

Ön çökeltme çamuru fermentasyonunda pH'nın çözünmüş besi maddesi oluşumuna etkisi

Emine UBAY ÇOKGÖR^{*1}, Didem OKUTMAN TAŞ¹, Gülsüm Emel ZENGİN¹, Derin ORHON²

¹ İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

² Türkiye Bilimler Akademisi, Piyade Sokak No. 27, 06550 Çankaya, Ankara

Özet

Çalışma kapsamında pH'nın ön çökeltme çamuru fermentasyonu sonucu çözünmüş besi maddesi oluşumuna etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda pH kontrollü ve kontrolsüz koşullarda paralel deney setleri yürütülmüştür. 20 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen ön çökeltme çamuru fermentasyonu sonucunda çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) salımı ortalama 14 mg/L olarak hesaplanmıştır. Bu değere karşı gelen Uçucu Yağ Asiti (UYA) oluşumu ise 11.7 mg/L KOİ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değer, toplam biyolojik ayrışabilir KOİ içeriğinde %5 artışa karşı gelmektedir. Bu değere karşı gelen UYA üretimi ise ortalama 9.2 mg KOİ/L olarak belirlenmiştir. Fermentasyon sonrasında azot (0.4 mg/L) ve fosfor (0.1 mg/L) şeklinde besi maddesi salımlarının ihmal edilebilecek düzeyde olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan bütün deneylerin sonucunda asetik asit üretimi toplam UYA'nın %45'inden fazlasını oluşturmuştur. Yüksek pH değerlerinde ve başlangıç UAKM değerlerinin arttığı durumlarda UYA'nın asetik asit içeriğinde düşüş, propiyonik asit ve C₄-C₅ asitlerinin oranlarında artış gözlenmiştir. Ön çökeltme çamurunda pH ayarının ve kontrolünün 5.5 ve 6 değerlerinde fermentasyon reaksiyonunu olumsuz yönde etkileyerek daha düşük konsantrasyonda UYA oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda pH ayarının ve kontrolünün 5.5 ve 6 değerlerinde asidojenik fazda gecikmeye ve reaksiyon süresinin uzamasına neden olduğu görülmüştür. Yüksek pH değerlerinde ise (pH 7.5) hidroliz fazında iyileşme saptanmış, ancak düşük pH değerlerinde olduğu gibi yüksek pH değerlerinin de asidojenik fazı olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. Çamurun başlangıç pH değerine yakın olan pH 6.5 ve 7 kontrollü setleri ise kontrolsüz setlerle aynı sonuçları verdiği için pH kontrolünün ekonomik anlamda uygulanabilir olmadığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Besi maddesi giderimi, çözünmüş fermentasyon ürünleri, KOİ bileşenleri, kütle dengesi, uçucu yağ asitleri.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Emine UBAY ÇOKGÖR. ubay@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 76.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ İnşaat Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Birincil çamur fermentasyonu ürünlerinin besi maddesi gideren aktif çamur sistemlerine etkisinin incelenmesi" adlı TÜBİTAK İÇTAG-Ç018 nolu araştırma projesinden hazırlanmıştır. Makale metni 27.10.2009 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 28.10.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Influence of pH on soluble substrate generation with primary sludge fermentation

Extended Abstract

A significant function of primary sludge fermentation is now regarded as the generation of soluble organic compounds, in particular Volatile Fatty Acids (VFAs), that are necessary for Biological Nutrient Removal (BNR) processes. VFAs are by nature readily biodegradable and therefore most suitable carbon source for denitrification. Their presence in sufficient quantity is also required for biological phosphorus removal systems. The merit of primary sludge fermentation is partial conversion of the settled Chemical Oxygen Demand (COD) into soluble and mostly readily biodegradable components and especially VFAs. In fact, pre-fermentation essentially sustains the first phase of anaerobic biodegradation. It is basically characterized by the generation of soluble COD.

The study was undertaken to evaluate the effect of pH control on the generation of soluble fermentation products from primary sludge. The effect was tested by running parallel experiments under pH controlled and uncontrolled conditions. Primary sludge samples were taken from the Atakoy treatment plant, a small domestic wastewater treatment facility located in Istanbul, Turkey. The effect of pH on primary sludge fermentation was assessed using a series of experiments where the pH of the anaerobic reactor was sequentially adjusted and maintained at the following pH values: 5.5, 6, 6.5, 7, and 7.5 throughout the tests (controlled series).

In fermentation experiments conducted at 20 °C without pH control, the average soluble COD release was 14 mg per liter of wastewater treated, representing a potential increase of 5% in the biodegradable COD content of the primary sedimentation effluent. 27% lower VFA production was observed at pH 5.5, 18% at pH 6.0 and 12% at pH 7.5. The corresponding average VFA generation was 9.2 mg COD/L. Similarly, soluble COD generation was 10% lower at pH 5.5 and remained practically the same at pH 6.0. Increasing the pH to 7.5 resulted in 26% higher soluble COD generation indicating that higher pH favored hydrolysis but not acidification.

Experimental assessment of VFAs composition indicated the predominance of acetic acid in fermentation products. In the majority of runs, the acetic acid fraction of the total VFA was over 45%. The average

COD equivalent of VFAs was computed as 1.36 mg COD mg/L VFA for uncontrolled pH conditions. Increasing the pH level of primary sludge fermentation, the acetic acid percentage of the generated VFAs significantly decreased leading to the production of more propionic acid and C₄-C₅ (butyric, izobutyric, valeric ve izovaleric) acids. The highest percentage of the acetic acid production was around 70%, observed at pH 5.5.

In experiments where pH was not controlled, the soluble TKN concentration released changed in the range of 75–175 mg/L with an average value of 97 mg/L, presumably depending on wastewater quality and resulting primary sludge characteristics. The soluble TKN represented on the average 2% of the VSS reduced, 4.6% of the soluble COD released and 5.7% of the VFA COD generated (0.057 mg N/mg COD_{VFA}). Soluble P release was practically the same for experiments with pH controlled and uncontrolled runs with an average value of around 20 mg/L. This level corresponded to 1.3–1.4% of the VFA COD produced (0.013 mg P/mg COD_{VFA}).

Sludge fermentation experiments without pH control induced an average soluble COD release of 14 mg/L, which varied in the range of 8.4–19.6 mg COD/L. In terms of mass balance, this represents 5% of the biodegradable COD in the primary sedimentation effluent, which would be increased to 279 mg COD/L if the fermenter supernatant were to be added back to the effluent stream. The corresponding average VFA generation was calculated as 11.7 mg COD/L. Also, 0.6 mg/L of the nitrogen and 0.1 mg/L of phosphorus removed by settling were released with primary sludge fermentation.

pH adjustment and control outside the initial pH of the primary sludge had a negative effect on VFA generation. Two general comments may be associated with the pH control (i) delay in acidification/longer fermentation times (ii) lower VFA production. pH adjustment and control in the range of 5.5–6.0 had a negative effect on fermentation efficiency, mainly observed as lower VFA generation and delay in acidification and longer fermentation times. A similar negative effect was also observed when the pH was increased to 7.5. pH control in the 6.5–7.0 range, close to the initial pH of the primary sludge essentially yielded the same results and did not prove meaningful.

Keywords: Nutrient removal, soluble fermentation products, COD fractions, mass balance, volatile fatty acids.

Giriş

Ön çökeltme çamurunun fermentasyonunun en önemli işlevlerinden biri özellikle biyolojik besi maddesi gideren sistemlerde gerekli olan Uçucu Yağ Asitleri (UYA) şeklinde çözünmüş organik madde üretmesidir. Kısa zincirli uçucu yağ asitleri (asetik, propiyonik, bütirik ve izo-bütirik asit) karbonhidratların, proteinlerin ve yağların fermentasyonu sonucunda, uzun zincirli yağ asitleri ise (valerik ve izo-valerik asit) proteinlerin fermentasyonu sonucunda üretilmektedir (McInerney vd., 1988). Uçucu yağ asitleri yapı olarak kolay ayrışabilen yapıda olduklarından çoğunluğu denitrifikasyon prosesi için uygundur. Aynı zamanda uçucu yağ asitlerinin yeterli miktarda bulunması biyolojik fosfor gideren sistemlerin uygun bir şekilde çalışabilmesinde de önem kazanmıştır (Mladenovski, 1991). Ham atıksudaki KOİ/N ve KOİ/P oranları, sistemdeki karbonun etkin biyolojik besi maddesi giderebilme kapasitesini belirlemede kullanılmaktadır. Biyolojik azot gideriminde (denitrifikasyon), kütle dengesi hesaplamaları sonucunda gözlemlenen heterotrofik dönüşüm oranı ve seçilmiş çamur yaşı için, sistemde bulunması gereken kullanılabilir organik karbonun KOİ/N oranının 4'ün üzerinde olması gerekmektedir (Orhon ve Artan, 1994). Etkin fosfor gideren sistemlerde ise bu oran çok daha fazla olup KOİ/P oranı 8-15 g KOİ/g P aralığında değişmektedir (Henze ve Mladenovski, 1991).

Ön çökeltme işlemi ile sistemden giriş KOİ değerinin genellikle %30-35 kadarı giderilebilmektedir (Cokgor vd., 2006; Arnai vd., 2006). Fakat işletim sisteminin verimini gösteren en önemli parametre, sistemdeki mevcut KOİ'nin biyolojik arıtılabilirlik özellikleridir. Bu bağlamda, Okutman ve diğerleri (2001) tarafından tanımlanmış olan çok düşük hidroliz katsayısına sahip (1 gün⁻¹) çökebilir KOİ, çok yavaş biyolojik ayrışabilme özelliğine sahiptir. Ön çökeltme çamurunun fermentasyonundaki asıl amaç, çökebilir KOİ bileşeninin, çözünmüş ve çoğunlukla kolay ayrışabilir ve özellikle uçucu yağ asitlerine dönüştürülmesidir. Aslında, ön-fermentasyon, anaerobik biyolojik arıtmanın ilk safhasını oluşturmaktadır. Bu safha, hidroliz

ve asidojenik adı verilen iki ardışık prosten oluşmaktadır. Hidroliz adımında, partikül yapıdaki veya yüksek moleküler ağırlığa sahip organik maddeler basit çözünmüş bileşenlere parçalanır. Bu adım genelde çözünmüş KOİ oluşumu ile karakterize edilir. Bir sonraki adım olan asidojenik fazda ise, oluşan bu çözünmüş organik maddeler uçucu yağ asitlerine dönüştürülür. Daha önce yapılan bir çalışmada, fermente olmuş çıkış atıksuyunun ilavesi ile denitrifikasyon hızında 1.8 kg NO_x-N/m³.gün, fosfor giderim veriminde de %40 kadar bir artış gözlemlenmiştir (Gonçalves vd., 1994). Buna ilaveten, yapılan bir başka çalışmada ise, çözünmüş fermentasyon ürünlerinin ilave edilmesi sonrasında denitrifikasyon hızı 6 g NO₃-N/kg KOİ_{top}.saat olarak belirlenmiş, fakat ayrı ayrı asetat ve propiyonat ilavesi yapıldığında ise denitrifikasyon hızları sırasıyla 3.8 ve 1.7 g NO₃-N/kg KOİ_{top}.saat olarak belirlenmiştir (Moser-Engeler vd., 1998). Asit fermentasyonu esnasında, uçucu yağ asitlerinin yanında besi maddesi salınımı da gözlemlenmektedir. Moser-Engeler ve diğerleri (1998) 0.02-0.06 g NH₄-N/g KOİ ve maksimum 0.005 g PO₄-P/g KOİ olacak şekilde azot ve fosfor salınımlarını belirtmişlerdir. Bannister ve diğerleri (1998) ise ön çökeltme çamurunda azot ve fosfor salınımlarını sırasıyla 0.005-0.018 mg N/mg başlangıç KOİ ve 0.002-0.008 mg P/mg başlangıç KOİ olarak hesaplamışlardır.

pH parametresi ön çökeltme çamurunun fermentasyonunu önemli ölçüde etkileyen faktörlerden biridir. Skalsky ve Daigger (1995) pH'nın 4.4 ila 7 arasında değişiminin UYA oluşumuna önemli bir etkisi olmadığını fakat pH 7'nin üstüne çıktığında uçucu yağ asidi oluşumunun inhibe olduğunu belirtmişlerdir. Rodriguez ve diğerleri (1998) farklı pH değerlerinde fermentasyon ürünleri oluşumu için bir model geliştirmiş ve bu modele göre nötral pH'da en çok asetatın, düşük pH'larda bütiratın ve pH=5.5'in altında ise etanolün oluşacağını söylemişlerdir. Ahn ve Speece (2006) mevsimsel değişimlerin hidroliz aşamasında son derece etkili olabileceğini fakat bu değişimlerin asidojenik adımda bir etkisinin beklenmediğini

belirtmişlerdir. Ahn ve Speece (2006) alkali koşullarda (pH=9) asidojenik fazda UYA oluşumunun yüksek olacağını vurgulamışlardır. Fakat unutulmamalıdır ki, hidrolitik enzim aktivitesi uygulama pH'sına göre çok değişebilmektedir ve yüksek alkali koşullarda hidroliz adımı biyolojik olmayan prosesler tarafından gerçekleştirilebilmektedir (Batstone vd., 2002)

Bu çalışmanın amacı, ön çökeltme çamuru fermentasyon ürünlerinin üretimine pH'nın etkisinin belirlenmesidir. Bu etki, pH kontrollü ve kontrolsüz olmak üzere yürütülen paralel deneyler kapsamında detaylı bir şekilde incelenmiştir. Buna ilaveten, ön çökeltme çamuru fermentasyonunun çözünmüş azot ve fosfor üretimine olan etkisi kontrollü ve kontrolsüz pH koşullarında araştırılmıştır.

Materyal ve metot

Ön çökeltme çamuru Ataköy Eysel Atıksu Arıtma Tesisi'nden alınmıştır. pH'nın ön çökeltme çamuru fermentasyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmada anaerobik reaktörün pH'sı ardışık olarak 5.5, 6.0, 6.5, 7.0 ve 7.5 değerlerine ayarlanmıştır (kontrollü deney seti). Reaktörün pH'sı otomatik pH kontrolör yardımıyla 0.1 N HCl veya 0.1 N NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Ön çökeltme çamurunun pH ayarlamasının fermentasyon prosesi üzerine etkisini belirlemek için aynı ön çökeltme çamuru ile pH ayarı yapılmadan paralel reaktörler işletilmiştir (kontrolsüz deney seti). Fermentasyon deneyleri 10 L'lik laboratuvar ölçekli reaktörlerde gerçekleştirilmiş ve çalışma süresince reaktörler 22°C sabit sıcaklıkta inkübe edilmiştir. Anaerobik şartlar, fermentörün kapağının sıkı bir şekilde kapatılması ile sağlanmıştır. Reaktörler 150 rpm hızında mekanik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak tam karışım sağlanmıştır. pH, Uçucu Yağ Asitleri (UYA), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM), Toplam Kjeldal Azotu (TKN), Çözünmüş TKN (STKN), Amonyak Azotu (NH₄-N), Toplam Fosfor (TP), Çözünmüş Fosfor (SP) ve Ortofosfat (PO₄-P) parametreleri düzenli olarak alınan örneklerde izlen-

miştir. KOİ ve UYA parametreleri dışında bütün parametreler Standart Metodlar'da (APHA, 1995) belirtildiği gibi ölçülmüştür. Fermentörden günde üç defa alınan UYA numuneleri hemen santrifüj edilmiş ve 0.45 µm membran filtrelerden UYA kaybını engellemek için pozitif basınç altında süzümüştür. UYA konsantrasyonları KOİ'ye, uygun katsayılar kullanılarak çevrilmiştir (asetik asit-1.067; propiyonik asit-1.514; bütirik asit ve izobütirik asit-1.818; valerik ve izovalerik asit- 2.039). Bütirik, izobütirik, valerik ve izovalerik asitleri C₄-C₅ asitleri olarak tanımlanmıştır. AKM ve UAKM parametrelerinin belirlenmesinde Whatman GF/C camelyafi filtreler kullanılmıştır. KOİ ölçümleri ISO 6060 (ISO, 1986)'da tanımlandığı şekilde gerçekleştirilmiştir. UYA'lar gaz kromatografisi cihazı ile (Agilent 6890N) FID detektörü ve 0.53 mm iç çapında, 10 m uzunluğunda kapiler kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Deneysel sonuçlar

pH'nın UYA oluşturma potansiyeli üzerine etkisi

Çalışma kapsamında işletilen beş farklı deney setinden bir yıl süreyle alınan ön çökeltme çamuru numunelerinden elde edilen veriler bu bölümde değerlendirilmiştir. Ön çökeltme çamur numunelerinin pH'sı 6.72-6.84 aralığında gözlemlenmiştir ve kontrollü deney setlerinin pH değerleri bu aralığa göre belirlenmiştir. pH 6.5 ve pH 7.0 deney setleri çamurun orijinal pH değerlerinde, pH 5.5 ve 6.0 deney setleri çamurun orijinal pH'sından düşük değerlerde ve pH 7.5 deney seti ise çamurun orijinal pH'sından yüksek değerlerde ön çökeltme çamurunun UYA oluşturma potansiyelini belirlemek için yürütülmüştür. Deney setlerinin sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Ön çökeltme çamurunun UAKM konsantrasyonu, UYA oluşumu açısından önemli bir parametredir. Çalışma sırasında, çamur numunelerinin alındığı atıksu arıtma tesisinin ön çökeltme ünitesinin alt akımında UAKM konsantrasyonu 10000 – 20000 mg/L değerleri arasında gözlemlendiği için ön çökeltme çamur numunelerinin UAKM konsantrasyonları tam ölçekli sistemi temsil edebilmesi açısından 11400–19500 mg/L aralığında seçilmiştir. Ön çökeltme çamurunun başlangıç UAKM konsantrasyonu

Tablo 1. pH'nın UAKM azalması ve UYA oluşumuna etkisi

	pH (başlangıç- bitiş)	Başlangıç UAKM (mg/L)	Çıkış UAKM (mg/L)	Başlangıç KOİ (mg/L)	Azalma Δ UAKM (mg/L)	UAKM giderimi (%)	Δ UYA (mg/L)	Δ UYA KOİ (mg/L)	Δ Çöz KOİ (mg/L)	Δ UYA KOİ/ Δ Çöz KOİ	Δ UYA/ Δ UAKM	Δ UYA KOİ/ Δ UAKM KOİ*	Δ Çöz KOİ/ Δ UAKM KOİ
K	5.5-5.5	11530	8625	20000	2905	25	590	741	1195	0.62	0.20	0.15	0.24
KZ	6.8-6.7	11530	7950	20000	3580	31	810	1067	1325	0.81	0.23	0.17	0.22
K	6.0-6.0	13080	9850	20000	3230	25	890	1128	1945	0.58	0.28	0.23	0.40
KZ	6.7-6.9	13080	7550	20000	5530	42	1090	1393	1945	0.72	0.20	0.17	0.23
K	6.5-6.5	19500	14000	32000	5500	28	2540	3530	3945	0.89	0.46	0.39	0.44
KZ	6.7-5.8	19500	14800	32000	4700	24	2490	3460	3845	0.90	0.53	0.45	0.50
K	7.0-7.0	15640	9630	26950	6010	38	2106	2799	3145	0.89	0.35	0.27	0.31
KZ	6.7-5.9	15640	7500	26950	8140	52	2390	3177	3621	0.88	0.29	0.23	0.26
K	7.5-7.5	11400	8440	18000	2960	26	567	793	1412	0.56	0.19	0.17	0.31
KZ	6.8-6.7	11400	8400	18000	3000	26	646	930	1045	0.89	0.22	0.20	0.22

*UAKM KOİ başlangıç partiküler KOİ'nin başlangıç UAKM'sine oranından hesaplanmıştır (ortalama=1.63 mg UAKM/mg KOİ)

K : kontrollü; KZ: kontrolsüz

artıkça oluşan UYA konsantrasyonunun da arttığı gözlemlenmiştir (Tablo 1). Başlangıç UAKM konsantrasyonu 19500 mg/L olan pH 6.5 deney setinde en yüksek UYA oluşumu belirlenmiştir. pH 6.5 deney setinin kontrolsüz paralel setinde 2490 mg/L UYA ve 3845 mg/L çözünmüş KOİ oluşmuştur. Oluşan çözünmüş KOİ'nin %90'ı UYA olarak ölçülmüş ve giderilen UAKM konsantrasyonu başına oluşan UYA konsantrasyonu 0.53 olarak hesaplanmıştır. Kontrolsüz setlerde, UAKM konsantrasyonundaki azalma %26-52 değerleri arasında, UYA oluşumu 646-2490 mg/L konsantrasyon aralığında ve çözünmüş KOİ oluşumu ise 1045-3460 mg/L arasında gözlemlenmiştir. Kontrolsüz setlerde fermentasyon reaksiyonu sonunda pH'nın düştüğü ancak gözlenen en düşük pH değerinin 5.84 olduğu tespit edilmiştir. Kontrolsüz setlerin dördünde oluşan çözünmüş KOİ'nin %81 ile %90'ı UYA olarak hesaplanırken sadece 2.deney setinde bu değer %72 olarak belirlenmiştir.

Şekil 1'den de görüldüğü üzere ön çökeltme çamurunun pH'sının başlangıç değerinden farklı pH'lara ayarlanmasının çamurun UYA oluşturma potansiyelini olumsuz yönde etkilediği bulunmuştur. Şekil 1'de pH 5.5, 6.0, 6.5 ve 7.0 değerlerinde pH'sı sabit tutulan kontrollü deney setleri ile kontrolsüz paralel setlerinin UYA profilleri gösterilmiştir. pH 5.5'da %27, pH 6.0'da %18 ve pH 7.5'da %12 daha az UYA oluşumu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlardan hareketle pH kontrolünün asidojenik fazda ötelemeye ve daha düşük UYA oluşumuna neden olduğu düşünülmüştür. Çözünmüş KOİ oluşumunda da benzer şekilde kontrollü setlerde düşüş görülmüştür. Ancak pH 7.5 deney setinde çözünmüş KOİ oluşumunun %26 artmasından dolayı yüksek pH değerlerinin hidroliz fazını desteklediği tespit edilmiştir. Çamurun başlangıç pH değerlerine yakın olan pH 6.5 ve 7.0 kontrollü deney setlerinin sonuçları kontrolsüz setlerle çok yakın olduğu için ekonomik açıdan bakıldığında pH ayarlamasına gerek olmadığı görülmüştür.

pH'nın UYA kompozisyonuna etkisi

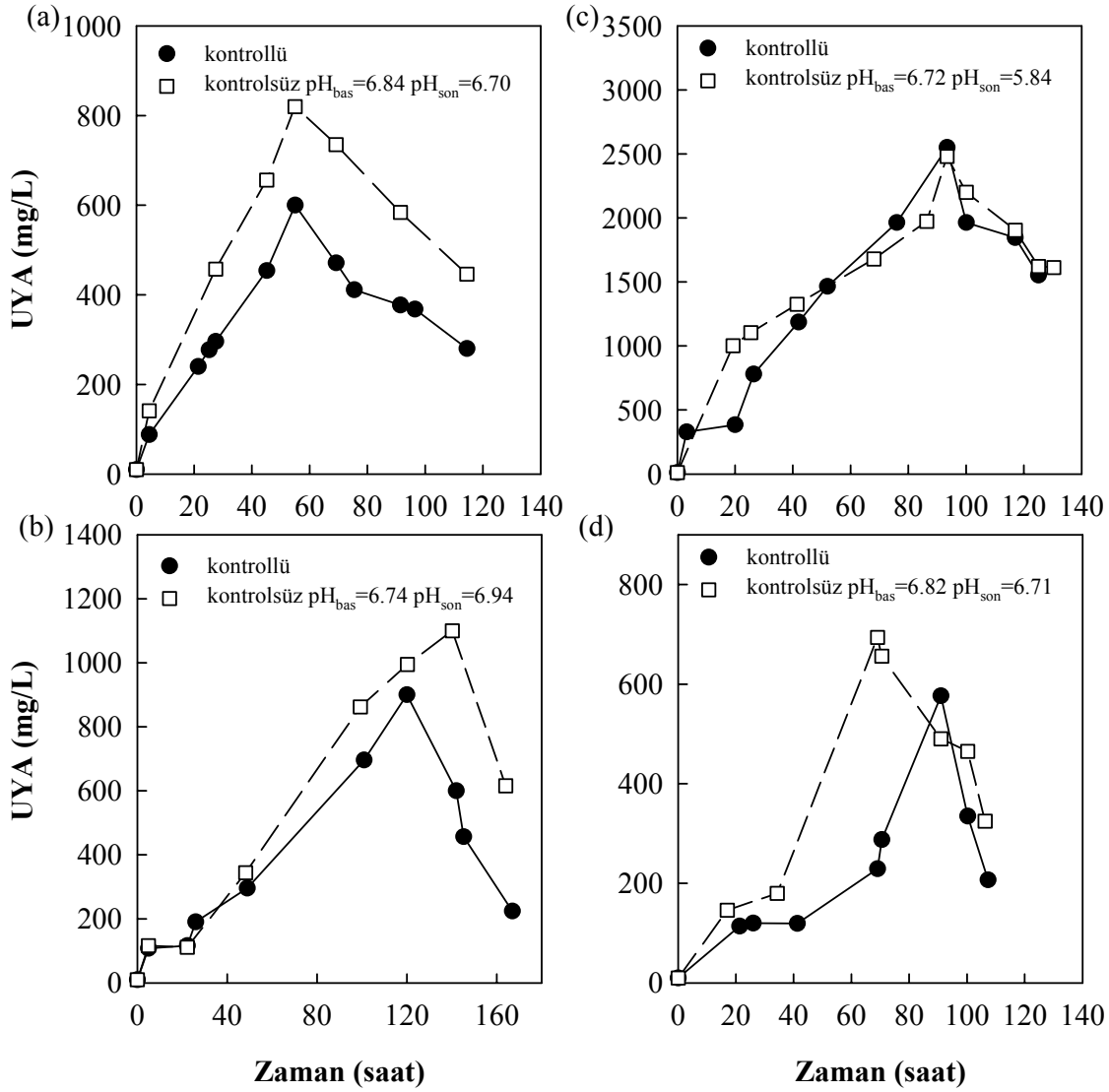
Fermentasyon reaksiyonu sonucu oluşan UYA'ların kompozisyonu, ileri biyolojik arıtma tesislerinin performansını etkileyen önemli bir

faktördür. Asetik asit ve propiyonik asit biyolojik fosfor giderimi açısından düşünüldüğünde en elverişli karbon kaynağı olarak belirlenmiştir (Moser-Engeler vd., 1998; Oehmen vd., 2004). Çalışma kapsamında yürütülen deney setlerinde ön çökeltme çamurunun fermentasyonu sonucunda asetik asit, toplam UYA'nın %45'i olarak ölçülmüştür. Kontrolsüz setlerin UYA'larının ortalama KOİ eşdeğeri 1.36 mg KOİ/mg UYA olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değer aynı ön çökeltme çamurunda yapılan önceki çalışmaların sonuçları ile uyum içindedir (Cokgor vd., 2005; 2006). Bu değer aynı zamanda literatürdeki benzer çalışmaların sonuçları ile de uyumludur (Pitman vd., 1992; Randall vd., 1992; Ucisik, 2002). Başlangıç UAKM konsantrasyonu 6000 ile 20000 mg/L aralığında yürütülen deney setlerindeki UYA kompozisyonu Şekil 2a'da verilmiştir. Başlangıç UAKM konsantrasyonları arttıkça fermentasyon sonucu oluşan asetik asit oranının düştüğü ancak propiyonik asit ve C₄-C₅ asit bileşenlerinin arttığı görülmüştür. Benzer bir sonuç Bouzas ve diğerleri (2007) tarafından da rapor edilmiştir. Şekil 2b'de pH'ya bağlı olarak UYA kompozisyonunda meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Çamurun başlangıç pH değerinin artırılması asetik asit oranının belirgin şekilde düşmesine ve propiyonik asitle birlikte C₄-C₅ asit bileşenlerinin artmasına neden olmuştur; en yüksek asetik asit oluşumu pH 5.5 deney setinde gözlemlenmiştir.

pH'nın azot ve fosfor salımına etkisi

Ön çökeltme çamurlarının fermentasyonu besi maddesi gideren sistemlerde istenmeyen azot ve fosfor salımına neden olmaktadır. Bu bağlamda, partiküler yapıdaki organik maddelerin hidrolizi sonucunda oluşan besi maddesi salımı ve pH'nın bu salıma olan etkisi incelenmiş ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

pH'nın besi maddesi salımına etkisi aynı zamanda literatürde bazı araştırmacılar tarafından da araştırılmıştır. Ahn ve Speece (2006) çalışma koşullarına bağlı olarak fermentasyon esnasında azot ve fosfor salımlarında farklılıklar gözlemlenmişlerdir. Bu araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda yüksek alkali koşullarda (pH 9-11) düşük azot salımları gözlemlerken, yine bu koşullarda



Şekil 1. UYA profillerinin pH kontrollü ve kontrolsüz koşullardaki değişimi (a) pH=5.5 (b) pH=6.0 (c) pH=6.5 (d) pH=7.5

fosfor salım hızlarının arttığını vurgulamışlardır. Fermentasyon esnasında gözlemledikleri bu azot salımındaki azalmanın amonyak sıyırma veya kimyasal çöktürmeden kaynaklanabileceğini vurgulamışlardır. Buna benzer olarak, Chen ve diğerleri (2007), pH aralığının 4-5 seviyesinde olduğu durumlarda yüksek azot salımları gözlemlemişler fakat pH değerleri 9-11 seviyelerine çıktığında düşük azot salımları elde etmişlerdir.

Fermentasyonda azot salımı hidroliz ve amonifikasyon adı altında iki farklı reaksiyon tarafından kontrol edilmektedir. Bu reaksiyonlar aynı zamanda, modellerde aerobik koşullarda

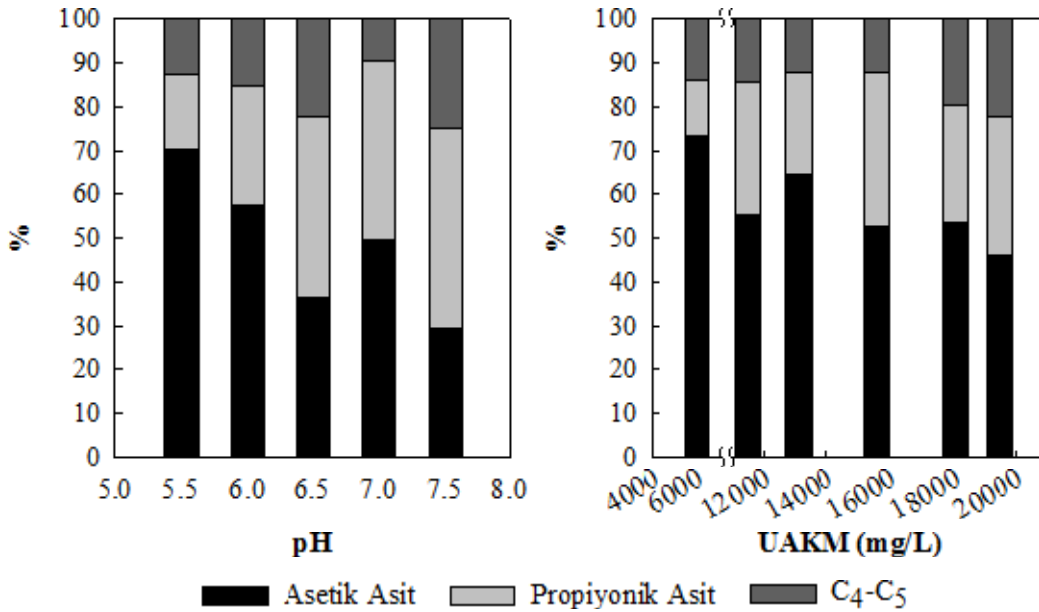
partiküler azotun biyokimyasal dönüşümlerinin tanımlanmasında da kullanılmaktadır (Henze vd., 1987). pH'nın kontrol edilmediği deneylerde, atıksu kalitesine ve bundan kaynaklanan ön çökeltme çamurunun kalitesine bağlı olarak, salınan çözünmüş TKN konsantrasyonu ortalama 97 mg/L olmak üzere, 75-175 mg/L aralığında salınım göstermiştir. Çözünmüş TKN değeri ortalamada, giderilen UAKM'nin %2'sini, salınan çözünmüş KOİ'nin %5.7'sini ve üretilen UYA KOİ'sinin %5.7'sini temsil etmektedir (0.057 mg N/mg KOİ_{UYA}). Bu sonuçlar daha önceden literatürde Bannister ve diğerleri (1998) tarafından verilen değerler ile uyum içindedir. Kısmi amonifikasyon, fermentasyonun durduğu ve

maksimum UYA üretiminin gerçekleştiği, 60 mg N/L değerinde NH_4^+ -N konsantrasyonunun elde edildiği ve yaklaşık %60 çözülmüş TKN salımının olduğu durumda gözlemlenmiştir. pH kontrolünün yapıldığı deneylerde ortalama çözülmüş TKN salımı 90 mg N/L olarak hesaplanmıştır ve bu değer pH'nın kontrol edilmediği setlerden çok az miktarda düşüktür. En az çözülmüş azot üretimi pH'nın 5.5 ve 6.0 olduğu setlerde görülmüştür. Çözülmüş fosfor salımı pH'nın kontrol edildiği ve edilmediği setlerde bir değişim göstermemiş olup 20 mg P/L seviyelerinde ölçülmüştür. Bu değer üretilen UYA KOİ'sinin %1.3-1.4'ü seviyelerindedir (0.013 mg P/mg KOİ_{UYA}). Farklı deney setlerindeki 6-35 mg P/L değer aralığı daha önce de değinildiği gibi alınan ön çökeltme çamurunun farklı zamanlardaki kompozisyonunun farklılığından ileri gelebilmektedir.

Çözülmüş fermentasyon ürünlerinin kütle dengesi

Çözülmüş fermentasyon ürünlerinin kütle dengesi için kullanılan atıksu arıtma tesisinin giriş atıksu karakterizasyonu ve ön çökeltme ünitesinin ortalama giderme verimleri ile ilgili veriler Cokgor ve diğerleri (2005, 2006) tarafından rapor edilen çalışmalardan alınmıştır. Şekil 3a'dan da görüleceği üzere ön çökeltme prosesi sonun-

da 145 mg/L partiküler KOİ, 4 mg/L amonyak azotu ve 0.4 mg/L fosfor giderimi sağlanmıştır. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi sonucunda kontrolsüz setlerde 14 mg/L çözülmüş KOİ salımı gerçekleştiği, bu değer de 8.4-19.6 mg/L KOİ aralığında değiştiği belirlenmiştir. Kütle dengesinde bu değer, ön çökeltme çıkışında biyolojik olarak ayrışabilir KOİ'nin %5'ini temsil etmektedir; eğer çıkış akımına fermentör üst fazı ilave edilirse çözülmüş KOİ 279 mg/L KOİ'ye yükselecektir. Ortalama oluşan UYA konsantrasyonu ise 11.7 mg/L KOİ olarak hesaplanmıştır. Ön çökeltme ile giderilen 4 mg N/L azotun sadece 0.6 mg N/L'si ve 0.4 mg /L fosforun 0.1 mg P/L'si fermentasyon reaksiyonu sonucunda ortama salınmıştır. Çözülmüş fermentasyon ürünlerine pH kontrolünün etkisinin kütle dengesi ile değerlendirilmesi Şekil 3b'de gösterilmektedir. Paralel yürütülen kontrolsüz setlerle karşılaştırıldığında pH 5.5 ve 6.0 deney setlerinde, çözülmüş KOİ ve UYA oluşumunun daha az olduğu görülmüştür. Çamurun orijinal pH değerine yakın olan pH 6.5 ve 7.0 deney setlerinde ise çözülmüş besi maddesi salımlarında belirgin farklar gözlemlenmemiştir. pH 7.5 deney setinde ise çözülmüş KOİ oluşumu daha fazla iken UYA içeriği %15 daha az hesaplanmıştır.



Şekil 2. Farklı başlangıç UAKM konsantrasyonları (a) farklı pH değerlerinin (b) UYA kompozisyonu değişimine etkisi

Tablo 2. pH'nin fermentasyon esnasında besi maddesi salımına etkisi

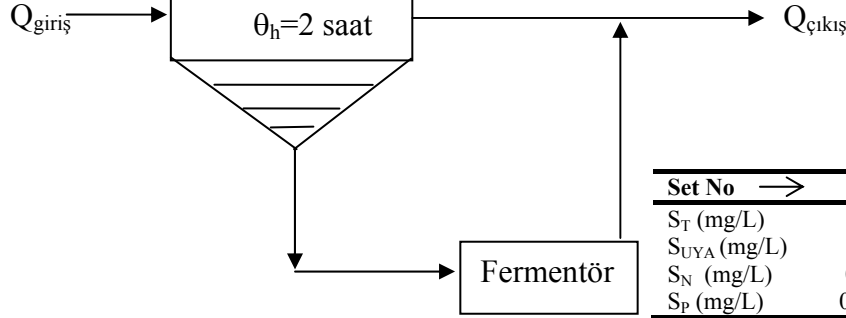
Set No	pH	Başlangıç UAKM (mg/L)	Δ Çöz TKN (mg/L)	Δ NH ₄ -N (mg/L)	Δ Çöz P (mg/L)	Δ Çöz TKN/ Δ UAKM (%)	Δ Çöz TKN/ Δ Çöz KOİ (%)	Δ Çöz TKN/ Δ UYA KOİ (%)	Δ Çöz P/ Δ UAKM (%)	Δ Çöz P/ Δ Çöz KOİ (%)	Δ Çöz P/ Δ UYA KOİ (%)
1	5.5	11530	40	28	7	1.3	3.3	5.3	0.24	0.59	0.94
	KZ		75	31	6	2.0	5.6	7.0	0.16	0.45	0.56
2	6.0	13080	53	44	23	1.6	2.7	4.7	0.71	1.18	2.04
	KZ		75	29	19	1.3	3.8	5.4	0.34	0.98	1.36
3	6.5	19050	105	35	18	1.9	2.7	3.0	0.32	0.46	0.51
	KZ		83	55	9	1.8	2.2	2.4	0.19	0.22	0.26
4	7.0	15640	112	84	37	1.9	3.6	4.0	0.62	1.17	1.32
	KZ		174	73	33	2.1	4.8	5.5	0.41	0.91	1.03
5	7.5	11400	138	20	11	4.6	9.7	17.0	0.37	0.78	1.38
	KZ		78	28	35	2.6	7.5	8.3	1.16	3.35	3.76

(a)

$C_{T0} = 445 \text{ mg/L}$
 $C_{S0} = 390 \text{ mg/L}$
 $C_{I0} = 55 \text{ mg/L}$
 $C_N = 43 \text{ mg/L}$
 $C_P = 8.7 \text{ mg/L}$

$C_{T1} = 300 \text{ mg/L}$
 $C_{S1} = 265 \text{ mg/L}$
 $C_{I0} = 35 \text{ mg/L}$
 $C_N = 39 \text{ mg/L}$
 $C_P = 8.3 \text{ mg/L}$

Set No →	1	2	3	4	5
$C_{T\text{çıkış}} \text{ (mg/L)}$	310	314	318	320	308
$C_{S\text{çıkış}} \text{ (mg/L)}$	273	275	281	282	273
$C_{N\text{çıkış}} \text{ (mg/L)}$	39.6	39.6	39.4	39.9	39.6
$C_{P\text{çıkış}} \text{ (mg/L)}$	8.34	8.44	8.34	8.48	8.58



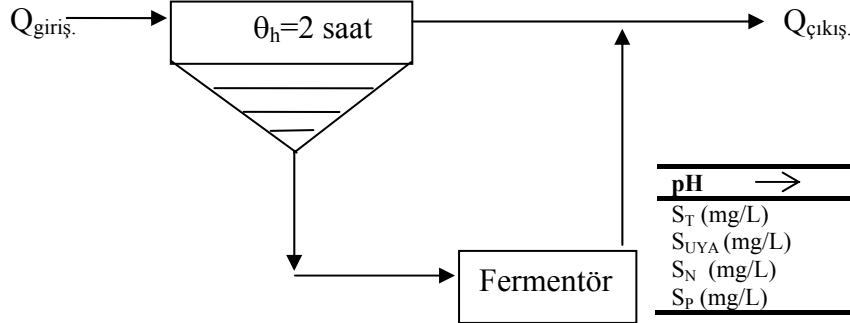
Set No →	1	2	3	4	5
$S_T \text{ (mg/L)}$	9.7	14.2	17.5	19.6	8.4
$S_{UYA} \text{ (mg/L)}$	7.8	10.2	15.8	17.2	7.5
$S_N \text{ (mg/L)}$	0.55	0.55	0.37	0.94	0.63
$S_P \text{ (mg/L)}$	0.044	0.14	0.04	0.18	0.28

(b)

$C_{T0} = 445 \text{ mg/L}$
 $C_{S0} = 390 \text{ mg/L}$
 $C_{I0} = 55 \text{ mg/L}$
 $C_N = 43 \text{ mg/L}$
 $C_P = 8.7 \text{ mg/L}$

$C_{T1} = 300 \text{ mg/L}$
 $C_{S1} = 265 \text{ mg/L}$
 $C_{I0} = 35 \text{ mg/L}$
 $C_N = 39 \text{ mg/L}$
 $C_P = 8.3 \text{ mg/L}$

pH →	5.5	6	6.5	7	7.5
$C_{T\text{çıkış}} \text{ (mg/L)}$	309	314	318	317	311
$C_{S\text{çıkış}} \text{ (mg/L)}$	270	273	281	280	271
$C_{N\text{çıkış}} \text{ (mg/L)}$	39.3	39.4	39.5	39.6	40.1
$C_{P\text{çıkış}} \text{ (mg/L)}$	8.35	8.47	8.38	8.50	8.39



pH →	5.5	6	6.5	7	7.5
$S_T \text{ (mg/L)}$	8.7	14.2	18	17	11.4
$S_{UYA} \text{ (mg/L)}$	5.4	8.2	16.1	15.1	6.4
$S_N \text{ (mg/L)}$	0.29	0.39	0.48	0.61	1.1
$S_P \text{ (mg/L)}$	0.05	0.17	0.08	0.20	0.09

Şekil 3. Çözünmüş fermentasyon ürünleri için kütle dengesi (a) pH kontrolsüz deneyler (b) pH kontrollü deneyler

Sonuçlar

Ön çöktürme çamurunda pH ayarının ve kontrolünün 5.5 ve 6 değerlerinde fermentasyon reaksiyonunu olumsuz yönde etkileyerek daha düşük konsantrasyonda UYA oluşumuna, asidojenik fazda gecikmeye ve reaksiyon süresinin uzamasına neden olduğu görülmüştür. Yüksek pH değerlerinin ise (pH 7.5) hidroliz fazını iyileştirdiği ancak düşük pH değerlerinde olduğu gibi asidojenik fazı olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. Çamurun başlangıç pH değerine yakın

olan pH 6.5 ve 7.0 kontrollü setler ise kontrolsüz setlerle aynı sonuçları verdiği için pH kontrolünün anlamlı olmadığı belirlenmiştir.

Tüm deney setlerinde asetik asit, UYA bileşenleri içinde %45'den yüksek oranlarda ölçülerek UYA'ları oluşturan bileşenler içinde en yüksek oranda gözleneni olmuştur. UYA kompozisyonu başlangıç UAKM konsantrasyonu ve pH değerlerinden etkilenmiştir. Başlangıç UAKM konsantrasyonundaki artış ve yüksek pH değerle-

rinde, asetik asit oranı düşerken propiyonik asit ve C₄-C₅ asitlerinin oranları artmıştır.

Deneysel sonuçların kütle dengesi kurularak değerlendirilmesi sonucunda, ön çökeltme çamurunun fermentasyonunun ortalama 14 mg/L çözünmüş KOİ sağlayarak ön çökeltme ünitesinin çıkışında biyolojik ayrışabilir KOİ seviyesini %5 oranında arttırdığı bulunmuştur. Bu değere karşı gelen UYA oluşumu ise 11.7 mg/L KOİ olarak hesaplanmıştır. Ön çökeltme çamurunun fermentasyonu sonucu ortama salınan azot ve fosfor konsantrasyonları ihmal edilebilir boyutta gözlemlenmiştir.

Kaynaklar

- Ahn, Y.H. ve Speece, R.E. (2006). Elutriated acid fermentation of municipal primary sludge, *Water Research*, **40**, 2210–2220.
- Arnai, Z.C., Gutierrez, J.C., Lebrato, J. (2006). Biomass stabilization in the anaerobic digestion of wastewater sludges, *Bioresource Technology*, **97**, 10, 1179–1184.
- Bannister, S.S., Pitman, A.R., Pretorius, W.A. (1998). The solubilisation of N and P during sludge acid fermentation and precipitation of the resultant P, *Water SA*, **24**, 337–342.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A. (2002). Anaerobic Digestion Model no 1. Scientific and Technical Report No. 13. IWA Publishing, London, UK.
- Bouzas, A., Ribes, J., Ferrer, J., Seco, A. (2007). Fermentation and elutriation of primary sludge: Effect of SRT on process performance, *Water Research*, **41**, 747–756.
- Chen, Y., Jiang, S., Yuan, H., Zhou, Q., Gu, G. (2007). Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs, *Water Research*, **41**, 683–689.
- Cokgor, E.U., Oktay, S., Zengin, G.Z., Artan, N., Orhon, D. (2005). Effect of primary sludge fermentation products on mass balance for biological treatment, *Water Science and Technology*, **51**, 105–114.
- Cokgor, E.U., Zengin, G.E., Tas, D.O., Oktay, S., Randall, C.W., Orhon, D. (2006). Respirometric assessment of primary sludge fermentation products, *Journal of Environmental Engineering ASCE*, **132**, 68–74.
- Ferreiro, N., Soto, M. (2003). Anaerobic hydrolysis of primary sludge: influence of sludge concentration and temperature, *Water Science and Technology*, **47**, 239–246.
- Gonçalves, R.F., Charlier, A.C., Sammut, F. (1994). Primary fermentation of soluble and particulate organic matter for wastewater treatment, *Water Science and Technology*, **30**, 53–62.
- Henze, M., Grady Jr., L.C.P., Gujer, W., Marais, G.V.R., Matsuo, T. (1987). A general model for single-sludge wastewater treatment systems, *Water Research*, **21**, 505–515.
- Henze, M., Mladenovski, C. (1991). Hydrolysis of particulate substrate by activated sludge under aerobic, anoxic and anaerobic conditions, *Water Resources*, **25**, 61–64.
- ISO (1986). Water quality-determination of the chemical oxygen demand. Ref No.ISO 6060.
- Maharaj, I., Elefsiniotis, S.S. (2001). The role of HRT and low temperature on the acidphase anaerobic digestion of municipal and industrial wastewaters, *Bioresource Technology*, **76**, 191–197.
- McInerney, M.J. (1988). Anaerobic Hydrolysis and Fermentation of Fats and Proteins. In: Zehnder, A.J.B. (Ed.), *Biology of Anaerobic Microorganisms*. Wiley, New York.
- Moser-Engeler, R., Udert, K.M., Wild, D., Siegrist, H. (1998). Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal, *Water Science and Technology*, **38**, 265–273.
- Oehmen, A., Yuan, Z., Blackall, L.L., Keller, J. (2004). Short-term effects of carbon source on the competition of PAO and GAO, *Water Science and Technology*, **50**, 139–144.
- Okutman, D., Övez, S., Orhon, D. (2001). Hydrolysis of settleable substrate in domestic sewage, *Biotechnology Letters*, **23**, 1907–1914.
- Orhon, D., Artan, N. (1994). Modelling of Activated Sludge Systems. Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, Pennsylvania.
- Pitman, A.R., Lötter, L.H., Alexander, W.V., Deacon, S.L. (1992). Fermentation of raw sludge and elutriation of resultant fatty acids to promote excess biological phosphorus removal, *Water Science and Technology*, **25**, 185–194.
- Randall, C.W., Barnard, J.L., Stensel, H.D. (1992). Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal. In: Eckenfelder, W.W., Malina, J.F., Patterson, J.W. (Eds.), *Water Quality Management Library*. Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania, vol. 5.

- Rodriguez, G.C., Gonzalez-Barcelo, O., Gonzalez-Martinez, S. (1998). Wastewater fermentation and nutrient removal in sequencing batch reactors, *Water Science and Technology*, **38**, 255–264.
- Skalsky, D.S., Daigger, G.T. (1995). Wastewater solids fermentation for volatile acid production and enhanced biological phosphorus removal, *Water Environment Research*, **67**, 230–237.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (1995). 19th edn. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Ucisik, A.S. (2001). Controlled acidification of primary and activated sludge. M.Sc. Thesis, Technical University of Denmark.