

Anaerobik arıtmada pH ve amonyak inhibisyonu

Nursen ÖZ ELDEM*, İzzet ÖZTÜRK

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

Özet

Amonyakın inhibe edici konsantrasyonlarına alıştırılmamış floküler ve granüler aşularla karakterize edilen farklı anaerobik mikroorganizma gruplarının mezofilik şartlarda pH ve amonyak inhibisyonu karşısındaki davranışları toplam biyogaz üretiminin izlendiği metanojenik aktivite testi kullanılarak belirlenmiştir. Deneyler, dört farklı pH değerinde (6.8, 7.4, 7.8, 8.4) ve 6 farklı Toplam Amonyak Azotu (TAN) konsantrasyonunda (262 mg/l (kontrol), 1000, 1500, 2000, 2500, 3000) yürütülmüştür. Zamana karşı çizilen biyogaz üretim eğrileri kullanılarak eklenik metan üretim eğrileri elde edilmiştir. Eklenik metan üretim eğrilerinin modellenmesinde modifiye edilmiş Gompertz eşitliği kullanılmıştır. Değerlendirmeler sonucunda Gompertz modelinin, deneysel verilerin çok büyük bir kısmına iyi uyum gösterdiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Amonyak inhibisyonu, anaerobik arıtma, mezofilik şartlar, metan üretim fazı.

Ammonia and pH inhibition in anaerobic treatment

Abstract

The influences of pH and ammonia on methane production in the anaerobic treatment were investigated using two different sludge seeds. One of the seeds had a granular character whereas the other one had a floccular character. The sludge seeds used in the methanogenic activity tests were not exposed to high levels of ammonia at any stage before the tests. Four different pH values (6.8, 7.4, 7.8, 8.4) and six different TAN (Total Ammonia Nitrogen) values (262 mg/L (control), 1000, 1500, 2000, 2500, 3000) were used in the study. Cumulative methane production curves for both of the sludge seeds were obtained using the biogas production curves at four different pH values and six different TAN values. The modified Gompertz equation employed as a model for cumulative methane productions. It was concluded that this equation fits a large fraction of the data very well. At certain combinations of high pH and high TAN values, however, the cumulative methane production data manifested an initial "hump" that cannot be predicted using the Gompertz equation. With floccular sludge seed, this happened at $pH \geq 7.8$ and with $TAN \geq 1500-2000$ mg/L. With granular sludge seed, this phenomenon was observed only at $pH = 8.4$ and with $TAN \geq 1000$ mg/L. With both sludges, free ammonia was found to be much more inhibitory than the ammonium ion.

Keywords: Ammonia inhibition, anaerobic treatment, mesophilic conditions, methanogenesis.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Nursen ÖZ ELDEM. eldemh@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 67 86.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ İnşaat Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Anaerobik Arıtmada amonyak inhibisyonu" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 11.11.2004 tarihinde dergiye ulaşmış, 15.12.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.07.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Yüksek azot içeriği, önemli oranlarda protein içeren organik atıkların tipik bir özelliğidir. Deniz ürünleri işleme, ekmek mayası, patates nişastası ve afyon alkaloidleri endüstrisi atıksuları başta olmak üzere katı atık sızıntı suları, katı atıkların organik kısmı ve çiftlik atıkları yüksek oranda azot içeren atıklardır. Bu tür atıkların anaerobik arıtımı esnasında, hidroliz sonucu organik azot bileşeninin de dönüşümüyle toplam amonyak azotu (TAN) kritik seviyelere ulaşabilmektedir. Amonyak, anaerobik mikroorganizmalar için gerekli bir makro besi maddesi olmakla birlikte, yüksek konsantrasyonlarda ortamın pH ve sıcaklığının da bir fonksiyonu olarak inhibisyona yol açabilir.

Yüksek azot içeren atıkların anaerobik arıtımında amonyak inhibisyonu, özellikle metanojenik mikroorganizmalar üzerinde kuvvetli inhibisyona yol açarak, biyogaz üretimini çok önemli oranda düşürebilmektedir. Biyogaz üretiminin düşmesi karbonlu organik madde giderimini olumsuz yönde etkiliyerek sistemin verimini azaltmaktadır. McCarty ve Mc Kinney (1961) ile McCarty (1964), toplam amonyak azotunun 50-200 mg/l seviyelerinde anaerobik mikroorganizmalar için yararlı bir makro besi maddesi, 1500-3000 mg/l seviyelerinde pH>7.4 için inhibitör, 3000 mg/l'den yüksek konsantrasyonlarda ise pH'dan bağımsız olarak toksik etki gösterdiğini belirlemişlerdir. Diğer taraftan bazı araştırmacılar ise pH>7.5 seviyelerinde 1500 mg/l'den oldukça yüksek toplam amonyak azotu konsantrasyonlarında yeterli anaerobik arıtmanın sağlandığını rapor etmişlerdir (Van Velsen, 1979).

Amonyak azotunun iki türü olan serbest amonyak (NH₃) ile amonyum iyonu (NH₄⁺) ortamın pH ve sıcaklığına bağlı olarak anaerobik reaktör sıvı fazında Denklem (1) uyarınca denge halinde bulunur.



Serbest amonyağın amonyum iyonundan daha güçlü bir inhibitör olduğu rapor edilmiştir (Koster ve Kooman, 1988; Angelidaki ve Ahring, 1993). pH arttırıldığında serbest amonyak oranı

artacağı için, belirli bir TAN (amonyak azotu ve amonyum azotu toplamı) konsantrasyonunda gözlenen inhibisyon pH'a bağlı olacaktır. pH'ın bu etkisi dolaylı pH etkisi olarak isimlendirilir. Direkt pH etkisi TAN'ın inhibe edici konsantrasyonları yokluğunda pH'ın, metan oluşum hızı üzerine gözlenen etkisi olacaktır. TAN konsantrasyonu arttırıldığında dolaylı pH etkisi önem kazanacaktır. Bu durumda, her iki etki de birlikte dikkate alınmalıdır.

Metanojenlerin yüksek konsantrasyonlarda amonyağa alıştırılması bu mikroorganizmaların amonyağa karşı toleransını arttıracaktır. Amonyaga alıştırılmamış metanojenik kültürler için, amonyak inhibisyonunun 1500-2500 mg/l TAN konsantrasyonlarında başladığı gözlenmiştir (Van Velsen, 1979; Hashimoto, 1986). Bununla birlikte, yüksek konsantrasyonlarda amonyağa alıştırılan metanojenlerin 4000 mg/l TAN konsantrasyonunu tolere edebildikleri belirtilmiştir (Hashimoto, 1986; Angelidaki ve Ahring, 1993).

Yüksek amonyak konsantrasyonlarında anaerobik proseslerde metanojenik aktivitenin iyileşme öncesinde sıklıkla adaptasyon periyodu olarak tanımlanan metan üretim hızının sıfır olduğu bir gecikme fazı süresi izlenir. (Van Velsen, 1979; De Baere ve diğ., 1984). Sprott ve Patel (1986), bazı metanojenlerin yüksek amonyak konsantrasyonlarına direnmek için bir adaptasyon periyoduna ihtiyaç duymadıklarını, gecikme fazı süresinin aşırı çamurunda mevcut dirençli metanojenlerin seçilmesi için gerekli çoğalma süresi olarak temsil edilebileceğini öne sürmüşlerdir. Birçok araştırmacı (Eldem ve diğ., 2004b) çeşitli koşullar altında amonyak inhibisyonu çalışmış olsalar da, söz konusu çalışmalarda pH, amonyak ve amonyumun inhibitör etkileri, bu türlerin birbirlerine göre göreceli önemlerini verecek tarzda sistematik olarak çalışılmamıştır.

Bu çalışmada, amonyağın inhibe edici konsantrasyonlarına alıştırılmamış floküler ve granüler aşılarda karakterize edilen farklı anaerobik mikroorganizma gruplarının mezofilik şartlarda amonyak inhibisyonu karşısındaki davranışları geniş bir perspektif içerisinde deneysel olarak araştırılmıştır. Bu kapsamda özellikle daha ön-

ceki çalışmalarda girişimlere yol açtığı tesbit edilen Na^+ , Cl^- gibi amonyak dışı inhibitörleri ortadan kaldırmak üzere farklı bir deneysel çalışma planlaması yapılmıştır. Çalışmanın temel amacı, tam olarak aynı deneysel koşullar (substrat, sıcaklık, pH, TAN konsantrasyonları ve deneysel düzenek) altında pH ve TAN'ın çeşitli kombinasyonları için amonyağa alıştırmamış farklı aşu çamurlarının davranışlarının açıklanmasıdır.

Materyal ve metot

Aşu çamurlarının özellikleri

Deneyler, iki farklı tam ölçekli endüstriyel anaerobik reaktörden temin edilen aşu çamurları kullanılarak yürütülmüştür. Çalışmada kullanılan çamurlardan granüler aşu çamuru mısır işleme tesisi (Cargill) atıklarının arıtıldığı genişlemiş granüler çamur yataklı reaktörden alınmıştır. Floküler aşu çamuru, patates cipsi üretim tesisi (Uzay Gıda) atıklarını arıtan anaerobik yukarı akışlı çamur yataklı reaktörden temin edilmiştir. Floküler ve granüler aşu çamurlarının tesiste alışmış oldukları TAN konsantrasyonları sırasıyla 155 ve 90 mg/l'dir. Floküler aşu çamurunun alındığı tam ölçekli reaktörün işletme pH'ı 7.1 ± 0.1 iken, granüler aşu çamurunun alındığı tam ölçekli reaktörün pH değeri 6.9 ± 0.1 'dir. Her iki çamur da inhibisyon deneyleri öncesi amonyağa alıştırmamıştır.

Deneysel çalışma

Deneysel çalışmalar, anaerobik mikroorganizmaların optimal gelişimi için gerekli olan N ve P gibi makro nütrientlerin yanında Na, K, Mg, Fe, S, Ni, Ca, Co, Mo gibi iz elementleri içeren nütrient çözeltisine (Valcke ve Verstraete, 1983; Weiland ve Rozzi, 1991) karbon kaynağı olarak asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit karışımı (1000 mg/l KOİ konsantrasyonunun %70'i asetik asit, %15'i bütirik asit, %15'i propiyonik asitten karşılanmıştır) eklenerek hazırlanan sentetik atıksu ile yapılmıştır.

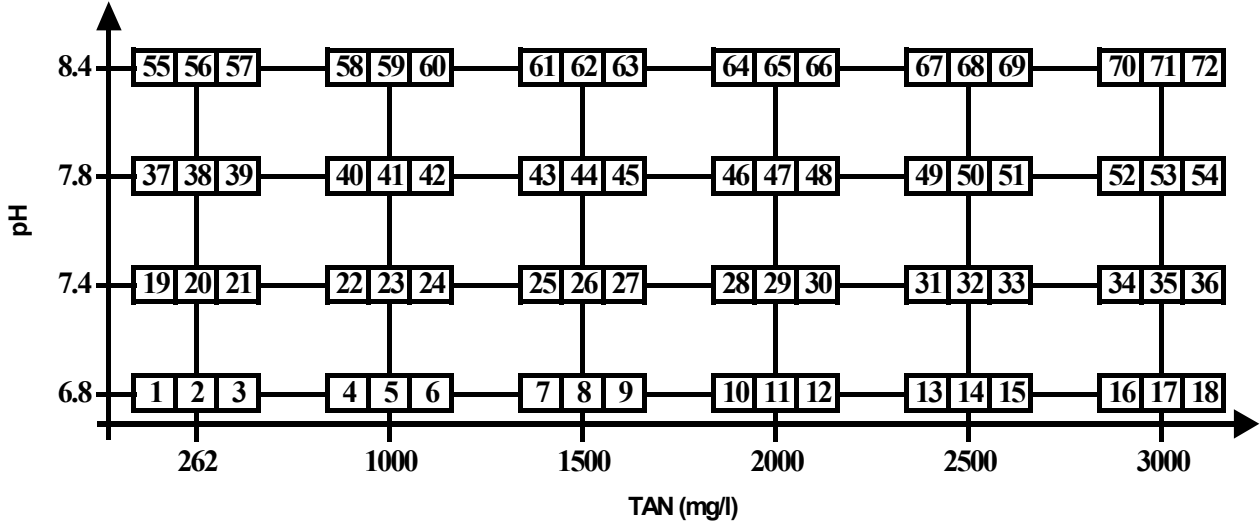
Her iki anaerobik arıtma çamurunun metanojenik aktivitesi üzerine pH ve amonyakın inhibisyon etkisi, 4 farklı pH değerinde (6.8, 7.4, 7.8, 8.4), her pH değerinde biri kontrol ol-

mak üzere 6 farklı TAN konsantrasyonunda (262-1000-1500-2000-2500-3000 mgTAN/L) toplam biyogaz üretiminin izlendiği metanojenik aktivite testi kullanılarak araştırılmıştır.

Kesikli inhibisyon deneyleri, 100 ml'lik serum şişelerinde mezofilik şartlarda ($37 \pm 1^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. Her deney başlangıcında pH ve TAN konsantrasyonu belirlenen değerlere ayarlanmıştır. pH değeri 8N NaOH (veya 1N HCL) kullanılarak düzeltilmiştir. Kontrol amaçlı kullanılan çözeltilerin TAN (262 mg/l) konsantrasyonu seyreltme suyunun içeriğinden (Valcke ve Verstraete, 1983) kaynaklanmaktadır. 1000-3000 mg/l arasındaki 5 farklı TAN konsantrasyonu NH_4Cl (300gr/l) stok çözeltisinden karşılanmıştır.

Her pH/TAN kombinasyonu için 6 adet serum şişesi kullanılmıştır. Her 6 serum şişesinden 3'ü $t=t_0$ anındaki pH, çözülmüş organik karbon (ÇOK), alkalinite, uçucu yağ asitleri (UYA), TAN, askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) parametre değerlerinin belirlenmesinde, diğer 3'ü ise toplam biyogaz üretiminin izlendiği metanojenik aktivite deney düzeneğinde kullanılmıştır. Deney sonuçları üç şişenin ortalaması olarak hesaplanmıştır. Tüm işlemler azot gazı kullanılarak anaerobik şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Biyokütle tarafından üretilen biyogazın sürekli ölçümü için su deplesmanı prensibine dayanan manometre düzeneği kullanılmıştır. 24 farklı pH/TAN konsantrasyonu kombinasyonu için toplam 72 serum şişesi kullanılacağı (Şekil 1) göz önüne alınarak her biri 40 adet manometreden oluşan 2 manometre düzeneği geliştirilmiştir. Gazların çözünmesini önlemek için manometre sıvısı olarak asitlendirilmiş tuzlu su (40 gr/l NaCl, $\text{pH} < 2$) kullanılmıştır.

Metanojenik aktivite deney düzeneğinde kullanılan serum şişeleri ($37 \pm 1^\circ\text{C}$) inkübe edilmiş ve günde iki kez elle çalkalanmıştır. Sürekli karışım, mikroorganizmanın granüler yapısının bozulması istenmediği için tercih edilmemiştir. Periyodik olarak manometrelerdeki su yükseklikleri okunarak her serum şişesinde üretilen biyogaz miktarı hesaplanmıştır. Deney süresince 3 kez her serum şişesinin boşluk kısmından şırınga



Şekil 1. Çalışmanın deneysel plan matrisi

ile alınan biyogazda metan ve karbondioksit yüzdeleri belirlenmiştir. Her pH/TAN konsantrasyonu kombinasyonu için eklenik metan üretim eğrileri oluşturulmuştur. Deneyler biyogaz üretiminin tamamen sonlanmasına kadar devam ettirilmiştir. PH ve TAN değerlerine bağlı olarak bu süre floküler aşu çamuru için 100-175 gün granüler aşu çamuru için ise 13-146 gün aralığında değişmiştir. Biyogaz üretiminin bitiminde aynı gün içerisinde serum şişelerindeki son koşullar (pH, ÇOK, alkalinite, UYA'leri, TAN, AKM ve UAKM) belirlenmiştir.

Analitik metotlar

Uçucu yağ asitleri ve çözünmüş organik karbon analizleri öncesinde numuneler 6000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj edilen numuneler 0.45 µm HV Durapore membran filtreden süzölmüştür. Uçucu yağ asitlerinin belirlenmesinde ATI Unicam model 610 gaz kromatografisi kullanılmıştır. Asitler, H₂/hava (33/330 ml/dk) ile beslenen alev iyonizasyon dedektör (FID) ile saptanmıştır. Numunelerdeki yağ asitleri, taşıyıcı gaz Helyum (5 ml/dk) ile, 10-m Hewlett Packard HP-FFAP kapiler kolon (iç çapı 0.53 mm) üzerinden 135°C'de izotermal olarak ayrılmıştır. Enjektör ve dedektör sıcaklıkları, 200 ve 220°C'e ayarlanmıştır. Biyogazdaki CO₂ ve CH₄ içerikleri, termal iletkenlik dedektörü (TCD) (taşıyıcı gaz akımı 20 ml N₂/dk.) ile donanımlı Hewlett Packard 4890 A model Gaz Kromatografisi ile belirlenmiştir.

Gaz numuneleri, paslanmaz çelik (1.8 m x 0.6 cm) Porapak Q (100/120 mesh) kolon ile izotermal olarak ayrılmıştır. Kolon, enjektör ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 50°, 50° ve 220°C'e ayarlanmıştır. Numunelerdeki çözünmüş organik karbon konsantrasyonlarının belirlenmesinde Ionics 1505 model TOK/TK cihazı kullanılmıştır. Numunelerin pH değerleri Orion Model 720A pH metre kullanılarak belirlenmiştir. AKM parametresi 103-105°C'de, UAKM parametresi 550°C'de Standart Metot (APHA-1998)'a göre ölçülmüştür. Toplam alkalinite, Standart Metot (APHA-1998) titrasyon metodu (pH son noktası 4.5) uygulanarak belirlenmiştir. Toplam amonyak azotu, Standart Metot (APHA-1998) titrimetrik metot uygulanarak belirlenmiştir.

Eklenik metan üretim eğrilerinin modellenmesi

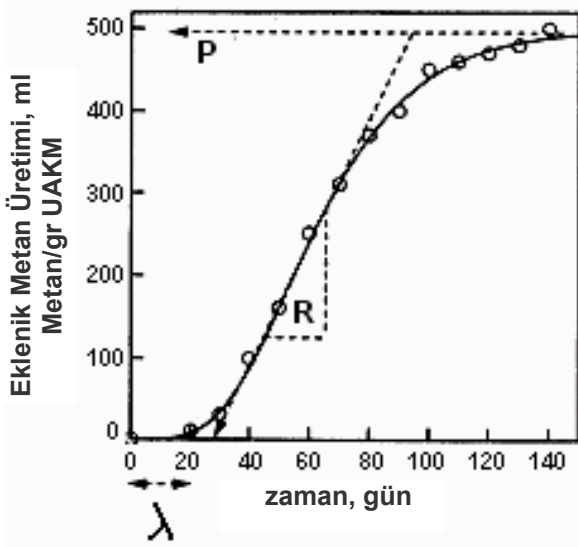
Kesikli inhibisyon deneyinde her pH/TAN kombinasyonu için zamana karşı çizilen eklenik metan üretim eğrilerinin değerlendirilmesinde değiştirilmiş Gompertz modeli (Denklem 2) (Zwietering ve diğ., 1990) kullanılmıştır.

$$M = P \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (2)$$

M: eklenik spesifik metan miktarını (mlCH₄/grUAKM), e=exp(1), R: maksimum metan üretim hızını (mlCH₄/grUAKM-gün), P: metan üre-

tim potansiyelini, ($\text{mlCH}_4/\text{grUAKM}$), λ : gecikme fazı süresini (gün) göstermektedir.

Bu eşitlik birçok araştırmacı (Lay ve diğ., 1998; Liu ve Sung, 2002; Sung ve Liu, 2003) tarafından benzer şekilde kullanılmıştır. Bu denklemi tarif eden eklenik metan üretim eğrisinin şematik gösterimi Şekil 2’de verildiği gibidir.



Şekil 2. Eklenik Metan Üretimi eğrisinin şematik gösterimi

Sonuçlar ve değerlendirme

Eklenik metan üretim verilerinin doğrusal olmayan en küçük kareler metodu kullanılarak değerlendirilmesi sonucunda pH ve TAN’ın fonksiyonu olarak model parametrelerinin (R, P, λ) değerleri bulunmuştur. Tablo 1 ve Tablo 2 iki farklı set veriler için R, P ve λ parametrelerinin optimum değerlerini göstermektedir. Her iki aşı çamuru için eklenik metan üretim eğrileri Şekil 3 – Şekil 10’da verilmiştir. Bu eğrilerde her farklı pH ve TAN konsantrasyonu kombinasyonu için farklı eklenik metan üretim eğrisi söz konusudur. Sonuç olarak R, P ve λ parametrelerinin değerleri pH ve TAN’a bağlıdır. Şekil 3 – Şekil 10 dikkate alınarak kalitatif değerlendirilme yapıldığında, parametrelerdeki gözle görülür değişimlerin model sonuçları ile tutarlı olduğu görülmektedir.

Her iki aşı çamurunda maksimum hız, verilen bir pH değeri için artan TAN konsantrasyonu ile azalmaktadır. Artan TAN konsantrasyonu ile

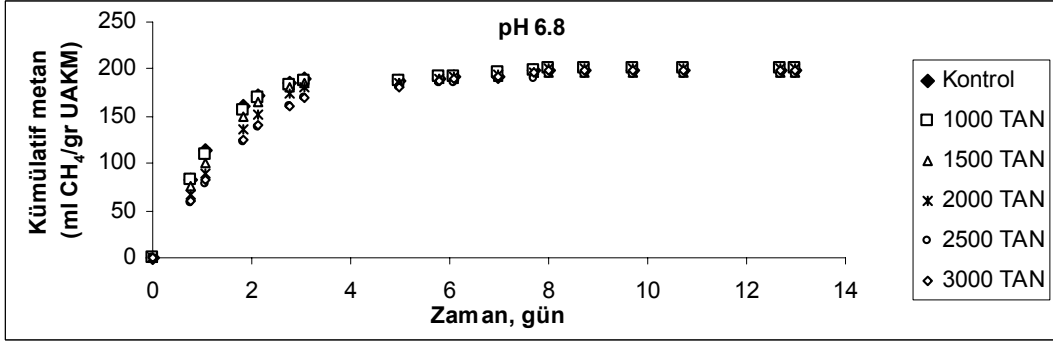
hız değerlerinde görülen düşüş önceki araştırmacıların sonuçları ile de tutarlılık göstermektedir. Kontrol reaktörleri (TAN’ın inhibe edici konsantrasyonlarını içermeyen reaktörler) için çizilen eklenik metan üretim eğrilerinden, her iki aşı çamuru için metan üretim potansiyellerinin, aynı seviyede (yaklaşık $200 \text{ mlCH}_4/\text{grUAKM}$) oldukları görülmektedir.

Bu durum her iki deney setinde aynı substratın aynı KOİ konsantrasyonunda kullanılması ile de tutarlıdır. Şekil 3-10’daki eğrilerin birbirlerine göre pozisyonları ve metan üretim potansiyelleri (P değerleri) incelendiğinde; belirli bir pH’da belirli bir süreye kadar üretilen metan miktarının artan TAN değerleri ile azaldığı görülmektedir. Benzer şekilde, yüksek TAN değerlerindeki metan üretim potansiyelleri, daha az TAN değerlerindeki metan üretim potansiyelleri ile karşılaştırıldığında genelde düşük olmuştur. Bu durum floküler aşı çamuru için tüm pH değerlerinde açıkça gözlenmiştir (Şekil 7-10). Granüler aşı çamuru için pH 6.8 ve 7.4’deki eklenik metan üretim eğrileri (P değerleri birbirine yakındır) geniş zaman aralıklarında üst üste düşmüştür (Şekil 3-4). Bununla birlikte pH 7.8 ve 8.4 için metan üretim potansiyeli üzerine TAN etkisi oldukça açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 5-6).

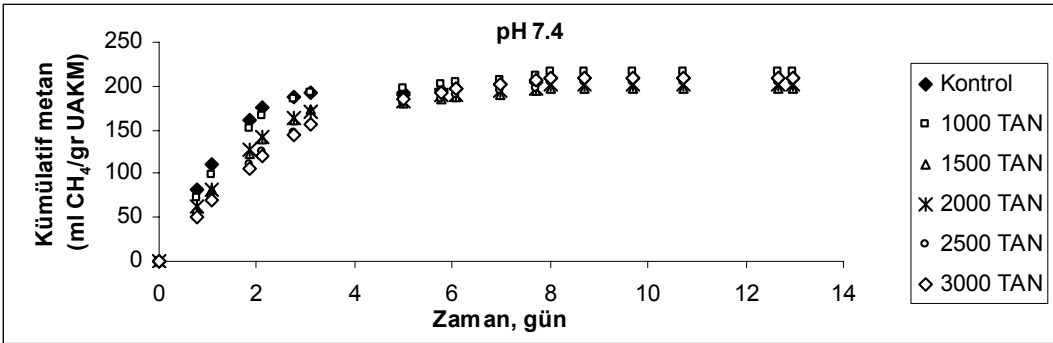
Şekil 3-10’da yatay eksenler (süre) incelendiğinde, aynı miktarda substratın granüler aşı çamurunda, floküler aşı çamuruna göre çok daha kısa sürede metana dönüştüğü görülmektedir. Bu durum Tablo 1 ve Tablo 2’de görüldüğü gibi, granüler aşı çamurunun metan üretim hızının (R) floküler aşı çamurunun metan üretim hızından daha yüksek olması ile ilgilidir.

Her iki aşı çamurunda (kontrol reaktörleri hariç) pH 6.8, 7.4, 7.8 ve 8.4 verileri incelendiğinde (Şekil 3-10) verilen bir TAN değerinde inhibisyonun artan pH (dolayısıyla artan serbest amonyak) ile arttığı görülmektedir. Bu durum her iki aşı çamuru için serbest amonyakın, amonyum iyonundan çok daha toksik olduğunu gösterir.

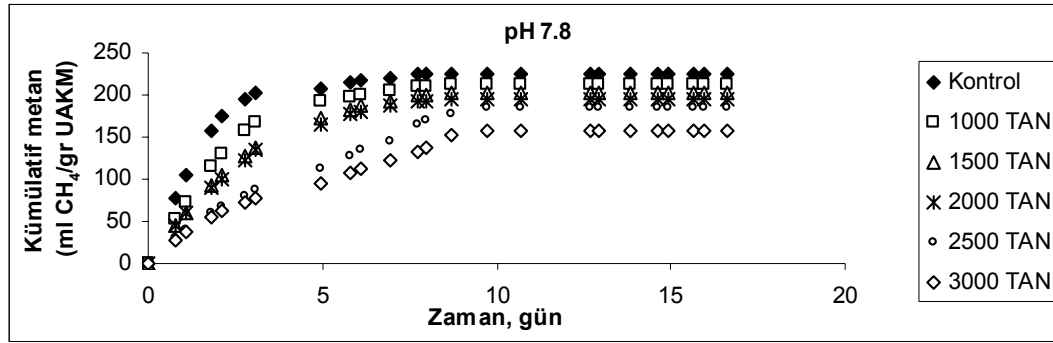
Bu çalışmada kullanılan her iki aşı çamuru için pH 6.8’deki (Tablo 1 ve Tablo 2) veriler incelendiğinde TAN’ın 262 mg/l ’den 3000 mg/l ’ye



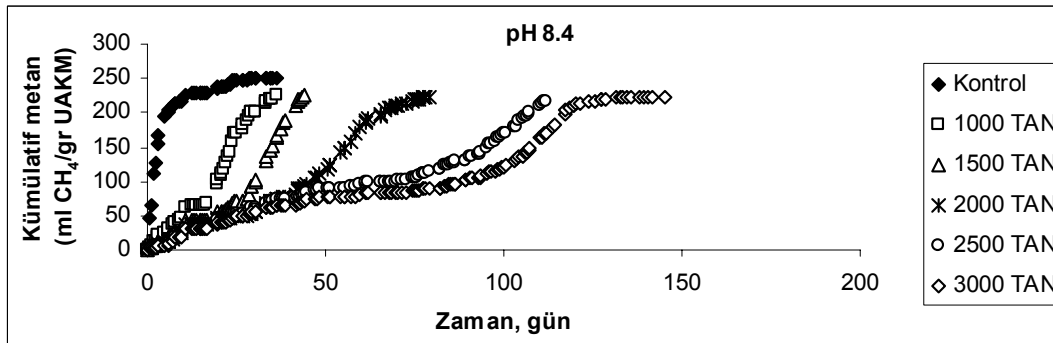
Şekil 3. Granüler çamur pH 6.8 için eklenik metan üretim eğrileri



Şekil 4. Granüler çamur pH 7.4 için eklenik metan üretim eğrileri



Şekil 5. Granüler çamur pH 7.8 için eklenik metan üretim eğrileri



Şekil 6. Granüler çamur pH 8.4 için eklenik metan üretim eğrileri

Tablo.1. Granüler aşı çamuru için doğrusal olmayan regresyon sonucunda hesaplanan parametre değerleri

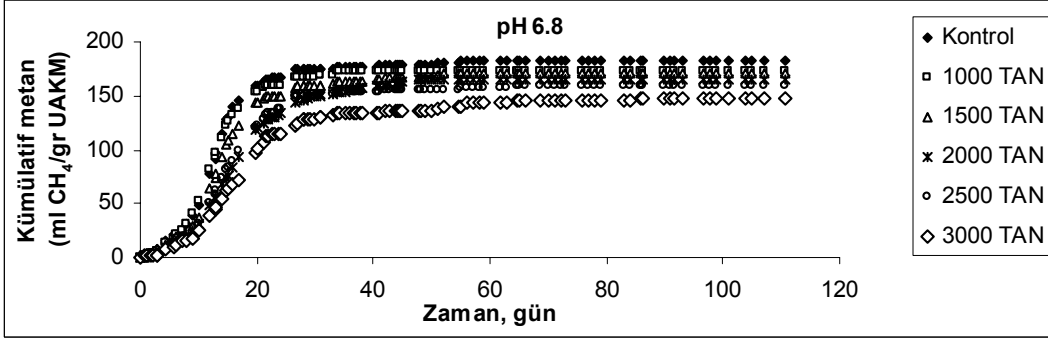
pH	TAN (mg/L)	NH ₃ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	R (ml CH ₄ /grUAKM.gün)	P (ml CH ₄ /grUAKM)	λ (gün)
6.8	262	2.1	259.9	112.6	195.4	0.074
7.4	262	8.2	253.8	105.7	203.6	0.043
7.8	262	19.6	242.4	94.2	222.8	0.005
8.4	262	63.8	198.2	56.1	230.0	0.000
6.8	1000	8.0	992.0	103.5	192.3	0.034
7.4	1000	31.2	968.8	90.6	210.7	0.036
7.8	1000	74.8	925.2	63.2	210.4	0.000
8.4	1000	243.6	756.4	16.8	228.0	14.120
6.8	1500	12.0	1488.0	98.9	193.6	0.065
7.4	1500	46.8	1453.2	72.3	193.6	0.010
7.8	1500	112.3	1387.7	48.5	201.4	0.000
8.4	1500	365.4	1134.6	14.7	227.0	23.340
6.8	2000	16.0	1984.0	83.4	196.3	0.041
7.4	2000	62.4	1937.6	71.8	198.3	0.000
7.8	2000	149.7	1850.3	46.4	195.2	0.000
8.4	2000	487.2	1512.8	7.2	226.0	31.610
6.8	2500	20.1	2479.9	71.6	191.2	0.027
7.4	2500	78.0	2422.0	59.9	199.3	0.000
7.8	2500	187.1	2312.9	26.4	189.0	0.000
8.4	2500	609.0	1891.0	5.0	225.0	60.680
6.8	3000	24.1	2975.9	71.6	195.4	0.000
7.4	3000	93.6	2906.4	56.9	206.3	0.000
7.8	3000	224.5	2775.5	22.2	160.6	0.000
8.4	3000	730.7	2269.3	4.9	223.5	71.130

artması durumunda hızın azaldığı görülmektedir. Bu TAN konsantrasyonlarına karşılık gelen serbest amonyak konsantrasyonu 2.1 mg/l'den 24.1 mg/l'ye değişmektedir.

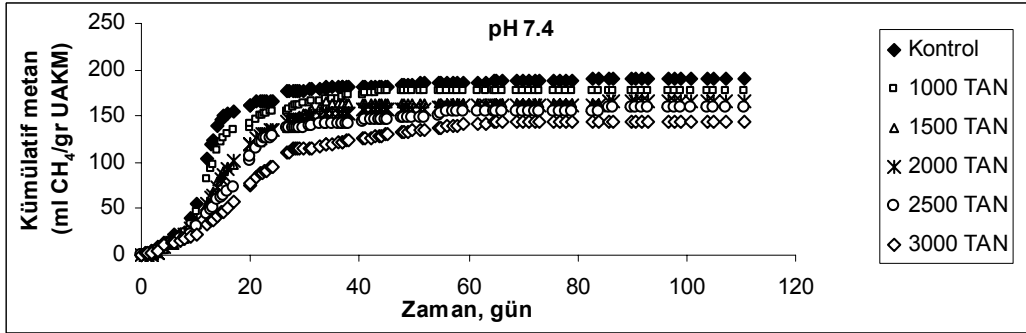
McCarty ve McKinney (1961), 150 mg/l'yi aşan serbest amonyak azotu konsantrasyonlarının metan üretim fazını inhibe edici özellik gösterebileceğini belirtmişlerdir. De Baere ve diğerleri, (1984) ve Koster (1986) amonyağa alıştırılmamış metanojenler için yaklaşık 80 mg/l serbest amonyak azotu konsantrasyonunda inhibisyonun başladığını bulmuşlardır. Bu çalışmada kullanılan maksimum değer olan 24.1 mg/l serbest amonyak azotu (pH 6.8'de) konsantrasyonu bu değerlerin çok altında olduğundan, pH 6.8'de (Şekil 3 ve Şekil 7) artan TAN'a bağlı gözlenen inhibisyonunun tamamen amonyum iyonundan kaynaklandığı tahmin edilebilir. Ayrıca, kontrol reaktörlerinde (Tablo 1 ve Tablo 2) serbest amonyak azotu konsantrasyonlarının 2.1-63.8

mg/l arasında değiştiği görülmektedir. Bu değerler amonyağa alıştırılmamış metanojenler için literatürde verilen inhibisyonun başladığı serbest amonyak azotu konsantrasyonlarının altında kalmaktadır. Kontrol reaktörlerine ait hız değerlerindeki pH'a bağlı değişikliklerin, pH'ın doğrudan etkisi dolayısıyla olduğu (TAN'ın amonyak-amonyum dağılımı ile ilgili olmadığı) söylenebilir.

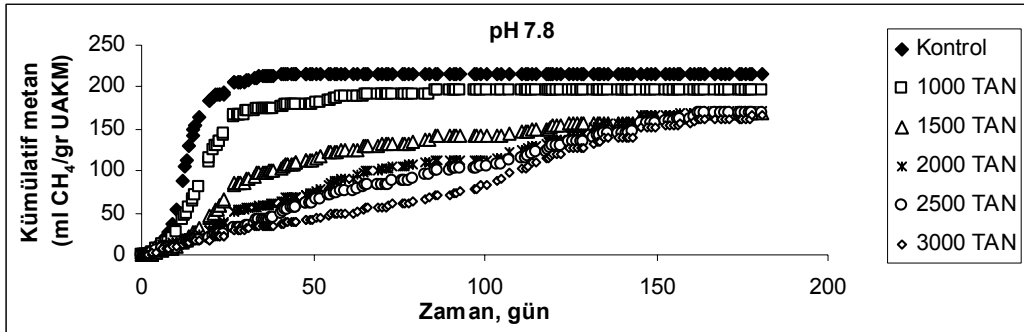
Gecikme fazı süresi (λ) dikkate alındığında, bu çalışmada kullanılan iki aşı çamuru da oldukça dikkat çekici tipte davranış sergilemektedir. Veriler incelendiğinde (Şekil 3-10) floküler aşı çamurunda metan üretimi en fazla 2 gün içerisinde başlamıştır. Granüler aşı çamurunda ise tüm pH ve TAN konsantrasyonları kombinasyonlarında metan üretimi deneylerin başlaması ile birlikte başlamıştır, bütün kombinasyonlarda gecikme fazı süresi sıfırdır.



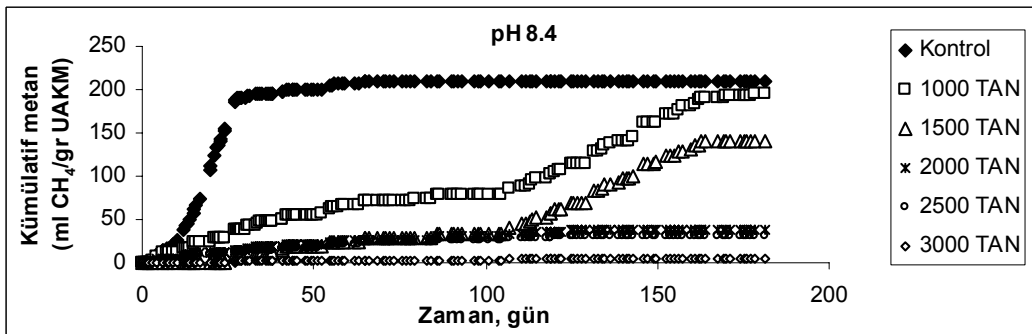
Şekil 7. Floküler çamur pH 6.8 için eklenik metan üretim eğrileri



Şekil 8. Floküler çamur pH 7.4 için eklenik metan üretim eğrileri



Şekil 9. Floküler çamur pH 7.8 için eklenik metan üretim eğrileri



Şekil 10. Floküler çamur pH 8.4 için eklenik metan üretim eğrileri

Tablo 2. Floküler aşısı çamuru için doğrusal olmayan regresyon sonucunda hesaplanan parametre değerleri

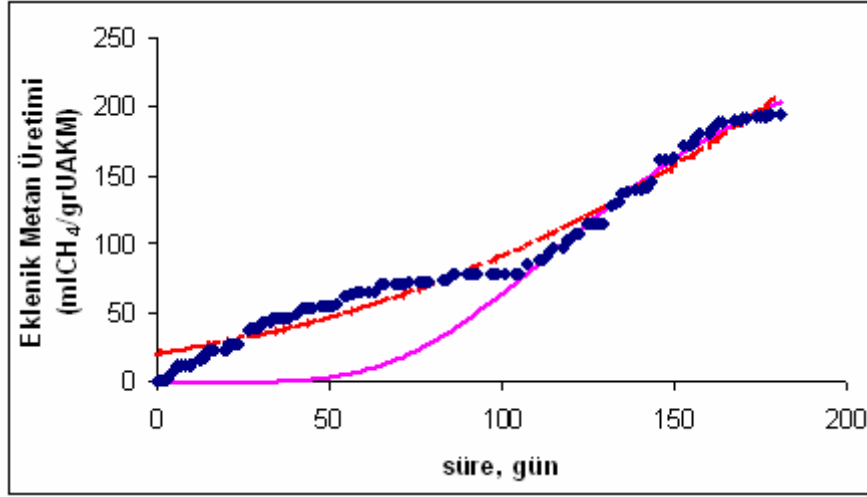
pH	TAN (mg/L)	NH ₃ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	R (ml CH ₄ /grUAKM.gün)	P (ml CH ₄ /grUAKM)	λ (gün)
6.8	262	2.1	259.9	13.87	181.0	5.7
7.4	262	8.2	253.8	16.31	184.8	5.8
7.8	262	19.6	242.4	16.22	215.8	6.2
8.4	262	63.8	198.2	11.44	209.5	9.4
6.8	1000	8.0	992.0	13.87	177.1	5.6
7.4	1000	31.2	968.8	12.13	174.9	5.5
7.8	1000	74.8	925.2	8.96	193.7	7.3
8.4	1000	243.6	756.4	3.01	194.2	84.0
6.8	1500	12.0	1488.0	11.54	169.4	6.0
7.4	1500	46.8	1453.2	8.85	165.3	5.8
7.8	1500	112.3	1387.7	2.20	174.2	26.9
8.4	1500	365.4	1134.6	2.59	139.6	96.7
6.8	2000	16.0	1984.0	8.71	165.1	6.1
7.4	2000	62.4	1937.6	8.95	163.1	5.6
7.8	2000	149.7	1850.3	3.15	173.2	67.9
8.4	2000	487.2	1512.8	0.46	36.8	0.0
6.8	2500	20.1	2479.9	10.35	157.6	6.9
7.4	2500	78.0	2422.0	8.03	153.7	6.5
7.8	2500	187.1	2312.9	2.57	169.7	64.4
8.4	2500	609.0	1891.0	0.41	30.4	0.0
6.8	3000	24.1	2975.9	7.43	143.5	6.4
7.4	3000	93.6	2906.4	5.17	142.5	5.3
7.8	3000	224.5	2775.5	2.59	167.8	69.8
8.4	3000	730.7	2269.3	0.05	5.0	2.6

Bu sonuçlar, alıştırılmamış aşısı çamurunun yüksek seviyelerde TAN konsantrasyonlarına maruz bırakıldığında metan üretiminin sıfır olduğu bir başlangıç gecikme fazı periyodunun görülmesinin gerekli olmadığını göstermektedir. Gecikme fazı süresi her iki aşısı çamurunda olmasa da veya bu süre kısa olsa bile eklenik metan üretim eğrisi, bazı durumlarda bir başlangıç hörgücü (Şekil 11) göstermektedir. Floküler aşısı çamurunda bu durum pH \geq 7.8 ve TAN \geq 1500-2000 mg/l'de görülürken, granüler aşısı çamurunda sadece pH 8.4 ve TAN \geq 1000 mg/l değerlerinde gözlenmiştir. Her iki aşısı çamuru için, bahsedilen hörgücün gözleendiği durumlarda ikinci periyotta gözlenen maksimum metan üretim hızları, birinci periyotta gözlenen metan üretim hızlarından daha yüksek olmuştur.

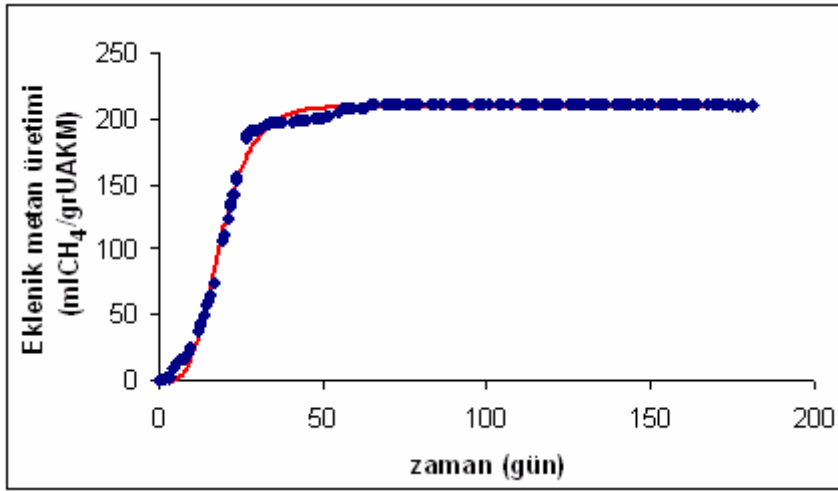
Gompertz eşitliği metan üretim verilerine çoğu durumlarda oldukça iyi uyum göstermiştir (Şekil 12). Bununla birlikte yüksek pH ve TAN kon-

santrasyonlarında gözlenen başlangıç hörgücü Gompertz eşitliği kullanılarak doğru bir şekilde tahmin edilememiştir (Şekil 11 kesikli eğri). Başlangıç hörgücünün olduğu durumlarda Gompertz modelindeki parametreler (Tablo 1 ve Tablo 2) başlangıç hörgücü dikkate alınmadan, ikinci periyottaki metan üretim verilerinin doğrusal olmayan regresyon analizi ile belirlenmiştir. Bu yaklaşım ile başlangıç hörgücünden sonra oluşan maksimum hız değerleri oldukça iyi şekilde tahmin edilmiştir (Şekil 11 sürekli eğri). Bu modelleme yaklaşımı başlangıç hörgücünün olası durumları için modifiye edilmelidir.

Aynı zamanda bu yaklaşımla hesaplanan P değerleri gözlenen metan üretim potansiyelleri ile iyi uyum göstermiştir. Bununla birlikte, bu yaklaşım tarzı ile belirlenen gecikme fazı süresi (λ) değerleri (Tablo 1 - Tablo2) sıfır metan üretimi göstermemektedir. Böyle durumlar için bulunan λ değerlerinin uygun bir şekilde yorumlanması,



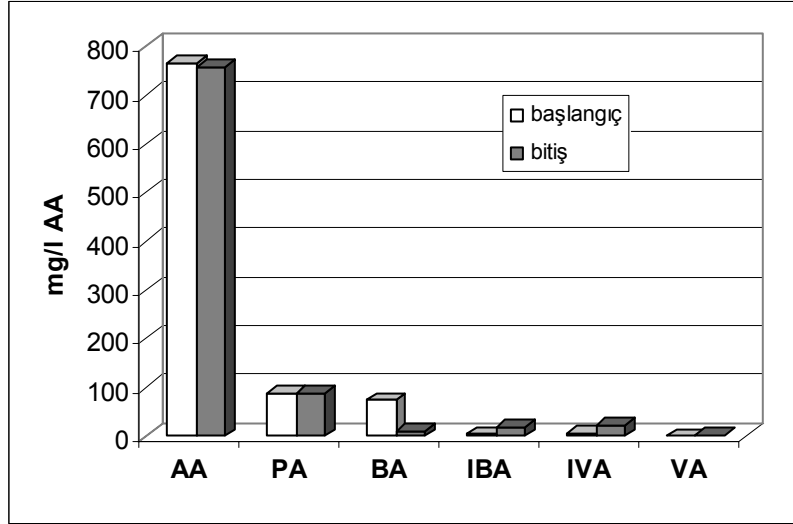
Şekil 11. Floküler aşı çamuru pH 8.4 ve TAN 1000 mg/l için model ve deneysel verilerin değişimi



Şekil 12. Floküler aşı çamurunda pH 8.4 ve TAN 262 mg/l için model ve deneysel verilerin değişimi

“metanojenik aktivitenin başlaması öncesinde, amonyağa dirençli türlerin alışması için geçen süre” şeklinde yapılabilir. Bahsedilen hörgüç, floküler aşı çamuru için pH 8.4 TAN 1000-1500 mg/l metan üretim eğrilerinde çok belirgin olmuştur (Şekil 10). Floküler aşı çamurunda pH 8.4 1000 mg/l TAN konsantrasyonunda metan üretimi inkübasyon periyodunun başlangıcından kısa bir süre sonra başlamıştır. Metan üretim hızı, deneyin yaklaşık 80. gününden sonra sıfırlanmaya başlamıştır. Yaklaşık 100 gün sonra, metan üretimi tekrar başlamış ve maksimum metan üretim hızı bu ikinci periyotta gözlenmiştir. Benzer şekilde pH 8.4 1500 mg/l TAN konsantrasyonunda yaklaşık 100 günden sonra metan üretimi tekrar başlamıştır. Bununla birlikte,

2000, 2500 ve 3000 mg/l TAN değerleri için 6 aylık inkübasyon süresinden sonra dahi metan üretimi gözlenmemiştir. Böyle durumlarda, bu çalışmada bahsedilen “başlangıç hörgüçü”, deney süresinin tamamına yayılmış ve metanojenik aktivite hiç başlamamıştır. Böyle durumlarda (floküler aşı çamuru pH=8.4, TAN=2000-3000 mg/l) yüksek oranda asetik ve propiyonik asit birikimi gözlenmiştir. İzobütirik (İBA) ve izovalerik asit (İVA) miktarında bir artış belirlenmiştir (Şekil 13). İBA veya İVA asit konsantrasyonunun, inhibisyon sonucu başlangıç değerine göre bir miktar artması literatürde de (Gallert vd., 1998) belirtildiği üzere, kuvvetli TAN ve pH inhibisyonunu gösteren önemli bir işaret olarak alınabileceği düşünülmektedir.



Şekil 13. Floküler aşı çamuru pH 8.4 3000 mgTAN/l için deney başlangıcında ve deney başlangıcından 184 gün sonra ölçülen UYA konsantrasyonlarının değişimi*

*AA: Asetik Asit, PA: Propiyonik Asit, BA: Butirik Asit, VA: Valerik Asit, İBA: İzobutirik Asit, İVA: İzovalerik Asit

Granüler aşı çamurunda (pH 8.4) 1000, 1500, 2000, 2500 ve 3000 mg/l TAN değerleri için sırasıyla yaklaşık olarak 20, 28, 35, 70 ve 80 gün sonra metan üretimi tekrar başlamıştır (Şekil 6).

Granüler aşı çamurunun floküler aşı çamurundan diğer bir farklılığı bu aşı çamurunda başlangıç hörgücünün ardından bu çalışmada kullanılan en yüksek TAN konsantrasyonunda (3000 mg/l) dahi her zaman bir iyileşme periyodunun yaşanmış olmasıdır. Deneyleerin uzun süre boyunca izlenmiş olması mikroorganizmaların tekrar aktif hale gelme durumlarının da gözlenmesine imkan vermiştir. Metan üretiminin sıfır olduğu gecikme fazı süresi yerine başlangıç hörgücünün görülmesi durumu daha önceki çalışmalarda belirtilmeyen bir bulgudur. Bu çalışmada farklı pH ve TAN konsantrasyonu kombinasyonları için hesaplanan metan üretim hızı (R), anaerobik arıtmada pH ve amonyak inhibisyonunun modellenmesinde kullanılacak en önemli parametredir (Eldem vd., 2004a).

Kaynaklar

Angelidaki, I. ve Ahring, B.K., (1993). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: Effect of ammonia, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **38**, 4, 560-564.

APHA, AWWA, ve WPCF., (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Ed., Washington D.C.

De Baere, L.A., Devocht, M., Van Assche, P. ve Verstraete, V., (1984). Influence of High NaCl and NH₄Cl Salt Levels on Methanogenic Associations, *Water Research*, **18**, 5, 543-548.

Eldem, Ö. N., Akgiray, Ö., Ozturk, I., Soyer, E., Callı, B., (2004a). Ammonia and pH inhibition in anaerobic treatment of wastewaters, Part II: Model Development. *Journal of Environmental Science and Health*, **A39**, 9, 2421-2435

Eldem, Ö.N., Ozturk, I., Soyer, E., Callı, B., Akgiray, Ö., (2004b). Ammonia and pH inhibition in anaerobic treatment of wastewaters, Part I: Experimental. *Journal of Environmental Science and Health*, **A39**, 9, 2405-2420

Hashimoto, A.G., (1986). Pretreatment of wheat straw for fermentation to methane. *Biotechnology and Bioengineering*, **28**, 12, 1857-1866.

Gallert, C., Bauer, S. ve Winter, J., (1998). Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by mesophilic and thermophilic biowaste population, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **50**, 4, 495-501.

Koster, I.W., (1986). Characteristics of the pH-influenced adaptation of methanogenic sludge to ammonia toxicity, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **36**, 445-455.

Koster, I.W. ve Koomen, E., (1988). Ammonia inhibition of the maximum growth rate of hydrogenotrophic methanogens at various pH-

- levels and temperatures, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **28**, 4-5, 500-505.
- Lay, J.J., Li, Y.Y. ve Noike, T., (1998). The influence of pH and ammonia on the methane production in high-solids digestion processes, *Water Environment Research.*, **70**, 5, 1075-1082.
- Liu, T. ve Sung, S., (2002). Ammonia inhibition on thermophilic acetoclastic methanogens, *Water Science and Technology*, **45**, 10, 113-120.
- McCarty, P.L., (1964). Anaerobic waste treatment fundamentals, Part III. Toxic Materials and Their Control, *Public Works*, **95**, 12, 91-94.
- McCarty, P.L. ve McKinney, R.E., (1961). Salt toxicity in anaerobic treatment, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **33**, 4, 399-415.
- Sprott, G.D. ve Patel, G.B., (1986). Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria, *Systematic and Applied Microbiology*, **7**, 358-363.
- Sung, S. ve Liu, T., (2003). Ammonia inhibition in thermophilic anaerobic digestion, *Chemosphere*, **53**, 1, 43-52.
- Valcke, D. ve Verstraete, W.A., (1983). A practical method to estimate the acetoclastic methanogenic biomass in anaerobic sludges, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **55**, 9, 1191-1195.
- Van Velsen A.F.M., (1979). Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. *Water Research*, **13**, 10, 995-999.
- Weiland, P. ve Rozzi, A., (1991). The Start-up Operation and Monitoring of High-rate anaerobic treatment systems: discussor's report. *Water Science and Technology*, **24**, 8, 257-277.
- Zwietering, M.H., Jongenburger, I., Rombouts, F. M. ve Van't Riet, K., (1990). Modeling of bacterial growth curve, *Applied and Environmental Microbiology*, **56**, 6, 1875-1881.