



THE IMPORTANCE OF pH CONTROL DURING ANAEROBIC DIGESTION OF MUNICIPAL TREATMENT SLUDGES

Çiğdem YANGIN GÖMEÇ^{*1}, Richard E. SPEECE²

¹*Istanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Maslak-İSTANBUL*

²*Vanderbilt Üniversitesi, İnşaat ve Çevre Mühendisliği Bölümü, Nashville-ABD*

Received/Geliş: 31.08.2009 Revised/Düzelme: 12.02.2010 Accepted/Kabul: 09.07.2010

ABSTRACT

In this study, the role of the pH on the anaerobic digestion of the primary sludge, taken from the primary sedimentation tank of a municipal wastewater treatment plant, at mesophilic temperature (35°C) was evaluated. In the scope of this study, performances of the continuously stirred anaerobic reactors, operated as batch systems, were investigated with the changes in the production of soluble chemical oxygen demand (SCOD) and volatile fatty acids (VFAs) as well as in the removal of volatile suspended solid (VSS). In the first anaerobic reactor, the pH was not controlled (R1) whereas the pH was kept above 6.5 by NaOH addition in the second reactor (R2). Results indicated that, VSS was removed with a corresponding production of VFAs and SCOD in both reactors. However, productions of VFAs and SCOD stopped earlier in the pH-controlled reactor. Thus, methanogenic phase started to operate at earlier times in the pH-controlled reactor whereas hydrolysis and fermentation were still operating in the pH-uncontrolled reactors. The complete consumption of VFAs was observed in both reactors. However, the complete reduction in VFAs in the pH-controlled reactor was observed almost one week earlier than it was in the pH-uncontrolled reactor. The pH values changed between 4,7-6,7 in the pH-uncontrolled reactor in which VFA's production did not yield a sudden pH drop. This might be due to the buffering of ammonia released from amino acid fermentation due to the proteins present in the primary sludge. Reduced solid mass is one of the most important objectives of anaerobic sludge application. This is very important for the treatment sludges when they are disposed of in landfills especially in the countries like Turkey. By the decrease in the sludge solid amounts, the sludge volumes that should be transported to landfills will also decrease. This will also help to reduce the area requirement observed in most landfills recently.

Keywords: Hydrolysis, acidogenesis, anaerobic digestion, primary sludge, pH effect.

EVSEL ATIKSU ARITMA ÇAMURLARININ HAVASIZ ÇÜRÜTÜLMELERİ SIRASINDA pH KONTROLÜNÜN ÖNEMİ

ÖZET

Bu çalışmada bir evsel atıksu arıtma tesisinin ön-çökeltim tankından alınan çamurun mezofilik (35°C) sıcaklık değerinde havasız çürütülebilirliği üzerinde pH'nın rolü değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında, kesikli olarak işletilen tam karışimli havasız reaktörlerde ön-çökeltim çamurunun çürütülebilirliği, çözünmüş KOI (KOI_{çöz}) ve uçucu yağ asidi (UYA) üretimleri ile birlikte Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) giderimlerinde gözlenen değişimler ile değerlendirilmiştir. Kesikli çalışma süresince, birinci havasız reaktörde (R1) pH kontrolü yapılmamış, ikinci havasız reaktör (R2)'de ise NaOH ilavesi ile pH 6.5 değerinin üzerinde tutulmuştur. Her iki reaktörde de gözlenen UAKM giderimleri, UYA ve KOI_{çöz} üretimleri ile paralellik göstermiştir. Fakat UYA ve KOI_{çöz} üretimleri, pH kontrolü yapılan reaktörde daha erken durarak azalma eğilimine geçmiştir. Böylece pH kontrolü yapılan reaktörde metan fazına geçişin başladığı bekleme süresinde, pH kontrolü yapılmayan reaktörde hidroliz ve fermentasyon adımları hala devam etmektedir. UYA'nın tamamen tüketilmesi her iki reaktörde de gerçekleşmiş, fakat bu tüketim pH kontrolü yapılan reaktörde yaklaşık 1 hafta daha erken sürede gözlenmiştir. pH kontrolü yapılmayan reaktörde çalışma süresince pH değerleri 4.7-6.7 aralığında değişim göstermiştir. Bu reaktörde, UYA konsantrasyonlarındaki artış, ani pH düşüşü ile birlikte gerçekleşmemiştir. Bunun sebebi olarak, ön-çökeltim çamuru içerisinde bulunan proteinlerin ve bunların yapıtaşları olan aminoasitlerin fermentasyonu ile amonyağın salınması ve salınan amonyağın tamponlama etkisi göstermesi düşünülmektedir. Anaerobik çürütme proseslerinin uygulamalarında en önemli amaçlardan birisi olan katı madde miktarındaki azalma, özellikle Türkiye gibi düzenli depolama alanlarında bertaraf edilen arıtma çamurları açısından önem taşımaktadır. Bu çamurların miktarlarındaki azalma ile depolama alanlarına gönderilmesi gereken çamur hacimleri de azalacaktır. Böylece düzenli depolama tesislerinde son yıllarda gözlenen alan ihtiyacı da önemli oranda azalacaktır.

Anahtar Sözcükler: Anaerobik çürütme, asit fazı, hidroliz, ön-çökeltim çamuru, pH etkisi.

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: yanginci@itu.edu.tr, tel: (212) 285 37 87

1. GİRİŞ

Atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurlarının stabilizasyonu için uygulanan havasız (anaerobik) çürütme teknolojisi ile enerji geri kazanımı da amaçlanmaktadır. Havasız çürütme tekniklerinin, arıtma çamurlarının hacim ve ağırlıklarında azalma ve aynı oranda biyogaz üretimleri sebepleriyle uzun yıllardan beri başarılı uygulamaları bulunmaktadır [1]. Anaerobik çürütme proseslerinin uygulamalarında en önemli amaçlardan birisi olan katı madde miktarındaki azalma, özellikle Türkiye gibi düzenli depolama alanlarında bertaraf edilen arıtma çamurları açısından önem taşımaktadır. Bu çamurların miktarlarındaki azalma ile depolama alanlarına gönderilmesi gereken çamur hacimleri de azalacaktır. Böylece düzenli depolama tesislerinde son yıllarda gözlenen alan ihtiyacı da önemli oranda azalacaktır.

Evsel atıksu arıtma tesisleri (AAT)'de bulunan ön-çökeltim tanklarından kaynaklanan çamurlar esas olarak kum, yemek-atığı, çökelmiş organik ve inorganik maddeler ile tuvaletlerden kaynaklanan ham atıksuyu içermektedir [2]. Bu özelliklerinden dolayı, ön-çökeltim çamurları biyolojik olarak ayrışabilmekte ve metan fermantasyonu için uygun bir kaynak olmaktadır.

Konvansiyonel havasız çürütme, öncelikle evsel AAT çamurlarının organik içeriklerinin azaltılmasında sıklıkla tercih edilmektedir. Fakat tek kademeli tam karışimli havasız reaktörlerde gerçekleştirilen çürütme proseslerinde farklı mikroorganizma grupları aynı fiziksel ve kimyasal ortamda birarada bulunmakta ve bu durum reaktör içersinde optimum dönüşüm verimlerinin teminini güçleştirmektedir. Özellikle yüksek katı madde içeriğine sahip substratın kullanıldığı havasız çürütücülerde asit üretimi ve asit kullanımının dengede bulunması önem kazanmaktadır [3]. Havasız sistemlerin verimleri üzerinde etki eden etkenler; pH, sıcaklık, substratın ve aşımın özellikleri, partiküllerin boyutları ve biyolojik olarak ayrışabilen maddelerin konsantrasyonları olarak sıralanmaktadır [4]. Ön-çökeltim çamurları gibi yüksek katı madde içeriğine sahip substrat ile beslenen anaerobik çürütücülerin performanslarını etkileyen en önemli etkenin pH parametresi olduğu ve metan gazı üretiminin, pH=6.3-7.8 aralığının dışında düşebileceği belirtilmektedir [5]. Bu sebeple havasız çürütücülerde pH'ın optimum değerinin altına düşüşünün önlenmesi amacıyla, birçok çalışmada ilave alkalinite ihtiyacı vurgulanmaktadır [6, 7, 8]. Bu çalışmanın amacı evsel kaynaklı bir ön-çökeltim çamurunun mezofilik sıcaklıkta (35°C) havasız çürütülmesi sırasında pH parametresinin etkisinin araştırılmasıdır. Kesikli olarak işletilen havasız çürütücülerin performansları, çözünmüş KOİ (KOİ_{çöz}), uçucu yağ asidi (UYA) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) parametrelerinde gözlenen değişimler ile değerlendirilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Ön-çökeltim Çamuru

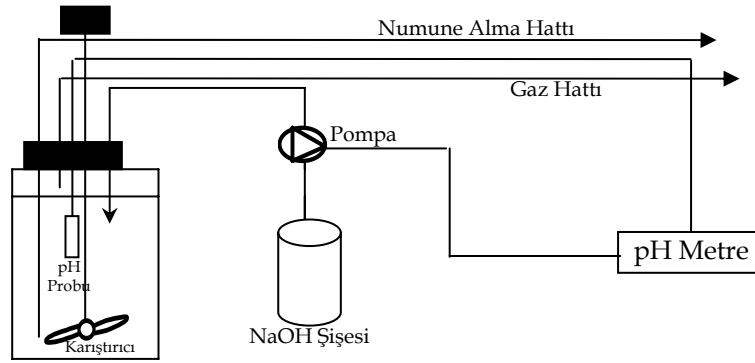
Çalışmada kullanılan ön-çökeltim çamuru Davidson/Nashville/TN/ABD bölgesinde bulunan Whites Creek Evsel AAT'den temin edilmiştir. Başlangıç pH değeri 4.7 olan ham çamurun katı madde içeriği ve UAKM/AKM oranı sırasıyla %3.5 ve %69.5 olarak hesaplanmıştır. Aşı olarak homojen granül çamur kullanılmıştır. Numune alma ve karıştırmanın daha kolay olması açısından çürütme öncesinde ham çamur bir parçalayıcı (blender)'dan geçirilerek bir miktar parçalanmıştır. Çalışmada kullanılan ön-çökeltim çamurunun özellikleri Çizelge 1'de sunulmaktadır.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan ham ön-çökeltim çamurunun karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
AKM	g/lt	35.1
UAKM	g/lt	24.4
KOİ _{çöz}	mg/lt	1970
HAc	mg/lt	675
HPr	mg/lt	240
HIBu	mg/lt	-
HBu	mg/lt	115
pH	-	4.7

2.2 Deneysel Düzenegi

Çalışmada 2 lt hacmine sahip 2 adet havasız biyoreaktör kullanılmıştır. Reaktörler tam karışimli ve kesikli olarak işletilmiştir. Her bir reaktöre 1.77 lt ham çamur ve 0.03 lt aşı ilave edilmiştir. Çürütme süreci mezofilik (35°C) sıcaklıkta sabit tutulan bir odada yaklaşık 18 gün devam etmiştir. Kesikli çalışma süresince, havasız reaktörlerden birinde pH kontrolü yapılmamış (R1), diğer havasız reaktörde ise NaOH ilavesi ile pH 6.5 değerinin üzerinde tutularak pH kontrolü yapılmıştır (R2). pH kontrolü yapılan reaktör (R2)'de pH 6.5 değerinin altına düştüğünde bir pompa yardımıyla seyreltik NaOH çözeltisi (1.5 N) otomatik olarak ilave (çalışma süresince toplam 37 ml) edilmiştir. Her iki reaktörde gerçekleşen pH değişimleri, bir pH probu ile sürekli olarak izlenmiştir. Çalışmada kullanılan tam karışimli havasız reaktörün şematik görünümü Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Tam karışimli havasız reaktörün şematik görünümü

2.3. Deneysel Yöntem

Havasız çürütülebilirlik çalışması reaktörlerde KOİ_{çöz}, UYA, AKM ve UAKM parametreleri izlenerek değerlendirilmiştir. Numunelere 20 dakika süresince 4000 rpm'de santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj sonrası üst suda KOİ_{çöz} ve UYA (HAc: Asetik Asit; HPr: Propiyonik Asit; HIBu: İzobütirik Asit; HBu: Bütirik Asit) analizleri gerçekleştirilmiştir; çökelti (pellet)'de ise AKM ve UAKM konsantrasyonları ölçülmüştür. KOİ_{çöz}, AKM ve UAKM deneyleri su ve atıksu analizleri için kullanılan Standart Yöntemler'e (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) göre gerçekleştirilmiştir [9]. Numuneler 0.45 µm boşluk aralığına sahip selülozik nitrat filtrelerden filtre edildikten sonra süzüntü suyunda KOİ_{çöz} ölçümleri yapılmıştır.

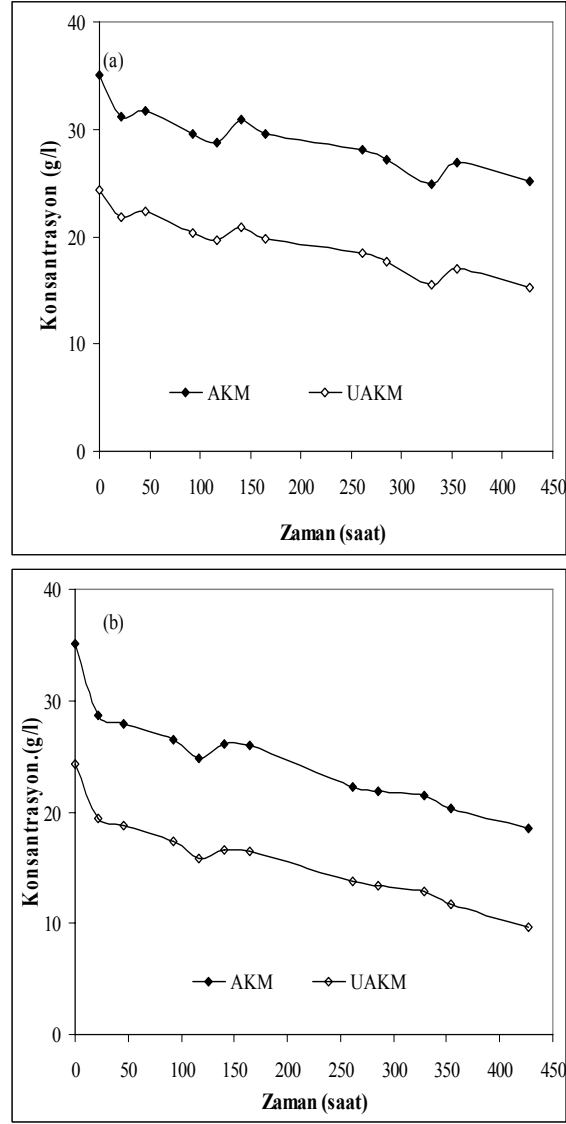
KOİ_{çöz} analizleri dikromat kapalı-reflux kolorimetrik yöntem kullanılarak spektrofotometre ile ölçülmüştür. UYA analizleri için Shimadzu marka gaz kromatograf (GC-14A) kullanılmıştır. Çalışma süresince her iki reaktörde biyogaz üretimleri izlenmemiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

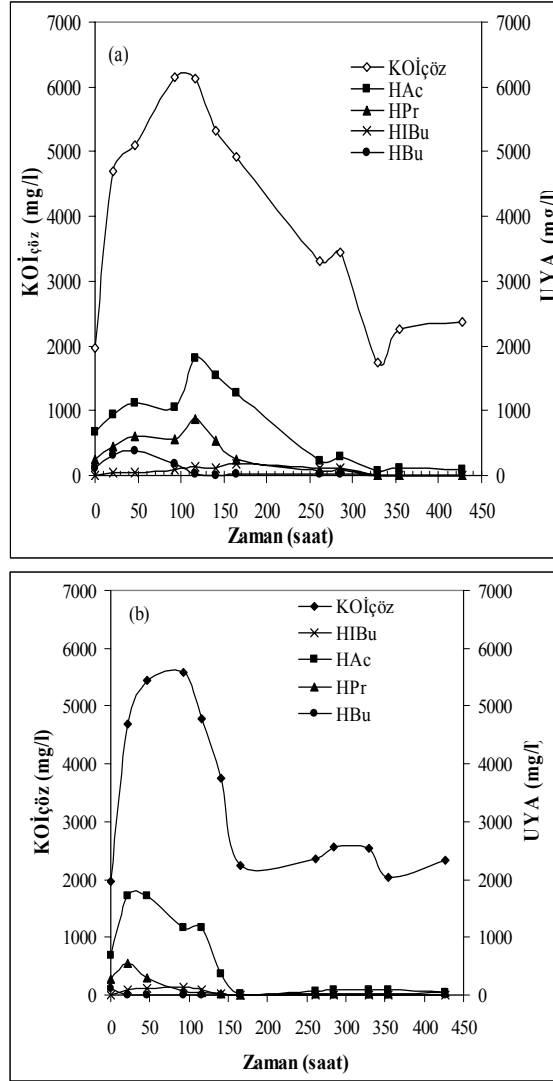
Organik maddelerin çözünebilirlikleri üzerinde pH'ın önemli etkilerinin bulunması sebebiyle, havasız çürütme proseslerinin asit fazı kademesinde UYA üretimine bağlı olarak gözlenen pH düşüşü ve bunun metan üretimi üzerindeki etkisi birçok çalışmada incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan ön-çökeltim çamurunun kesikli olarak işletilen tam karışimli havasız reaktörlerde çürütülebilirliği, KOİ_{çöz}, UYA üretimleri ile birlikte UAKM parametresindeki giderim ile değerlendirilmiştir.

pH kontrolü yapılmayan reaktör (R1)'de UAKM giderimi %38 (Şekil 1a) olarak gözlenirken pH kontrolü yapılan reaktör (R2)'de UAKM giderimi %60 olarak bulunmuştur (Şekil 1b). pH kontrolü yapılmayarak, çalışmanın genelinde, çürütmenin pH=6.5 değerinin altında gerçekleştirildiği reaktörde daha düşük AKM ve UAKM giderimleri gözlenmiştir. Her iki reaktörde de gözlenen UAKM giderimleri, UYA ve KOİ_{çöz} üretimleri ile paralellik göstermiştir. Fakat UYA ve KOİ_{çöz} üretimleri, pH kontrolü yapılan reaktörde daha erken durarak azalma eğilimine geçmiştir. Böylece pH kontrolü yapılan reaktörde metan fazına geçişin başladığı bekletme süresinde, pH kontrolü yapılmayan reaktörde hidroliz ve fermantasyon adımları hala devam etmektedir. Baskın UYA her iki reaktörde de asetik asit ve propiyonik asit olarak gözlenmiştir.

UYA'nın tamamen tüketilmesi ise her iki reaktörde de gerçekleşmiş, fakat bu tüketim pH kontrolü yapılan reaktörde yaklaşık 1 hafta daha erken sürede gözlenmiştir (Şekil 2a-b). pH kontrolü yapılmayan reaktör (R1)'de çalışma süresince pH değerleri 4.7-6.7 aralığında artarak değişim göstermiştir. Bu reaktörde, UYA konsantrasyonlarındaki artış, ani pH düşüşü ile birlikte gerçekleşmemiştir. Bunun sebebi olarak, ön-çökeltim çamuru içerisinde bulunan proteinlerin ve bunların yapıtaşları olan aminoasitlerin fermantasyonu ile amonyağın salınması ve amonyum iyonlarının tamponlama etkisi göstermesi düşünülmektedir. Ayrıca ön-çökeltim çamurunda bulunan deterjanların içerisindeki sabunun ayrışması ile ortaya çıkan sodyum, çürütme süresince tampon etkisi göstererek alkalinite ve pH'ın ani düşüşünü engellemektedir [10].



Şekil 1. AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi; (a) pH kontrolü yapılmayan reaktör (b) pH kontrolü yapılan reaktör



Şekil 2. KOIçöz ve UYA konsantrasyonlarının zamanla değişimi; (a) pH kontrolü yapılmayan reaktör (b) pH kontrolü yapılan reaktör

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Evsel kaynaklı ham ön-çökeltim çamurunun havasız çürütülmesi sırasında pH kontrolü yapılarak, proses süresince pH'ın 6.5 değerinin üzerinde tutulduğu reaktörde, pH kontrolü yapılmayan reaktöre kıyasla yaklaşık %20 daha fazla UAKM giderimi gözlenmiştir. Fakat pH kontrolü yapılmayan reaktörde çalışma süresince pH değerleri 4.7-6.7 aralığında değişim göstermiştir. Bu sebeple pH'ın havasız çürütülebilirlik üzerindeki etkisi daha düşük pH değerlerinde izlenememiştir. Evsel kaynaklı ön-çökeltim çamurunun yüksek konsantrasyonlarda protein ve

deterjan içermesi ve bunların parçalanmaları ile açığa çıkan amonyum iyonları ve sodyum gibi alkalinite-oluşturan katyonlar tamponlama etkisi göstererek pH'ın ani bir şekilde düşüşünü engellemektedir. Her iki reaktörde hidroliz ve fermantasyon sonucu KO_2 artışı ilk 4 gün içerisinde gözlenirse de, pH kontrolü yapılan reaktörde UYA üretimi 2. günün sonunda azalma eğilimine geçmiştir. pH kontrolü yapılmayan reaktörde ise UYA konsantrasyonlarında gözlenen azalma yaklaşık 5 günden sonra gerçekleşmiştir. UYA'nın tamamen tüketilmesi ise her iki reaktörde de gerçekleşmiş olsa bile bu tüketim pH kontrolü yapılan reaktörde yaklaşık 1 hafta daha erken sürede gözlenmiştir. Bu durum pH'ın 6.5 değerinin üzerinde tutulmasının hidroliz-fermantasyon adımlarının daha hızlı tamamlanarak metan üretimi fazının daha erken gerçekleştiğini göstermektedir. Asit üretimi adımının düşük pH değerlerinde (asidik ortam) optimize edilmesine karşılık asit üreten bakterilerin de hemen hemen nötr pH değerlerinde daha aktif oldukları söylenebilmektedir. Konu ile ilgili çalışmanın sonuçlarının biyogaz üretimleri ile birlikte değerlendirilmeleri ile pH'ın havasız çürütme prosesi üzerindeki etkisinin incelenmesi daha anlamlı olabilmektedir. pH kontrolünün katı madde giderimi üzerindeki pozitif etkisinin belirlenmesi ile özellikle Türkiye gibi düzenli depolama alanlarında bertaraf edilen artma çamurlarının miktar ve hacimlerdeki meydana gelecek azalma, düzenli depolama tesislerinde son yıllarda gözlenen alan ihtiyacını önemli oranda azaltacaktır.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Dohanyos M., Zabranska J., Jenicek P., "Enhancement of Sludge Anaerobic Digestion by Using of a Special Thickening Centrifuge", *Wat. Sci. Tech.*, 36, 11, 145–153, 1997.
- [2] Choi H. B., Hwang K. Y., Shin E. B., "Effects on Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Pretreatment", *Wat. Sci. Tech.*, 35, 10, 207–211, 1997.
- [3] Liu T., "Anaerobic Digestion of Solid Substrates in an Innovative Two-Phase Plug-Flow Reactor (TPPFR) and a Conventional Single-Phase Continuously Stirred Tank Reactor", *Wat. Sci. Tech.*, 38, 8-9, 453–461, 1998.
- [4] Elefsiniotis P., Wareham D. G., Oldham W. K., "Particulate Organic Carbon Solubilization in an Acid Phase Upflow Anaerobic Sludge Blanket System", *Environmental Science and Technology*, 30, 1508–1514, 1996.
- [5] Lay J. J., Li Y. Y., Noike T., et.al., "Analysis of Environmental Factors Affecting Methane Production From High-Solids Organic Waste", *Wat. Sci. Tech.*, 36, 6-7, 493–500, 1997.
- [6] Florencio L., Field J.A., van Langerak A., et.al., "pH-Stability in Anaerobic Bioreactors Treating Methanolic Wastewaters", *Wat. Sci. Tech.*, 33, 3, 177-184, 1996.
- [7] Yangin Gomec C., Speece R. E., "The Role of pH in the Organic Material Solubilization of Domestic Sludge in Anaerobic Digestion", *Water Science and Technology*, 48, 3, 143-150, 2003.
- [8] Kim M., Gomec C. Y., Ahn Y., et.al., "Hydrolysis and Acidogenesis of Particulate Organic Material in Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Digestion", *Environmental Technology*, 24, 9, 1183-1190, 2003.
- [9] "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 1995.
- [10] Speece R.E., "Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters", Archae Press, Nashville, Tennessee, 1996.