

Arıtma çamuru flok ayrıştırma mekanizmalarının çamur su verme özellikleri üzerine etkisi: Enzimlerle arıtım yöntemi

Azize AYOL*

Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kaynaklar Kampüsü, 35160, Buca, İzmir

Özet

Çamur stabilizasyonu, organik madde içeriğinin azaltılması, patojen organizmaların giderilmesi ve koku potansiyelinin azaltılması amacıyla çamura uygulanan birim işlemlerdendir. En yaygın kullanılan biyolojik stabilizasyon yöntemleri, anaerobik çürütme ve aerobik çürütmedir. Bu yöntemler, bir çok avantajlara sahip olmakla birlikte, stabilizasyon sonrasında elde edilen çamur zayıf su verme özelliklerine sahiptir. Bu da mekanik su alma işlemleri sırasında daha fazla şartlandırıcı kimyasal madde tüketimi ve çamur kekinde düşük katı madde içeriği ile birlikte daha yüksek işletme ve bertaraf etme maliyetlerine neden olur. Atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının suyunu güç vermesindeki biyolojik nedenler üzerine son dönemde yapılan birçok araştırma mevcuttur. Anaerobik ve aerobik çürütme proseslerinde, azalan enzim aktivitesinin sonucu olarak, katı madde indirgenme hızlarındaki düşüş ve flok yapıdaki farklılaşma çamurun su verme özelliklerini zayıflatmaktadır. Çamurların su verme özelliklerinden sorumlu olan çamur bünyesindeki protein, polisakkaritler gibi hücre dışı polimerik bileşenler; aerobik veya anaerobik ortamda hidrolizi gerçekleştirecek olan enzimlerin aktivitesindeki azalmayla birlikte bozunamayıp, ortamda birikmeye başlamaktadır. Aerobik çürüme işleminde polisakkarit miktarında gözlenen artış; anaerobik çürüme işleminde ise hem protein hem de polisakkarit bozunmasındaki azalmaya rağmen bunların meretebe olarak aerobik çürüme işlemindeki değerlerden daha yüksek olması, azalan enzim aktivitesinin en önemli göstergesidir. Bu makale kapsamında, arıtma çamurlarının enzimlerle arıtımı, enzimatik arıtımın flok ayrıştırma mekanizmaları ve oluşan çamur miktarı üzerindeki etkilerinin incelendiği araştırmaların sonuçları verilmektedir. Ayrıca enzimlerin çamurların su verme özelliklerini nasıl etkilediği konusu irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Çamur miktarının azaltımı, çürük çamur, enzimatik arıtma, flok ayrıştırma mekanizmaları, hücre dışı polimerik bileşenler (EPS), su verme özellikleri.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Azize AYOL. azize.ayol@deu.edu.tr; Tel: (232) 412 71 40.

Makale metni 31.07.2007 tarihinde dergiye ulaşılmış, 18.12.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

The effects of Floc Disintegration Mechanisms on Sludge Dewatering Properties: Enzymatic Treatment of Sludges

Extended abstract

Sludge stabilization process is one of the most important processes in sludge management, providing effective pathogen destruction, reduction of volatile solids and odor potential. Among different stabilization methods, biological stabilization –anaerobic and aerobic digestion- processes are more commonly used. Although the processes have many advantages, they may lead to poorer dewatering characteristics, which mean higher chemical requirements in sludge conditioning, lower quality of final processed biosolids, and higher operation and disposal costs.

There have been many researches on the biological causes of strong water retention in wastewater sludges, particularly in waste activated sludges. Evidence from many researchers (Goodwin and Forester, 1985; Novak et al., 2003; Houghton and Stephensen, 2002) establishes that Extracellular Polymeric Substances (EPS), play a significant role in this regard. The EPS constituents act as a network that confines extracellular enzymes exhibiting hydrolytic activity. It was scientifically evidenced that both the concentration of hydrolytic enzymes, and the contact between these enzymes and their substrates, are very important particularly in the anaerobic digestion of complex particulate substrates (Jain et al., 1992). During both anaerobic and aerobic digestion, enzyme activity declines. It was reported that for aerobic digestion, the loss of the enzyme activity explains why polysaccharide accumulates in aerobic digestion process; for anaerobic conditions, the enzymatic activity for both protein and polysaccharide degradation decline, but remained higher than aerobic digestion.

Sludge minimization strategies are receiving great attention recently to solve the sludge related problems in wastewater treatment plants which response lower investment and operational costs, and higher efficiency in the subsequent treatment processes. Thermal treatment, acidic or alkali chemical treatment, freeze-thawing, mechanical disintegration using ultrasonic devices, advanced oxidation processes like ozonation, and biological hydrolysis with enzymatic treatment are the mostly applied methods

that have been introduced for sludge minimization purpose (Ayol et al. 2007).

Although many strategies on sludge minimization have been reported in previous research studies (Wei et al. 2003, Liu and Tay 2001, Chu et al. 2001), biological hydrolysis using hydrolytic enzymes in stabilization units appears to be an effective and cost reducing process since it is at present on the chain of the sludge treatment.

The term ‘disintegration’ is widely used in sludge minimization studies. Principally, it can be described as the destruction of sludge structure by external –physical, chemical, and biological- forces (Müller et al. 2004). Disintegration for biological processes incorporates the mechanisms:

- cell lysis transforming cell content into the medium,
- breakdown of extracellular polymeric substances (EPS) in the sludge flocculated matrix, and
- the biodegradation of the end products by microbial metabolism.

Preliminary researches on biological sludge disintegration (Wawrzynczyk et al., 2003, Ayol, 2005) showed that the enzyme additions to the sludges enhanced the solubilization of the particulate organic matters in the sludge. Ayol et al. (2007) have reported that the enzymatic sludge disintegration improved the performance of the aerobic and anaerobic pilot-scale digesters. The anaerobic digestion of the enzyme added reactor sludge resulted in a significant increase of methane production, and the EPS degradation compared to control reactor sludge. Previous research results indicated that if the hydrolysis of the complex organic structures in sludge with the hydrolytic enzymes like glucosidases, lipases, and proteases can be managed, it would be a great advantage for the efficient sludge minimization during biological sludge stabilization (Novak et al. 2003, Ayol, 2005.a).

This paper reviews the enzymatic treatment of sludges and the effects of the treatment on floc disintegration mechanisms and sludge minimization. In addition to this, some research results on the role of enzymatic treatment on sludge dewatering properties were discussed.

Keywords: Sludge minimization, digested sludge, enzymatic treatment, floc disintegration mechanisms, Extracellular Polymeric Substances (EPS), and dewatering properties.

Giriş

Atıksu arıtma tesislerinin çeşitli kademelerinde farklı özelliklere sahip önemli miktarlarda arıtma çamuru oluşmaktadır. Arıtma çamurlarının işlenmesi, çevre sağlığı kriterleriyle uyumlu bir şekilde çevreye en az zarar verecek şekilde bertaraf edilmesi, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de üzerinde önemle durulan bir konudur. Arıtma çamurlarına, nihai bertaraf edilme öncesi uygulanan yoğunlaştırma, stabilizasyon, şartlandırma, susuzlaştırma gibi birim işlemlerin dışında son dönemde çamur yönetiminde çamur miktarının azaltılması-minimizasyona yönelik yeni yöntemler tanıtılmaktadır. Bu yöntemler, mevcut ünitelerin verimlerini arttırdığı gibi, çamur miktarında önemli oranda azalma sağlamaktadır.

Genel adıyla çamur dezentegrasyonu olarak da tanımlanan bu yöntemlerin esası; farklı bileşenlerden oluşan arıtma çamuru floklarının yapısının dışsal etkilerle –fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler- bozunarak, flok bileşenlerinin ayrıştırılması ve içeriğinin çamur sıvı fazına geçirilmesidir (Müller vd., 2000; Müller vd., 2004). Bu bağlamda, makalenin bütününde ‘dezentegrasyon’ terimi yerine ‘flok ayrıştırma’ ifadesi kullanılmaktadır.

Flok ayrıştırma mekanizmaları esas olarak, üç ana prosesi içermektedir (Ayol vd., 2007):

-hücre parçalanması: hücre duvarının parçalanarak, hücre içeriğinin çamur sıvısı ortamına geçirilmesi,

-hücre dışı polimerik bileşenlerin (EPS) bozunması: çamur flok matriksi içinde bulunan protein gibi EPS fraksiyonlarının, amino asit gibi daha küçük yapı taşlarına dönüşmesi,

-mikrobiyal bozunma ürünlerinin biyolojik olarak bozunması.

Flok ayrıştırma yöntemleri, çamurlara stabilizasyon öncesi, stabilizasyon derecesini arttırmak, biyolojik stabilizasyonun hız sınırlayıcı adımı olarak bilinen, yavaş hidroliz olma süresini azaltmak ve eğer biyolojik yöntem olarak anaerobik çürüme prosesi uygulanıyorsa, çürü-

tücüden elde edilen biyogaz miktarını arttırmak gibi bir çok olumlu etkilere neden olmaktadır. Bu işlemler bir ön arıtım işlemi olarak uygulanabildiği gibi, çamur arıtma proseslerinin içinde proses sırasında da başarılı bir şekilde uygulanabilir.

Flok ayrıştırma yöntemleri olarak uygulamada ve literatürde yer alan başlıca yöntemler; termal arıtma-ısı işlem, asidik veya alkali kimyasal arıtma, dondurma-çözme şartlandırması, ultrasonik cihazlarla yapılan mekanik işlemler, ozonlama gibi ileri oksidasyon prosesleri, ve enzimlerle arıtmadır (Ayol vd., 2007; Müller vd., 2004; Wei vd., 2003; Liu ve Tay, 2001; Chu vd., 2001).

Arıtma çamurlarının yönetiminde, önemli birim işlemlerden olan biyolojik çamur stabilizasyonu yöntemleri, stabilizasyon sırasında çamurların biyolojik yapısındaki değişimler nedeniyle bünyesindeki suyu daha güç vermesine neden olmaktadır. Bu da stabilizasyonu takip eden şartlandırma ve susuzlaştırma ünitelerinin verimlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Anaerobik ve aerobik çürütme proseslerinde, stabilizasyon sırasında, su verme özelliklerinden sorumlu olan çamur bünyesindeki protein, polisakkaritler gibi hücre dışı polimerik bileşenlerin miktarındaki artış, ortamda hidrolizi gerçekleştirecek olan enzimlerin aktivitelerindeki azalmayla açıklanabilmektedir.

Bu makale kapsamında, biyolojik olarak stabilize edilen arıtma çamurlarının su verme özelliklerindeki yapısal değişimler ve flok bileşenleri dikkate alınarak, enzimatik arıtımın flok ayrıştırma mekanizmaları ve oluşan çamur miktarı üzerindeki etkilerinin incelendiği araştırmaların sonuçları verilmektedir. Ayrıca, enzimlerle ilgili genel bilgiler verilmiş, arıtma işlemi sırasında etkin olan hidrolitik enzimlerin hücre dışı polimerik bileşenler üzerindeki etkileri tartışılarak, bu enzimlerin çamurların su verme özelliklerini nasıl etkilediği konusu irdelenmiştir.

Çamur flok bileşenleri

Atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan biyolojik çamur flokları, kompleks yapıda agregalar-

dır. Flok, kolloidal materyal, mikroorganizmalar, hücre dışı polimerik bileşenler-polisakkaritler, proteinler, humik maddeler-, inorganik partiküller, katyonlar ve büyük miktarda su içermektedir (Li ve Ganczarzyk, 1990; Mikkelsen, 1999). Çamur floklarının içine yerleşerek bir ağ oluşturan hücre dışı polimerik bileşenler, çamurların zor su verme özelliğinden sorumludur (Dursun vd., 2004). Flok ayrıştırma yöntemleri uygulanarak, çamurda yapısal değişimler oluşturarak, bu bileşenlerin çamur sıvı fazına geçirilmesi, bunun biyolojik ayrışmayı arttırması sonucunda da çamurların su verme özelliklerinin geliştirmesi önemli bir avantaj olarak düşünülmektedir (Ayol 2005b; Ayol ve Dentel, 2005).

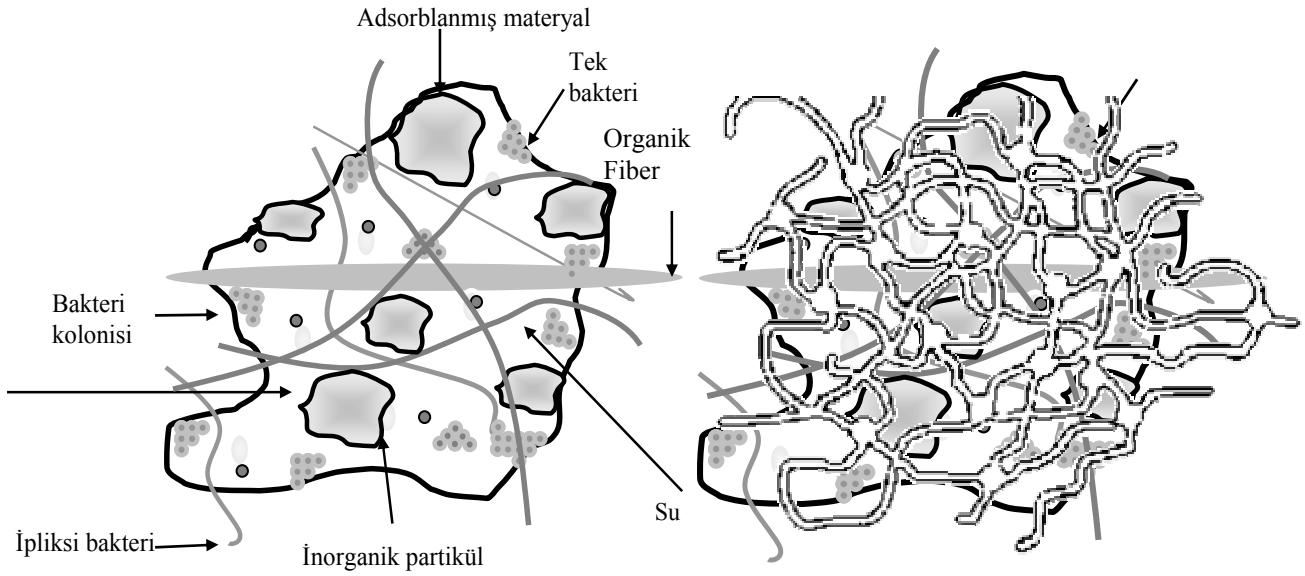
Uzun süren laboratuvar araştırmaları ile, biyolojik çamurları simüle eden sentetik çamur reçeteleri hazırlanarak, zamanla ve tesisten tesise farklılık gösteren biyolojik çamurların su verme

özellikleri üzerine yapılan araştırmalar halen devam etmektedir (Dursun ve Dentel, 2007; Baudez vd., 2007; Dursun vd., 2004; Ormeci ve Vesilind, 2000; Sanin ve Vesilind, 1996). Mekanik, kimyasal, termal, biyolojik flok ayrıştırma yöntemlerinden biri uygulanarak karmaşık flok yapısının değişimi ve açığa çıkan flok bileşenleri Şekil 1’de şematize edilmektedir.

Enzimler

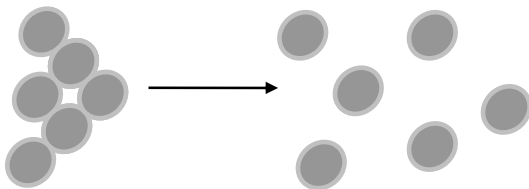
Enzimler kimyasal reaksiyonları katalize eden proteinlerdir (Bailey ve Ollis, 1986) ve substrat diye adlandırılan besi maddelerinin bu reaksiyonlarda, farklı moleküllere-ürünlere dönüştürülmesini sağlarlar.

Enzimin aktif kısmına bağlanan besi maddesi (substrat), enzim-substrat bileşiklerini oluşturur ve enzimin aktif kısmı çok az da olsa değişmek-

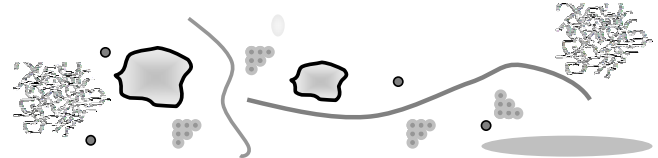


(a) Çamur flok bileşenleri (Dursun vd. 2004)

(b) EPS içeren çamur floku



(c) Bir araya gelmiş flokların ayrılması



(d) Ayrıştırılmış flok bileşenleri

Şekil 1. Çamur flok bileşenleri ve işlem gördükten sonra ayrıştırılmış flok bileşenleri

tedir. Reaksiyon sonucu oluşan enzim-ürün komplekslerinden ürün, enzimin bağlandığı aktif kısmından ayrılır ve reaksiyon tamamlanır. Literatürde bu enzim-substrat ilişkilerini açıklayan iki model sunulmaktadır: anahtar-kilit modeli ve boşluk doldurma modeli. Bu modellerden en çok kullanılanı anahtar-kilit modelidir (Bailey, Ollis, 1986; Whiteley ve Lee, 2006).

Enzimler Uluslararası Biyokimyacılar Birliği Enzim Komisyonu tarafından fonksiyonel olarak altı grupta sınıflandırılmıştır (Enzymes of the International Union of Biochemistry Reports, 1961, 1992). Buna göre her bir enzim ait olduğu sınıfı, substrata bağlanmasını, fonksiyonel grubunu ve gerçek molekülünü gösteren dört rakamla ifade edilir. Enzimlere ait sınıflamalarda ana sınıflar, **Oksido-reduktaz:** Dehidrojenaz, reduktaz, azo reduktaz, nitrat reduktaz, sülfür reduktaz, peroksidaz; **Transferaz:** Transfer alkil grup, transfer nukleotid fosforil grup; **Hidroliz:** Glukosidaze, lipaz, proteaz, fosfotaz; **Ligaz:** **Lisaz** gibi fonksiyonlarına göre alt sınıflara ayrılırlar. Bu konuda daha detaylı bilgi Enzim Komisyonu Raporu (1992) ve Whiteley ve Lee (2006) çalışmasından elde edilebilir. Ana enzim sınıflarından hidrolitik ve selülitik enzimler ilaç, tekstil, gıda, atık arıtımı gibi bir çok sahada kullanılmaktadır.

Aritim teknolojileri gibi Çevre Mühendisliği uygulamalarında en çok kullanım alanı bulan enzim sınıfı hidrolitik enzimlerdir. Ayol ve diğerleri (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, biyolojik olarak parçalanabilen partikül halindeki organik materyallerin bozunmasında, kompleks organik yapıların hidrolizinin, önemli oranda proteaz, glukosidaz, lipaz gibi hidrolitik enzimlere bağlı olduğu belirtilmiştir.

Aerobik ve anaerobik biyolojik arıtım proseslerinde enzimler, aktif çamur sistemlerinde toksik etkinin giderilmesinde (detoksifikasyon), herhangi bir kirleticinin çevreye daha az zararlı forma dönüştürülmesi ve özel bazı mikroorganizmalar veya kimyasallar kullanılarak kirlenmiş çevresel alanların iyileştirilmesinde kullanılmaktadır (Whiteley ve Lee, 2006).

Hücre dışı polimerik bileşenler

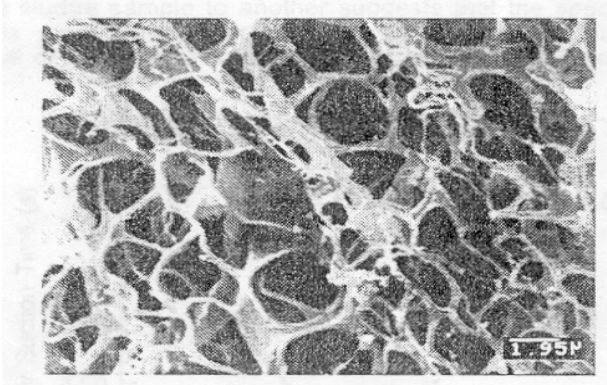
Goodwin and Forster (1985) tarafından yapılan çalışmadan başlayarak, atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının özellikle atık aktif çamurun suyunu kolaylıkla vermemesindeki biyolojik nedenler üzerine yapılmış bir çok çalışma mevcuttur.

Biyolojik çamurların içerdiği hücre dışı (ekstrasellular) polimerik bileşenlerin (örn. Proteinler, polisakkraitler, humik maddeler) (EPS), bu çamurların suyunu vermesini zorlaştırdığı ve önemli bir rol oynadığı bir çok araştırmacı tarafından belirtilmiştir (Ayol vd., 2007). Stabilizasyon işlemini gerçekleştiren bakteriler genellikle, flokleştirilmiş EPS yapısının içinde yer alır. Genel olarak, EPS bileşenleri hücre-sınır olarak tanımlanabilir; diğer bir deyişle seyrelme veya yıkanma ile bunların gideriminin önlenmesi; negatif yüklü ve hidrofilik olmaları (hücre materyalinin koagülasyonunun kapalı devre eşleşmesi); +2 ve +3 yüklü katyonlarla bağlanabilme yeteneklerinin olması (daha uzun süreli bağlanmalarla flokülasyona izin vermeleri) gibi özellikleri vardır.

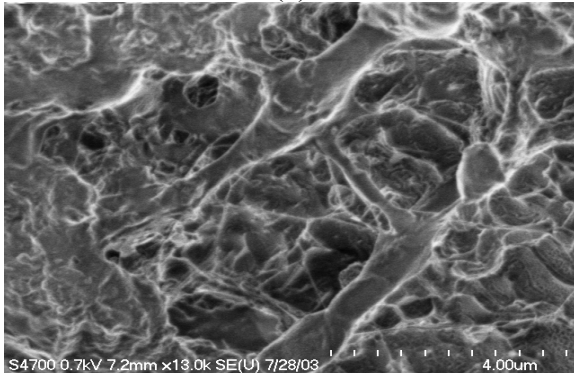
Atıksu arıtma tesislerinde oluşan biyolojik çamurların klasik tanımı; *rijit ve küresel taneciklerden oluşan katı ve sıvı olmak üzere iki faz* şeklinde yapılmaktadır. Gerçekte çamur yapısı bu basit tanımın çok ötesinde, hidrofilik polimerik materyallerden oluşan bir katı matriksi içinde hapsolmuş sıvıyı da içine alan jelimsi bir yapı göstermektedir. Arıtma çamurlarının jelimsi yapısını tanımlayan reometrik analizler, elektron mikroskobu görüntülerinin kullanılması gibi yöntemler çamurun jel yapısını kanıtlamıştır (Poxon 1996, Ayol 2005.a, Dursun ve Dentel 2005, Dursun ve Dentel 2007). Çamurun jel yapısını gösteren cryo-stage SEM (elektron mikroskobu) ile alınmış olan sodyum aljinat, anaerobik çürük çamur ve polimer şartlandırması uygulanmış aktif çamura ait görüntüler Şekil 2'de verilmektedir.

Aritma çamuru yapısının irdelenmesinde, yeni bir model olarak uygulanan jel model yaklaşımı, çamurların su verme özellikleri ve şartlandırıcı dozunun belirlenmesinde önemli rol oynamak-

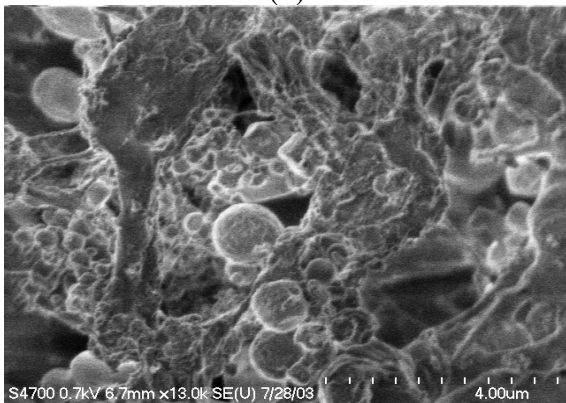
tadır. Başarılı bir çamur şartlandırma işlemi, çamurdaki katı partiküllerin daha çok bir araya getirilmesini değil, jel yapıyı kırarak çamur yapısı içinde hapsolan suyun açığa çıkarılmasını sağlamaktır. Bu etkiyi arttırıcı en iyi yöntem ise partikül-partikül birleşmelerini arttırmak yerine, şartlandırıcı maddelerin jel yapının içine daha iyi penetre olmasını sağlayacak şekilde çamura kayma gerilmesi uygulanmasıdır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2. (a) 1% sodyum aljinat- algden elde edilmiş jelatin polisakkarit (Poxon, 1996), (b) anaerobik çürük çamur, (c) polimerle şartlandırılmış aktif çamur (Ayol 2005a)

Enzimlerle çamurun jel yapısının kırılarak, açığa çıkan çamur sıvısına karışan hücre dışı polimerik bileşenlerin biyolojik bozunması, bazı toksik maddelerin indirgenmesi, yararlı son ürün elde edilmesi mümkün görülmektedir. Mikkelsen ve Keiding (2002) EPS'in çamur floklarının stabilitesinde pozitif bir etkisinin olduğunu ve yüksek EPS konsantrasyonlarında çamur kekinde daha düşük katı madde oranı elde edildiğini belirtmişlerdir. Araştırmalarında, düşük EPS içerikli çamurların daha iyi su verme özelliklerine sahip olduğunu göstermişlerdir.

Biyolojik çamurlara inorganik katyonlar veya polimerik katyonik flokülant maddeler ilave edilerek, kimyasal şartlandırma işlemi uygulandığında; oluşan flokların içerisinde Şekil 2'de de gösterildiği gibi jelimsi bir yapının içinde oldukça önemli miktarda su kalmaktadır. Bu jelimsi yapı, biyolojik çamurların susuzlaştırılmasını zorlaştırmakta, sonuç olarak da elde edilen çamur kekinde düşük katı madde konsantrasyonlarına neden olmaktadır. Diğer bir olumsuz etki de şartlandırma işleminde kullanılan kimyasal madde tüketiminin fazla olmasına yol açmasıdır. Hatta zaman zaman fazla kimyasal kullanımının bile çamur kekinde istenen katı madde limitlerini sağlamaya yeterli olmadığı bilinmektedir.

Çamur arıtımında enzimlerin etkisi

Hidrolytik enzimlerin konsantrasyonları ve bu enzimlerin substratlarla oluşturdukları yapıların özellikle anaerobik çürüme prosesinde ne kadar önemli olduğu bilimsel çalışmalarla kanıtlanmıştır. Ancak, EPS bileşenleri hidrolytik aktivite gösteren hücre dışı enzimleri, bir ağ yapısı ile sınırlandırmaktadır. Anaerobik ve aerobik çürütme proseslerinde, enzim aktivitesinin azaldığı ve aerobik çürüme işleminde polisakkaritlerin artmasında glukozidaze aktivitesinin düşmesinin etken olduğu; anaerobik çürüme işleminde ise düşen enzim aktivitelerine bağlı olarak hem protein hem de polisakkarit bozunmasının olmadığı hatta bunların mertebe olarak aerobik çürüme işlemindeki değerlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Novak vd., 2003; Ayol, 2005a). Çamurların içeriğindeki EPS'in rolünün engellenmesi için bir metodun geliştirilmesi, çamur-

ların su verme özelliklerinin artırılmasında oldukça büyük bir avantaj olacağı öngörülmektedir (Ayol, 2007; Ayol, 2005b).

Çamurlara yoğun bir mekanik karıştırma işleminin uygulanması gibi fiziksel metotlar, EPS' in bu olumsuz etkilerini kırmak için denenmiş olmakla beraber, bu işlemle anaerobik çürütme işleminde oldukça az miktarda polimerik bileşenin bozunduğu belirlenmiştir. Oksidasyon gibi kimyasal metotlara bakıldığında ise, bu metotlarda değişmez bir şekilde oldukça yüksek miktarlarda çözünmüş organik maddenin açığa çıktığı görülmüştür. Bu durum da özellikle çürütücü üst sıvısı gibi yan akımların arıtma tesisi girişine geri döndürülmesi halinde, ikincil arıtma proseslerine ilave organik yük getireceğinden kesinlikle istenmemektedir.

Thomas ve diğerleri (1993) tarafından yapılan bir çalışmada, enzimatik arıtımın arıtma çamurlarının su verme özelliklerini geliştirdiği rapor edilmiştir. Enzimatik arıtım, sadece EPS bileşenleriyle ilgilendiğinden ve bunun da ötesinde enzimin katalitik rolü nedeniyle göreceli olarak, düşük dozlarda bile etkin olmasıyla oldukça uygun bir seçenek olarak görünmektedir. EPS'in bozunması (degradasyonu) uygun bir enzimin ya da enzim karışımından oluşan uygun bir yapının seçimiyle kontrol edilebilir. Thomas ve diğerlerinin (1993) çalışmasında, Kapiler Emme Süresi (KES) testleri sonuçlarında çok önemli gelişmeler gözlemlenmektedir.

Sarkar ve diğerleri (2003) tarafından Amerika Birleşik Devletleri Patent Ofisine (US-Patent Office) yapılan ve halen değerlendirme aşamasında olan bir başvuruda, araştırmacılar bazı selülotik enzimler ve oksidant maddeler yardımıyla çamurların su verme özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir.

Enzimatik arıtımın çamurların su verme özellikleri üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda (Ayol, 2005a; Ayol ve Dentel 2005) enzimatik arıtımın biyolojik çamurların su verme özelliklerini arttırdığı yönündeki hipotezin doğru olup olmadığı belirlenmeye çalışılmış ve sadece KES analizinin su verme özelliklerini değerlendirmeye

de yeterli olmadığı vurgulanmıştır. Kullanılan enzim formülasyonu karışım halinde olup, proteaz, lipaz ve diğer hidrolitik enzimleri içermektedir. Bu çalışmalarda, katı madde içeriği sırasıyla %3.2 ve %2.6 olan anaerobik çürük çamur örnekleri iki farklı kentsel atıksu arıtma tesisinden alınmıştır. Alınan örnekler, hem enzim ilavesi olmadan hem de farklı konsantrasyonlarda enzim ilavesi yapılarak 35 °C'de 16 saat inkübe edilmiştir. Inkübe edilen örnekler, farklı hacimlerdeki Percol 757 katyonik polielektrolit çözeltisi ile şartlandırılarak, gerçek ölçekte işletilen bantlı filtre pres ünitelerini simüle eden, laboratuvar ölçekli "Crown Press" adı verilen üniteye susuzlaştırılmıştır. Sonuç olarak, enzim ilavesinin çamurların susuzlaştırılmasında oldukça pozitif etkilerinin bulunduğu belirtilmiştir. Örneğin, enzim ilavesi olmaksızın 500 mg/L polimer ilavesi yapılması halinde susuzlaştırılan çamur kekinin katı madde içeriği %24 iken, aynı örneğe 20 mg/L enzim ilavesi yapılarak 500 mg/L polimer ile şartlandırılarak susuzlaştırıldığında bu değer %42 olarak bulunmuştur. Enzim ilavelerinin EPS bozunmasında etkili olarak bu bileşenleri önemli miktarlarda azalttığı da rapor edilmiştir.

La Cour Jansen ve diğerleri (2004) ve Wawrzynczyk ve diğerleri (2003) tarafından yapılan laboratuvar ve küçük ölçekli pilot reaktör denemelerinde, enzimlerle ön arıtım uygulanmış kentsel arıtma çamuru örneklerindeki partikül haldeki organik madde içeriğinin enzim ilave edilmemiş örneklere göre daha çabuk ve etkin olarak hidrolize olduğu belirtilmiştir. Aynı araştırmacılar, enzimlerle ön arıtma uğramış çamurların anaerobik olarak çürütülmesinde yine hiç enzim ilave edilmemiş çamurlarinkine göre daha fazla metan üretiminin olduğunu bildirmişlerdir.

Barjenbruch ve Kopplow (2003)'un çalışmasında, çamur floklarının ayrıştırılması amacıyla uygulanan ön arıtma işlemlerinde, çamurun karbon içeriğinin mikrobiyal aktivilere bağlı olarak daha hızlı ve çabuk dönüştürüldüğü ifade edilmektedir. Bu nedenle araştırmacılar, termal, enzimlerle veya mekanik yöntemlerle flok ayrıştırma mekanizmaları uygulanmış çamurların

anaerobik olarak çürütülmesi üzerine yaptıkları çalışmada, termal işlemin enzim uygulanan çamura göre çürütücüdeki köpük kontrolünde ve biyogaz üretiminde %20 kadar daha verimli olduğunu rapor etmişlerdir. Bununla birlikte enzim uygulaması dışındaki diğer yöntemlerin ilave ilk yatırım maliyetleri getirdiği de göz önünde bulundurulmalıdır.

Whiteley ve diğerleri (2003) tarafından yapılan bir araştırmada, lipaz enzim aktivitesinin çamurun partikül haldeki organik madde içeriği ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Enzim aktivitesini arttırmak amacıyla çamura ses dalgaları uygulanmış ve anaerobik reaktörlerdeki çamurun içerdiği enzimlerin, üst sıvıya geçmesi sağlanmıştır. pH 6.5-8.0 aralığında ve sıcaklık 50–60°C aralığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Lipaz enzimi metanojenik reaktörlerde bu optimum değerlerde bir kararlılık gösterirken, sülfür indirgeme koşullarında çok daha az bir kararlılık göstermiştir. Sülfür ve sülfid lipaz aktivitesini artırıcı yönde hareket ederken, sülfat reaktörlerdeki aktiviteyi azaltıcı yönde etki oluşturmuştur. Çalışmada, partikül haldeki organik yapı içinde hapsolan enzimlerin açığa çıkmasıyla, çamurdaki polimerik materyallerin hidrolizinin artırılmasının mümkün olduğu belirtilmektedir.

Ayol ve diğerleri (2007) tarafından yapılan çalışmada, kentsel arıtma çamurları üzerinde kullanılan glukozidaz enzimlerinin etkileri, pilot ölçekte işletilen anaerobik ve aerobik reaktörlerde araştırılmıştır. Bu çalışmada, bu enzimlerin anaerobik reaktörlerde su verme özelliklerinin geliştirilmesi, EPS'in biyolojik olarak bozunmasının arttırılması, biyogaz üretiminin arttırılması gibi pek çok olumlu etkisi olduğu bulunmuştur. Buna karşılık kontrol reaktörü bulgularıyla karşılaştırıldığında aerobik reaktörlerde su verme özellikleri üzerine farklı sonuçların olmadığı gözlenmiştir. Araştırma, bu enzimler dışındaki hidrolitik ve selülotik enzimler ve bunların karışımlarıyla devam etmektedir.

Sonuçlar

Günümüzde tüm dünyada olduğu gibi ülkemiz ve Avrupa ülkelerinde yenilenebilir enerji kay-

naklarından enerji üretiminin arttırılması ve atık azaltımı esasları üzerine, çamurların biyolojik olarak bozunmasının arttırılması iyi bir strateji olarak yerini almıştır. Bu bağlamda çamurların enzimlerle arıtımı, çamurun katı kısmının azaltılması, çamurların anaerobik olarak çürütülmesinde daha fazla miktarda ve metan içeriği yüksek biyogaz eldesi, çamur su verme özelliklerinin iyileştirilmesi, çamurların susuzlaştırılmasında daha az kimyasal şartlandırıcı tüketiminin sağlanması ve daha az enerji sarfiyatı, elde edilen yüksek kaliteli son ürün ve arıtma tesislerindeki yan akımların yükünün azaltılması gibi sayılabilecek daha pek çok nedenden dolayı üzerinde önemle durulması gereken bir yöntem olarak değerlendirilmelidir. Etkin bir flok ayırıştırma ve şartlandırma stratejisi olarak enzimlerle çamur arıtımı konusunda detaylı araştırmalar yapılmalıdır.

Bu makale kapsamında, arıtma çamurlarının enzimlerle arıtımının flok ayırıştırma mekanizmaları ve çamur miktarının azaltılması üzerine olan etkileri belirtilerek enzimlerin çamurların su verme özellikleri üzerine etkilerinin araştırıldığı bazı önemli bilimsel araştırmaların sonuçları derlenerek sunulmuştur.

Kaynaklar

- Ayol A., Filibeli A., Sir D., Kuzyaka E. (2007). Aerobic and anaerobic bioprocessing of activated sludge: Floc disintegration by enzymes. *Proceedings of IWA Specialist Conference on Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks, and Opportunities*, 755-764, Antalya.
- Ayol, A. (2005.a). Enzymatic treatment effects on dewaterability of anaerobically digested biosolids-I: Performance evaluations, *Process Biochemistry*, **40**, 7, 2427–2434.
- Ayol, A., Dentel, S.K., (2005). Enzymatic treatment effects on dewaterability of anaerobically digested biosolids-II: Filterability and Drainability Simulations, *Process Biochemistry*, **40**, 7, 2435–2442.
- Ayol, A., (2005b). Arıtma çamurlarının su verme özelliklerinin geliştirilmesinde yeni bir uygulama: enzimlerle arıtma proje önerisi, TÜBİTAK 104Y375 Nolu proje 1. Gelişme Raporu.
- Bailey, J.E. ve Ollis, D.F., (1986). *Biochemical Engineering Fundamentals*, 2nd edition, McGraw Hill.

- Barjenbruch M., Kopplow O., (2003). Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge, *Advances in Environmental Research*, **7**, 715–720.
- Baudez J.C., Ginisty P., Peuchot C., Spinosa L. (2007). The preparation of synthetic sludge for lab testing. Proceedings of IWA Specialist Conference on Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks, and Opportunities, 469-477, Antalya.
- Chu C.P., Chu C.P., Chang B.V., Liao G.S., Jean D.S., Lee D.J. (2001). Observation on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge. *Water Research*, **35**, 4, 1038–46.
- Dursun, D., Ayol, A., Dentel, S.K., (2004). Physical characteristics of a waste activated sludge: Conditioning responses and correlations with a synthetic surrogate, *Water Science and Technology*, **50**, 9, 129-136.
- Dursun D., Dentel S.K. (2007). The importance of structural and gel fractions in determining shear sensitivity of sludge. Proceedings of IWA Specialist Conference on Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks, and Opportunities, 721-730, Antalya.
- Dursun D., Dentel S.K. (2005). Sludge as a gel like material. I. Ulusal Aritma Çamurları Sempozyumu-AÇS2005 Bildiriler Kitabı, 77-86, İzmir .
- Report of the Commission on Enzymes of the International Union of Biochemistry*. Oxford: Pergamon Press; 1961.
- Enzyme Nomenclature*. Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology. New York: Academic Press; 1992.
- Goodwin JAS, Forster CF. (1985). A further examination into the composition of activated sludge surfaces in relation to their settlement characteristics, *Water Research*, **19**, 4, 527–33.
- Houghton, J.I. and Stephenson, T. (2002). Effect of influent organic content on digested sludge extracellular polymer content and dewaterability. *Water Research*, **36**, 3620-3628.
- Jain, S., Lala, A.K., Bhatia, S.K., and Kudchadker, A.P., (1992) Modeling of hydrolysis controlled anaerobic digestion, *J Chem Tech Biotechnol*, **53**, 337-344.
- La Cour Jansen, J., Davidsson, A., Dey, E. S., Norrlöw, O. (2004). Enzyme-assisted sludge minimization, In Chemical Water and Wastewater Treatment VIII, Gothenburg Symposium, 345-353, Orlando, FL, United States.
- Li D-H, Ganczarczyk J. (1990). Structure of activated sludge flocs, *Biotechnol Bioeng* **35**, 1, 57–65
- Liu Y., Tay J.H. (2001). Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process, *Biotechnol. Adv.*, **19**, 2, 97–107.
- Mikkelsen, L.H. (1999). A physical chemical approach to the floc strength concept-with dewatering implications, *Ph.D. Dissertation*, Aalborg University, Denmark.
- Mikkelsen LH, Keiding K. (2002). Physicochemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering, *Water Research*, **36**, 2451–2462.
- Müller, J. A. (2000). Disintegration as a key-step in sewage sludge treatment, *Water Science Technology*, **41**, 8, 123–130.
- Muller J.A, Winter A., Strükmann G. (2004). Investigation and assessment of sludge pre-treatment processes, *Water Science and Technology*, **49**, 10, 97-104.
- Novak JT, Sadler ME, Murthy SN. (2003) Mechanisms of floc destruction during anaerobic and aerobic digestion and the effect on conditioning and dewatering of biosolids, *Water Research*, **37**, 3136–44.
- Ormeci, B., Vesilind P.A. (2000). Development of an improved synthetic sludge: A possible surrogate for studying activated sludge dewatering characteristics, *Water Research*, **34**, 1069-1078.
- Poxon, T.L. (1996). Structure and dewaterability in anaerobically digested sludge. In Proceedings of the Water Environment Federation WEFTEC, Residuals and Biosolid Management Collection Systems, Dallas, Texas, 2, 167-178.
- Sanin F.D., Vesilind P.A. (1996). Synthetic sludge: A physical/chemical model in understanding bioflocculation, *Water Environment Research*, **68**, 927-933.
- Sarkar, J., Shah, J., Ramesh, M., (2003). Method of dewatering sludge using enzymes, US- Patent Application.
- Speece RE., (1996). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater. Nashville Tennessee, USA: Archae Press.
- Thomas, L., Jungschaffer, G., ve Sprossler, B. (1993). Improved sludge dewatering by enzymatic treatment, *Water Science and Technology*, **28**, 1, 189-192.
- Wawrzynczyk, J., Dey, E. S., Norrlöw, O., Jansen, J. I. C. (2003). Alternative method for sludge reduction using commercial enzymes, In 8th CIWEM/Aqua Enviro European Biosolids and Organic Residuals Conference (P. Lowe and J. A.

- Hudson, eds.), 1-5. Aqua Enviro Technology Transfer, Wakefield, West Yorkshire, UK.
- Wei Y., Van Houten R.T., Borger A.R., Eikelboom D.H., Fan Y. (2003). Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment, *Water Research*, **37**, 4453–4467.
- Whiteley C.G., Lee D.J. (2006). Enzyme technology and biological remediation, *Enzyme and Microbial Technology*, **38**, 291–316.
- Whiteley, C.G., Burgess, J.E., Melamane, X., Pletschke B., Rose P.D., (2003). The enzymology of sludge solubilisation utilizing sulphate-reducing systems: the properties of lipases, *Water Research*, **37**, 289–296.