirli bir nitelik kazanması, US ile yapılan ön arıtımda da söz konusudur. US sonucu oluşan H_2O_2 engelleyici etki yaratabilmektedir. H_2O_2 oluşumunda birkaç mekanizma mevcuttur. Ana mekanizma OH^\cdot yardımı ile yeniden oluşumu (denklem 3) ve küçük bir oranda da hidrojen ile hidroperoksil radikalden oluşumudur (denklem 5).



Gonze ve Ark., (1999) tarafından yapılan çalışmada biyolojik olarak parçalanamayan sodyum pentaklorofenat'ın (NaPCP) US arıtımı sonucu zehirlilik ve biyolojik parçalanabilirliğindeki değişim incelenmiştir. NaPCP'nin sonikasyonu sonucu oluşan ürünlerin ve NaPCP içermeyen referans çözeltinin zehirliliği karşılaştırıldığında, zehirliliğin NaPCP'nin sonolizinden değil, H_2O_2 'den kaynaklandığı belirlenmiştir. US işlem sonucu oluşan H_2O_2 'nin

engelleyici etki yarattığı ancak bu etkiye rağmen US işleminden sonra biyolojik arıtımın kullanılabilmesi ve birleşik sistemler için uygun olabileceği ifade edilmiştir.

2.2.2-Arıtma Çamuru Arıtımındaki Uygulamaları

Arıtma çamurunun çürütme prosesine beslenmeden önce US uygulanması üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar biyolojik katı üzerine sonikasyon enerjisinin yoğunluğunun ve frekansının etkisini incelemek üzerine yoğunlaşmıştır. Çalışmalar düşük frekansın mekanik ve fiziksel olayın gelişmesine yardımcı olduğunu göstermiştir. Yüksek frekansın ise sonokimyasal etkiyi yoğunlaştırdığı belirlenmiştir. 20-40 kHz'in güçlü bir mekanik gücü yaratmak için optimum frekans olduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Kimyasalların parçalanmasında, yüksek frekansa sahip ses, düşük frekansa sahip ses'ten daha avantajlıdır (Xu ve Ark., 2006).

Diğer taraftan uygulanan enerji yoğunluğu önemlidir. Yüksek enerji yoğunluğu partikül maddenin parçalanmasını artırır, ki bu durum eriyen madde oranında artış ve partikül boyutunda azalma ile kendini gösterir. Bu özellikler, anaerobik çürütme prosesi üzerine pozitif etkiye neden olur, özellikle atık aktif çamur stabilizasyonu için, çünkü bu proseste çamurun hidrolizi hız sınırlayıcı adım olarak tanımlanır. Benabdallah El-Hadj ve Ark., (2007) tarafından yapılan çalışmada anaerobik çürütme öncesinde çamurun US ön arıtımının etkisi incelenmiş. Ön arıtılmış çamurun kullanımı KOİ giderimi ve biogaz üretim verimliliğini önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. US arıtım işleminde düşük spesifik enerjide, üretilen toplam metan termofilik ve mezofilik şartlar altında %12,5-17,5 ve %11-19,7 arasında arttığı belirlenmiştir. US arıtımda 11000kJ/kg toplam katı optimum spesifik enerji olarak belirlenmiştir. Bu değer 15000kJ/kg toplam katı'ya değişimi biogaz üretimindeki artış %1,6 (termofilik) ve %2,5 (mezofilik) olmuştur.

US, düşük yoğunlukta çamura uygulandığı zaman küçük partiküllerin birleşmesi engellenir ve çamurdaki kapiler su açığa çıkar. US yüksek yoğunlukta olduğu zaman, hücre dışı polimerik maddeler parçalanır. US bağlı suyu azaltır, 400W/m² yoğunluğunda US uygulandığı zaman, çamurun bağlı suyu 16,7 g/g dan 2,0 g/g (kuru madde cinsinden)'ye azalır. Bunun sonucu olarak da susuzlaştırma işlemi gelişir. Genel olarak, biyolojik çamurların parçalanması güçtür, iyi çürütme şartlarında çamurun %30-45'i parçalanabilir. Ön arıtım uygulanarak bu oran artırılabilir. Yin ve Ark., (2006) tarafından yapılan çalışmada, aktif çamurun 29 günde elde edilen parçalanma oranına US ön işlemi uygulanarak 18 günde ulaşılmıştır. Bilindiği üzere çamur şartlandırılmasında polielektrolit kullanımı çok yaygındır. Chu ve Ark., (2002) tarafından yapılan çalışmada polielektrolit kullanımının US ile yapılan ön arıtımda biyolojik parçalanabilirliği ne yönde etkilediği incelenmiştir. Çalışmada uzun süreli testlerde polielektrolitin varlığı anaerobik parçalanmayı geciktirmesine karşın US ön arıtımının metan üretimini önemli ölçüde artırdığı saptanmıştır.

US, arıtma çamurlarının arıtımında çok yaygın kullanılmaktadır. US uygulaması ile partiküllerin oluşturduğu floklar kırıldığı için, atıksuların ultraviyole dezenfeksiyonunda verimliliğin düşmesine neden olan süspanse katıların gideriminde de kullanılmaktadır. Düşük US dozunda bakteri flokları mekanik kesme etkisi ile bozulabilir. US dozu artırıldığında US kaviteasyonu, hücre duvarlarını parçalayabilir. US'nin bu etkisi mikroorganizmalar için öldürücüdür. Bu nedenle ultraviyole dezenfeksiyon işleminden önce kullanımı, dezenfeksiyon verimini artıracaktır (Blume ve Neis, 2004).

2.3-Enzimatik Ön Arıtım Birimi ve Biyolojik Arıtım Biriminden Oluşan Birleşik Sistemler

Atıksuyun ön arıtımında uygulanan diğer bir yöntem enzimatik ön arıttır. Biyolojik parçalanmaya karşı dirençli kirleticilere karşı enzim kullanımının, geleneksel arıtma göre pek çok üstünlüğü vardır. Arıtım sürecinde kirleticilerin hidroliz basamağı, parçalanmayı sınırlayan en önemli basamaktır. Enzimler, substratın fonksiyonu olarak organik maddelerin parçalanmasını katalizler. Uzun zincirli proteinlerin, karbonhidratların veya lipidlerin üzerine etki yaparak parçalar. Enzimatik ön arıtım işlemi ile başlangıçtaki ham bileşikten farklı özelliklere sahip, daha kolay asimile edilebilen hidroliz ürünlerinin oluşumu sağlanır.

2.3.1-Atıksu Arıtımındaki Uygulamaları

Atıksu arıtımında enzimatik ön arıtımın uygulandığı önemli bir alan yağ ve gres giderimidir. Yüksek yağ içerikli endüstriyel atıksular anaerobik arıtım ünitelerinde birtakım problemlere yol açar. Çamurun flotasyon problemi, üretilen ara bileşiklerin (uzun zincirli yağ asitleri gibi) zehir/engelleyici etkilere sahip olması bu problemlerden bazılarıdır. Bu sınırlamaları önlemek için lipidlerin giderimi önerilmektedir. Bunun için geliştirilen uygun yöntem, anaerobik mikroorganizmalar için lipidlerin çözünür hale getirilerek mikroorganizmalar tarafından tüketilebilirliğini artırmaktır. Enzimler ve bio-katalistlerden olan lipaz, yağ ve gresin hidrolizini katalizleyerek serbest uzun zincirli yağ asitlerine ve gliserole dönüştürür. Bu hidroliz reaksiyonları için yağ ve sulu ortama ihtiyaç vardır. Serbest lipaz genellikle çözünür haldedir ve kararlı değildir, bu yüzden çözeltilerde sadece bir kez kullanılabilir. Farklı çevresel şartlardan (iyonik güç, pH, engelleyicilerin varlığı) dolayı etkinliğini yitirirler. Ayrıca atıksu arıtımında kullanımı da pahalıdır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için, lipazın uygun bir ortam üzerine tutuklanması düşünülmüştür. Tutuklanmış lipaz kullanımı, kontrol edilmiş reaksiyonlar ve ısıl yönden kararlılığı gibi pek çok avantaja sahiptir. Jeganathan ve Ark., (2006) tarafından yağ ve gres içeren besin endüstrisi atıksuyunun enzimatik hidrolizi içeren ön arıtımı ve anaerobik parçalanması üzerine etkisi incelenmiştir. Tutuklanmış lipaz ile ön arıtılmış atıksuyun KOİ ve yağ ve gres giderimi sırası ile %49 dan %65'e ve %45 den %64'e yükselmiştir. Ön arıtılmış atıksuyun maksimum büyüme hızı (0,17 1/gün), ham atıksudan (0,05 1/gün) 3,4 kat yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlardan enzimatik ön

arıtımın organik madde giderimini pozitif yönde geliştirdiği söylenebilir. Benzer bir çalışma Mendes ve Ark., (2006) tarafından, lipid içeriği bakımından zengin süt endüstrisi atıksuyu için yapılmıştır. Anaerobik çürütme prosesinde biogaz üretimi ve KOİ giderimi için hız sınırlayıcı adım olarak düşünülen lipidlerin hidrolizi, domuz pankreasından hazırlanan düşük maliyetli lipaz ile yapılabileceği ifade edilmiştir. Biogaz üretimi 209±47 mL'den ön artımla 354±34 mL - 445±29 mL aralığına yükselmiştir. 24 saat enzimatik hidroliz adımı ile KOİ giderimi de %40'dan %80,9'a artırdığı saptanmıştır.

Enzimlerin arıtım uygulamalarında biyolojik parçalanabilirliğin geliştirilmesinde etkili olduğu kadar renk gideriminde de rolleri büyüktür. Özellikle tekstil atıksularında renk gideriminde enzimlerden büyük ölçüde faydalanılmaktadır (Peralta-Zamora ve Ark., 2003). Bunun yanında fermentasyon endüstrisi atıksularında bulunan ve biyolojik mekanizmalar ile giderimi oldukça güç olan melanoidlerden kaynaklanan rengin gideriminde de enzimatik ön arıtım uygulaması mevcuttur (Miyata ve Ark., 2000).

2.4-Hibrit Ön arıtım Birimi ve Biyolojik Arıtım Biriminden Oluşan Birleşik Sistemler

Biyolojik arıtım öncesinde ileri oksidasyon tekniklerinin birlikte kullanımı, tekniklerin tek olarak kullanımlarına kıyaslandığı zaman iyi sonuçlar verir. Tekniklerin tek olarak kullanımlarında karşılaşılan dezavantajları diğer tekniklerin bazı özellikleri ile giderilebilir. US/H₂O₂, US/Ozon, Sonofotokatalitik oksidasyon, Sonokimyasal arıtım+WO, US+Fotooksidasyon hibrit ön arıtım işlemlerinin kullanımı önerilebilir (Gogate ve Pandit, 2004). Bunun yanında ön arıtım adımı olarak fizikokimyasal teknikler ile enzimatik tekniklerin bileşkesi de düşünülebilir

2.4.1-US+H₂O₂ , US+Ozon, US+UV+ Fe²⁺ Hibrit Ön Arıtım Birimleri: US prosesinde kirlenmiş parçalanmasında etkin olan önemli sürücü mekanizma, serbest radikallerin üretimi ve etkimesidir. H₂O₂ veya ozon kullanımı ile artan serbest radikal oluşumu, parçalanma hızını artıracaktır. H₂O₂ bir taraftan serbest radikal kaynağı olarak kullanılırken diğer taraftan denklem 6'ya göre üretilen serbest radikalleri tuzaklayıcı olarak da etkindir.



US+ozon kombinasyonunda serbest radikalin oluşumu iki adımda gerçekleşen bir prostestir.



US arıtımında ozon ve H₂O₂ yanında demir iyonlarının kullanımı da verimliliği artıracaktır. Torres ve Ark., (2007) tarafından yapılan çalışmada Bifenol A mikrokirlenmesinin US ile yapılan arıtımında mineralizasyon sağlanamadığı, ancak UV ve Fe²⁺ ile kombine edilmesi durumunda sağlanabildiği belirlenmiştir. Mineralizasyon için US'nin tek başına yeterli olamaması, oluşan ara ürünlerin US etkisine karşı dirençli olmasından dolayı olabileceği şeklinde açıklanmıştır.

2.4.2-Sonofotokatalitik Oksidasyon Hibrit Ön Arıtım Birimi: Fotokatalitik oksidasyon verimliliği iki faktörle ciddi biçimde engellenmektedir. Bunlar katı katalizörün kirlenmesi ve kütle transferi sınırlamalarıdır. Fotokatalitik oksidasyon tekniği US arıtım tekniği ile birleştirilerek kullanılması durumunda sadece OH[·] 'nin üretim hızı artmaz (kavitasyon olayından dolayı çok yüksek basınç ve sıcaklık şartlarının oluşumu ve enerji dağılımı artırmasından dolayı) ayrıca US işlemi ile yaratılan akustik akım ve şiddetli çalkantı, kütle transferi sınırlamalarını giderecektir. Bunun yanında bu çalkantı, kirlenmiş adsorpsiyonu ile UV için aktif bölgesi bloke olan katalizörün temizlenmesine de yardım eder, ki bu durum fotokatalitik oksidasyon prosesinin verimliliğini artırır. İki tekniğin birlikte kullanımı ile yaratılan sinerji, arıtımda katalizör yüzeyinin temizlenmesinden yaratılan kavitasyon etkine kadar değişen pek çok yönde arıtıma katkı sağlar.

2.4.3-US+WO (SONIWO) Hibrit Ön Arıtım Birimi: Bazı kompleks maddelerin düşük oksidasyon hızı, WO en önemli sınırlamasıdır. Yüksek sıcaklık ve basınç ihtiyacı, arıtım ünitelerinin yatırım ve işletme maliyetini artırır. Bundan dolayı US, WO arıtımından önce ön arıtım adımı olarak kullanılabilir. Böylece daha ılımlı WO şartları kompleks bileşiklerin parçalanması için yeterli olacaktır. US'nin tek başına kullanılması ile tam mineralizasyon sağlanamaz. SONIWO hibrit prosesinde US büyük kompleks molekülleri küçük moleküllere dönüştürmede kullanılmış, WO ile bu küçük moleküller parçalanmıştır

2.4.4-US+Enzimatik Ön arıtım Biriminden Oluşan Hibrit Ön Arıtım Birimleri: US arıtımı ile tam oksidasyonu sağlamak gerekli zaman ve harcanan güç bakımından ekonomik değildir. Bu yüzden diğer parçalamaya metotları ile birlikte kullanılabilir. Sangave ve Pandit, (2006^a) tarafından yapılan çalışmada melasdan etanol üretimi sonucu oluşan atıksuyun ultrases (US), enzimatik (E) (selülaz enzimi yardımı ile) ve (US+E) ön arıtımın ardından biyolojik arıtımı incelenmiştir. Bilindiği üzere yüksek organik içerik, renk ve biyolojik parçalanabilirliği düşük olan bu atıksuların arıtımı için kullanılan çok sayıda biyolojik yaklaşım vardır (Pant ve Adholeya, 2006). Atıksuyun KOİ'sindeki değişim dikkate alındığında her bir ön arıtım işleminin mineralizasyonda etkili olmadığı saptanmıştır. Ön arıtım uygulanmamış atıksuda %34,9 KOİ giderimi elde edilmiştir. Ancak ön arıtım uygulanmış atıksu biyolojik arıtımda etkili bir biçimde arıtıldığı belirlenmiştir. 36 saatlik aerobik oksidasyonun sonunda, (US (2 saat)+E (24 saat)) serisinde %62,25, (US (30 dakika)) serisinde %42,26, (US (30 dakika)+E (12 saat)) serisinde %52,4, (E (24 saat))

serisinde %36,61 KOİ giderimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, birleşik ön arıtım teknikleri moleküllerin yapısının bozulmasında daha etkilidir. Bunun yanı sıra enzimatik ön arıtım şartlarının da (ön arıtım süresi, enzim derişimi ve pH) aerobik oksidasyon kinetiği üzerine önemli etkisi vardır (Sangave ve Pandit, (2006^b).

2.5-Isıl Ön Arıtım ve Biyolojik Arıtım Birleşik Sistemler

Isıl ön arıtım genellikle biyolojik atık çamurların arıtımında uygulanan yaygın bir yöntemdir. Isıl ön arıtımla sitoplazmik membran üzerindeki lipid parçalanabilir, ki bu durum membran üzerinde küçük deliklerin oluşumuna neden olur. Hücre içi maddeler bu deliklerden çamur sıvısına geçerek çözünmüş KOİ artışına sebep olur (Wang ve Ark., 2005). Isıl şartlandırma ile süspansiyon katının %10-35'i çözünür hale geçmektedir. Crawford ve Ark., (1982) tarafından yapılan çalışmada, ham ve aktif çamur karışımının ısı ön arıtım ile oluşan sıvının (Biyolojik oksijen ihtiyacı: Amonyum azotu: Fosfor) (BOİ₅: NH₃-N: P) (100:10,2:3,7) oranının arıtım ünitesi için uygun olduğu saptanmıştır. Isıl arıtım çamurun jel yapısını kırar ve hücre içi bağlı suyun salınmasına neden olur. Bu yüzden bu arıtım yüksek seviyede çözünürleşme sağlar, biogaz üretimini geliştirir, çamur özelliklerinde (filtrelenebilirlikte artış ve vizkozitede azalma) ve patojen mikroorganizmalarda azalma sağlar. Isıl arıtımda en önemli parametre sıcaklıktır ve optimum değer 170-200 °C'dır. Çok yüksek sıcaklıkların ise biyolojik parçalanabilirliği geliştirmediği, bazı durumlarda azalttığı ifade edilmiştir. Arıtım süresi ise çok az etkiye sahiptir.

ktif çamur farklı gurup mikroorganizmaların mikrobiyal hücre dışı polimerik maddelerle (EPS) bir araya gelerek oluşturduğu bir polimerik ağ sistemidir. Aktif çamur floğunun içindeki EPS ve/veya mikrobiyal biokütle hidrolizi parçalanma derecesini sınırlar. EPS ve divalent katyonlar flok yapısını, bütünlüğünü ve gücünü belirleyen en önemli parametreler olduğu ifade edilir. EPS ve divalent katyon ağı bozmak suretiyle atık aktif çamurun biyolojik parçalanabilirlik derecesi ve hızının artırılabilirliği belirtilmiştir. Yapılan çalışmaların pek çoğu ısı, kimyasal, US veya mekanik ön arıtım metotları ile çamurun flok yapısını bozmak sureti ile çamurun çözünürlüğünü artırmak üzerine odaklanmıştır. Bougrier ve Ark., (2007) çamur bileşenleri üzerine (proteinler, karbonhidratlar, lipidler) ısı arıtım etkisini incelemiştir. 190 °C'de arıtıma maruz bırakılan çamurda lipid, karbonhidrat ve proteinlerin parçalanma verimliliği sırası ile %67'den %84'e, %56'dan %82'ye ve %35'den %46'ya yükseldiği belirlenmiştir. Ayrıca uygulanan ön arıtım metan üretimini de %25 oranında artırmıştır. Eskicioğlu ve Ark., (2006) tarafından yapılan çalışmada ısı ön arıtıma maruz kalmış aktif çamurun çözünür organik madde özelliği yanında parçalanabilirlikteki artışı da incelenmiştir. Mikrodalga ve geleneksel ısıtmanın, kompleks aktif çamur flok yapısını parçalamada başarılı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, protein ve şekerler gibi hücre içi ve dışı biopolimerlerin aktif çamur floklarından sulu faza geçişinde başarılı olduğu bulunmuştur.

Daha önce de ifade edildiği gibi ön arıtım işlemleri çamurun pek çok özelliğini etkiler. Çamurların anaerobik çürütülmesinde ısı ön arıtım adımı çürütücüdeki köpük oluşumunu etkili olarak durdurduğu, enzimatik ve mekanik parçalamaya metotlarının ise yeterince etkili olmadığı belirlenmiştir (Barjenbruch ve Koplow, 2003).

Anaerobik çürütmenin verimliliğinin artırılması için çamur üzerine US, ozon oksidasyonu ve ısı arıtımın etkisi incelenmiştir. Çözünürleşme bakımından incelendiğinde ısı ön arıtımın çok etkili olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda vizkozitede azalma, filtrelenebilirlikte artma ve partikül çapında artmaya sebep olmuştur. US partikül boyutunda, vizkozite ve filtrelenebilirlikte azalmaya neden olmuştur. Ozon ile oksidasyon'da ise vizkozite ve filtrelenebilirlikte azalmaya neden olmuştur ancak partikül boyutunda hiçbir etki yaratmamıştır. Anaerobik parçalanabilirlik açısından bakıldığında ozon ile arıtımın biyolojik parçalanabilirlikteki artışı diğer yöntemlere göre düşük olmuştur. Biyolojik parçalanabilirlik ozon (0.16 gO₃/g toplam katı), US (9350 kJ/kg toplam katı) ve termal ön arıtımla (170 °C'de) %63'den sırası ile %78, %95 ve %95'e yükselmiştir (Bougrier ve Ark., 2006). Çamur arıtımında kullanılan ön işlemlerin avantaj ve dezavantajları Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1: Çamur arıtımında ön arıtımın avantaj ve dezavantajları (Weemaes ve Verstraete, 1998)

Metot	Hücre parçalanma(%)	En önemli avantaj	En önemli dezavantaj
Ultrases	100	Tam parçalanma	Yoğun enerji
Isıl	30-50	Proses esnekliği	Korozyon, koku
Termokimyasal	5-60	Nispeten basit	Korozyon, koku, nötralizasyon
Biyolojik	5-50	Basit işletme, düşük maliyet	Çok düşük verim, koku
Oksidatif	90	Yüksek parçalanma verimliliği	Düşük pH, korozyon, yüksek maliyet

3-Ön Arıtım Proseslerinin Ekonomik Açından Değerlendirilmesi

Atık arıtım uygulamalarında ıslak oksidasyon, fotooksidasyon ve sonokimyasal oksidasyon gibi ileri oksidasyon prosesleri ile büyük miktardaki atıklar ekonomik olarak arzu edilen verimlilikle arıtılamazlar. Bu nedenle geleneksel arıtım işlemlerinden önce ön arıtım basamağı olarak düşünülürler. Ön arıtım biriminde kullanılan enerji işletme maliyetinin önemli bir bölümünü oluşturur, oksitleyici maddeler ve katalizörler de prosesin işletim maliyetini artırmaktadır. Carballa ve Ark., (2007) tarafından yapılan çalışmada evsel arıtma çamurlarının anaerobik

çürütülmesinden önce ozon uygulamasının ekonomik değerlendirmesi yapılmıştır. Çamur arıtımının 2700-9000€/gün olan toplam maliyetinin 144-320€/gün'ü çamur ozonizasyonu oluşturmaya rağmen çamur stabilizasyonunun geliştirilmesi için ekonomik bir çözüm olduğu ifade edilmiştir. Prosesin işletme şartlarının optimizasyonu yapılarak ve proseste bazı değişimler uygulanarak maliyet düşürülebilir. Örneğin yapılan bir çalışmada arıtma çamurlarına ısı ön işlem uygulandıktan sonra anaerobik çürütülmesi sonucu metan (CH₄) üretimi 60 mL CH₄/g uçucu katı madde oranında artarak 19kW güç elde edilmiştir. Bu enerji ise ısıl işlemle arıtılacak atığın ön ısıtılmasında kullanılarak enerji tasarrufu sağlanmıştır (Bougrier ve Ark., 2007).

Enerji tüketiminin yüksek olduğu US ön arıtım işleminin ekonomik yönü ile ilgili yapılan değerlendirmelerde atıksu tipine dikkat çekilmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı US'ye dirençli bileşik içeren atıksular yüksek enerji gerektireceği için US ön işlemi önerilmez. Ancak düşük molekül ağırlıklı atıksular için tavsiye edilmektedir. Örneğin biyolojik parçalanabilirliğinin iyi bir göstergesi olan BOİ/KOİ oranının (>0.5 geleneksel arıtım üniteleri için uygundur) kağıt endüstrisi atıksularında 0,11'den 0,29'a yükselmesi için 142GJ/m³ spesifik enerji gereksinimi olduğu belirlenmiştir (Gonze ve Ark., 2003). Farklı ön arıtım tekniklerinin birlikte kullanımı ile enerji maliyeti bir ölçüde azaltılabilir. Bifenol A için bu yönde yapılan değerlendirmede bu açıkça görülmektedir (Tablo 2) (Torres ve Ark., 2007).

Tablo 2. Çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin birlikte kullanımı ile Bifenol A'nın parçalanma için gerekli enerji (Torres ve Ark., 2007)

Proses	Güç (W)	Zaman (dakika)	TOC giderimi (%)	EE/O (kWh/m ³)
US/Fe (II)	80	600	64	6010
US/UV	105	300	66	3735
US/UV/Fe(II)	105	120	79	1033

TOC: Toplam organik karbon

EE/O: 1m³ kirlenmiş atıksuda kirleticinin parçalanması için gerekli elektrik enerjisi

Birleşik sistemler atığın cinsi ve miktarına uygun olarak ön arıtım tipi seçilerek, ön arıtım biriminde en uygun parçalanma derecesi belirlenerek ve proseste enerji ve kullanılan kimyasal maddelerin geri dönüşümünü sağlayacak değişimler yapılarak ekonomik olarak uygun hale getirilebilir.

4-Sonuç

Biyolojik parçalanmaya dirençli, biyolojik sistemi engelleyen/zehir etkisi gösteren kirleticilerin geleneksel biyolojik arıtım sistemlerinde verimli bir biçimde arıtımının yapılabilmesi için biyolojik parçalanabilirliğinin geliştirilmesi ve zehirliliğin azaltılması gerekir. Bu amaçla biyolojik arıtım birimlerinden önce kirleticilerin ön arıtım işlemine tabi tutulması önerilmektedir. Ön arıtım biriminde kirleticinin kısmi okidasyonu hedeflenmektedir, tam oksidasyon/mineralizasyon ise biyolojik arıtım birimlerinde sağlanmaktadır.

Ön arıtım birimlerinde kimyasal, fizikokimyasal, enzimatik ve ısıl oksidasyonu temel alan işlemler uygulanır. Ön arıtım tipi ve işletme şartları (kirleticinin tipine, derişimine ve atığın miktarına göre değişir) ardından gelen biyolojik arıtım verimliliğini etkiler. Arıtım verimliliğinin artırılması için bu iki faktörün yanında çeşitli ön arıtım birimlerinin birleşik kullanımı da düşünülebilir. Bu kullanımdaki amaç, iki veya daha fazla yöntemin birlikte çalışması ile bir sinerji yaratılmasıdır. Ön arıtılmış atık biyolojik arıtım birimine alınmadan önce biyolojik parçalanabilirlik ve zehirlilik testlerinin yapılması önemlidir. Çünkü gerek ön arıtım işlemi ile oluşan ara ürünler gerekse kullanılan oksitleyici madde/kimyasal madde ardından gelecek olan biyolojik parçalanmayı olumsuz yönde etkileyebilir.

Ön arıtım işlemi özellikle geleneksel biyolojik arıtım sistemlerinde giderilemeyen kirleticiler için, biyolojik parçalanabilirliğinin geliştirilmesinde önemli katkı sağlar, ancak yüksek maliyetinden dolayı optimum işletme şartlarında kısmi oksidasyon sağlanarak birleşik sistemlerin etkinliğini artırma yönünde kullanılmalıdır.

Kaynaklar

BARJENBRUCH M, KOPLOW O, Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge, *Advances in Environmental Research*, 7, 715-720, 2003.

BANDARA J, PULGARİN C, PERİNGER P, KİWİ J, Chemical (photo-activated)coupled biological homogeneous degradation of *p*-nitro-*o*-toluene-sulfonic acid in a flow reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 111, 253-263, 1997.

BELTRAN FJ, GARCÍA-ARAYA JF, FRADES J, ALVAREZ P, GÍMENO O, Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewater, *Wat. Res.*, 33(3), 723-732, 1999.

BENABDALLAH EL-HADJ T, DOSTA J, MARQUEZ-SERRANO R, MATA-ALVAREZ J, Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal, *Water Research*, 41, 87-94, 2007.

BERTANZA G, COLLIVIGNARELLI C, PEDRAZZANI R, The role of chemical oxidation in combined chemical-physical and biological process: experiences of industrial wastewater treatment, *Water Science & Technology*, 44 (5), 109-116, 2001.

BLUME T, NEIS U, Improved wastewater disinfection by ultrasonic pre-treatment, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 333-336, 2004.

BOUGRIER C, DELGENES JP, CARRERE H, Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge, *Biochemical Engineering Journal*, 34, 20-27, (2007).

BOUGRIER C, ALBASI C, DELGENES JP, CARRERE H, Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilization and anaerobic biodegradability, *Chemical Engineering and Processing*, 45, 711-718, 2006.

CARBALLA M, MANTEROLA G, LARREA L, TERNES T, OMIL F, LEMA JM, Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products, *Chemosphere*, 67, 1444-1452, 2007.

CHU CP, LEE DJ, CHANG BV, YOU CS, TAY JH, "Weak" ultrasonic pre-treatment on anaerobic digestion of flocculated activated biosolid, *Water Research*, 36, 2681-2688, 2002.

CHAMARRO E, MARCO A, ESPLUGA, S, Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, 35 (4), 1047-1051, 2001.

CHAKCHOUK M, HAMDİ M, FOUSSARD JN, DEBELLEFONTAINE H, Complete treatment of olive mill wastewaters by a wet air oxidation process coupled with a biological step, *Environmental Technology*, 15 (4), 323-332, 1994.

CRAWFORD GV, ALKEMA T, YUE M, THORNE M, Anaerobic treatment of thermal conditioning liquors, *Journal WPCF*, 54(11), 1982.

EL-MAMOUNI R, FRIGON JC, HAWARI J, MARRONI D, GUIOT SR, Combining Photolysis and Bioprocesses for Mineralization of High Molecular Weight Polyacrylamides, *Biodegradation*, 13 (4), 221 2002.

ESKİCIOĞLU C, KENNEDY KJ, DROSTE RL, Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment, *Water Research* 40, 3725-3736, 2006.

GENÇ, N., Ş. YONSEL, L. DAĞAŞAN, A.N. ONAR, Wet Oxidation: A Pre-Treatment Procedure for Sludge, *Waste Management*, 22(6), 611 (2002).

GOGATE PR, PANDIT AB, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597, 2004.

GONZE E, COMMENGES N, GONTHIER Y, BERNIS A, High frequency ultrasound as a pre- or a post-oxidation for paper mill wastewaters and landfill leachate treatment, *Chemical Engineering Journal*, 92, 215-225, 2003.

GONZE E, FOUREL L, GONTHIER Y, BOLDO P, BERNIS A, Wastewater pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity, *Chemical Engineering Journal*, 73, 93-100, 1999.

GORENFLO A, HESSE S, FRIMMEL FH, A concept for advanced biodegradation, Natural waters and water technology: Catalytic science and technology for water, Italy, October 3-8, (1998).

HELLENBRAND R, MANTZAVINOS D, METCALFE IS, LIVINGSTON AG, Integration of Wet Oxidation and Nanofiltration for Treatment of recalcitrant organics in wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (12), 5054-5062, 1997.

HEREDIA JB, TORREGROSA J, DOMINGUEZ JR, PARTIDO E, Degradation of wine distillery wastewaters by the combination of aerobic biological treatment with chemical oxidation by Fenton's reagent, *Water Science & Technology*, 51, (1), 167-174, (2005).

JEGANATHAN J, NAKHLA G, BASSI A, Hydrolytic pretreatment of oily wastewater by immobilized lipase, *Journal Hazardous Materials*, 145, 1-2, 127-135, 2007

KAÇAR Y, ALPAY E, CEYLAN VK, Pretreatment of Afyon Alkali Factory's Wastewater by Wet Air Oxidation (WAO), *Water Research*, 37, 1170, 2003.

KAJITVICHYANUKUL P, LU MC, LIAO CH, WIROJANAGUD, W, KOOTTATEP, T, Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials B*, 135, 337-343, 2006.

KAJITVICHYANUKUL P, SUNTRONVIPART N, Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method, *Journal of Hazardous Materials B*, 138, 384-391, 2006.

KHOUFİ S, ALOUİ F, SAYADI S, Treatment of olive mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion, *Water Research*, 40 (10), 2007-2016, 2006.

LAPERTOT M, EBRAHİMİ S, DAZIO S, RUBINELLI A, PULGARIN C, Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, 1, 34-40, 2007.

LEDAKOWICZ S, The effect of advanced oxidation processes on leachate biodegradation in recycling lysimeters, *Waste Management & Research*, 22, 3, 149-157, 2004.

- LIAKOU S, ZISSI U, KORAROS M, LYBERATOS G, Combined chemical and biological treatment of azo dye-containing wastewaters, *Chemical Engineering Communications*, 190, 5-8, 645-661, 2003.
- LIN SH, HO SJ, Kinetics of wet air oxidation of high-strength industrial wastewater, *Journal of Environmental Engineering*, 123 (9), 852-858, 1997.
- LU MC, CHEN JN, Pretreatment of pesticide wastewater by photocatalytic oxidation, *Water Sci Technol*, 36, 117-122, 1997.
- MANTZAVINOS D, SAHIBZADA M, LIVINGSTON AG, METCALFE IS, HELLGARDT K, Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment, *Catalysis Today*, 53, 93-106, 1999.
- MANTZAVINOS D, PSILLAKIS E, Review Enhancement of Biodegradability of Industrial Wastewaters by Chemical Oxidation Pre-Treatment, *Journal of Chem. Technology and Biotechnology*, 79, 431, 2004.
- MENDES AA, PEREIRA EB, DE CASTRO HF, Effect of the enzymatic hydrolysis pretreatment of lipids-rich wastewater on the anaerobic biodegradation, *Biochemical Engineering Journal*, 32, 185-190, 2006.
- MIYATA N, MORIA T, IWAHORI K, FUJITA M, Microbial decolorization of melanoidin containing wastewaters: Combined use of activated sludge and the fungus *Coriolus hirsutus*, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 89, 2, 145-150, 2000.
- MOHANTY S, RAO NN, KHARE P, KAUL SN, A coupled photocatalytic-biological process for degradation of 1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonic acid (H-acid), *Water Research*, 39 (20), 5064-5070, 2005.
- PANT D, ADHOLEYA A, Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review, *Bioresource Technology*, 98, 12, 2321-2334, 2007
- PARRA S, SARRIA V, MALATO S, PERINGER P, PULGARIN C, Photochemical Versus Coupled Photochemical-Biological Flow System for the Treatment of Two Biorecalcitrant Herbicides: Metobromuron and Isoproturon, *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, 153, 2000.
- PERALTA – ZAMORA P, PEREIRA CM, TIBURTIU ERL, MORAES SG, ROSA MA, MINUSSI RC DURAN N, Decolorization of reactive dyes by immobilized laccase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 131-144, 2003.
- PULGARIN C, INVERNIZZI M, PARA S, SARRIA V, POLANIA R, PERINGER P, Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial, *Catalysis Today*, 54, 341-352, 1999.
- SANGAVE PC, PANDIT AB, Ultrasound and enzyme assisted biodegradation of distillery wastewater, *Journal of Environmental Management*, 80, 36-46, 2006^a).
- SANGAVE PC, PANDIT AB, Enhancement in biodegradability of distillery wastewater using enzymatic pretreatment, *Journal of Environmental Management*, 78, 77-85, 2006^b.
- TIEHM K, NICKEL U, NEIS U, The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge, *Water Sci. Technol.*, 36, 11, 121-128, 1997.
- TORRES RA, PETRIER C, COMBET E, MOULET F, PULGARIN C, Bisphenol A mineralization by integrated ultrasound-UV-iron (II) treatment, *Environ. Sci. Technol*, 41, 297-302, 2007.
- VERENICH S, LAARI A, KALLAS J, Wet Oxidation of Concentrated Wastewaters of Paper Mills for Water Cycleclosing, *Waste Management*, 20, 287, 2000.
- VERENICH S, KALAS J, Biodegradability enhancement by wet oxidation in alkaline media: Delignification as a case study, *Environ Technol*, 23, 655-661, 2002.
- WANG F, WANG Y, JI M, Mechanisms and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration, *Journal of Hazardous Materials B123*, 145-150, 2005.
- WEEMAES MJP, VERSTRAETE WH, Review: Evaluation of current wet sludge disintegration techniques, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73, 83-92, 1998.
- XU N, LU XP, WANG YR, Study on ultrasonic degradation of pentachlorophenol solution, *Chem. Biochem. Eng. Q*, 20(3) 343-347, 2006.
- YIN X, LU X, HAN P, WANG Y, Ultrasonic treatment on activated sewage sludge from petro-plant for reduction, *Ultrasonics*, 44, e397-e399, 2006.