



**HARRAN ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK DERGİSİ**

*HARRAN UNIVERSITY JOURNAL of ENGINEERING*

e-ISSN: 2528-8733 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.gov.tr/humder>

---

## **Serbest Amonyak ile Ön Arıtımın Anaerobik Çürütme Performansına Etkileri**

### *Effects of Pre-Treatment with Free Ammonia on Anaerobic Digestion Performance*

*Yazar(lar) (Author(s)):* Özlem DEMİR, Deniz UÇAR, Nurcan ATEŞ

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Demir Ö., Uçar D., Ateş N., “Serbest Amonyak ile Ön Arıtımın Anaerobik Çürütme Performansına Etkileri”, *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 3(3): 302-308, (2018).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.gov.tr/humder/archive>

## Serbest Amonyak ile Ön Arıtımın Anaerobik Çürütme Performansına Etkileri

Özlem DEMİR<sup>1</sup>, Deniz UÇAR<sup>1</sup>, Nurcan ATEŞ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Harran Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa

<sup>2</sup>Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa

e-posta: odemir@harran.edu.tr

Geliş Tarihi: 07.12.2018

Kabul Tarihi: 31.12.2018

### Özet

Atıksu arıtma tesislerinin sayısının artması tesislerde üretilen çamurun miktarının artışı da beraberinde getirmektedir. Üretilen çamurun arıtımı ve bertarafının maliyeti, atıksu arıtma tesislerinin işletim maliyetinin % 60'ına tekabül etmektedir. Mevcut teknolojilerinin kullanım sınırlamaları, maliyeti azaltma çabaları ve yasal zorunluluklar çamur azaltma stratejilerine yönelmeyi zorunlu kılmaktadır. Günümüzde birçok mekanik, kimyasal ve biyolojik yöntem, çamurun hem atıksu arıtma aşamasında hem de çamur üretildikten sonra anaerobik çürütücü öncesi bir ön arıtım şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Serbest amonyağın, hücre zarından yayılabilir ve enerji tüketimi olmaksızın iki taraf arasındaki protonları hareket ettirebilir olma özelliği hücre içindeki proton ve potasyum dengesini kırarak hücre inaktivasyonuna yol açmaktadır. Bununla birlikte, son zamanlarda yapılan çalışmalar, serbest amonyak kullanımı ile yenilikçi bir atık aktif çamur ön arıtma teknolojisini gündeme getirmiştir. Anaerobik çürütme öncesi bir ön işlem olarak serbest amonyak uygulanması anaerobik çürütmenin hız sınırlayıcı adımı olan hidroliz aşamasını ve metan üretimini hızlandırmaktadır. Bu çalışmada, anaerobik çürütücü sıvısından elde edilen serbest amonyak ile ön işlemin anaerobik çürütücü üzerine etkilerini araştırmaya yönelik yapılan çalışmalar irdelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Serbest amonyak, anaerobik çürütme, ön arıtım

## Effects of Pre-Treatment with Free Ammonia on Anaerobic Digestion Performance

### Abstract

The increase in the number of wastewater treatment plants brings about an increase in the amount of sludge produced in the plants. The cost of treatment and disposal of the produced sludge corresponds to 60% of the operating cost of the wastewater treatment plants. Restrictions on the use of existing technologies, cost reduction efforts and legal obligations make it mandatory to focus on sludge reduction strategies. Nowadays, many mechanical, chemical and biological methods are widely used both in the wastewater treatment stage and in the form of a pretreatment prior to the anaerobic digester after the sludge has been produced. The ability of free ammonia to spread through the cell membrane and to act as protons between the two sides without energy consumption causes cell inactivation by breaking the proton and potassium balance in the cell. However, recent studies have introduced an innovative waste-activated sludge pretreatment technology with the use of free ammonia. Application of free ammonia as a pretreatment prior to anaerobic digestion accelerates the hydrolysis step and methane production, which is the rate limiting step of anaerobic digestion.

**Keywords:** Free ammonia, anaerobic digestion, pre-treatment

### 1. Giriş

Günümüzde atıksu arıtma tesisleri (AAT)'nin karşılaştığı en büyük zorluklardan biri atık aktif çamurun çok fazla üretilmesidir [1–10]. Genel olarak, 104 m<sup>3</sup> belediye kanalizasyonunun arıtılması ile yaklaşık olarak 5 ton /gün atık aktif çamur (% 80'lik bir su içeriğinde) üretilmektedir. Atık aktif çamurun arıtılması ve bertarafı çok pahalı olup bir atıksu arıtma tesisinin toplam işletme maliyetinin % 60'ına

karşılık gelmektedir [5,11–13] ve bu da AAT'nin karşılaştığı en büyük zorluklardan biridir [11,13,14]. Atık aktif çamurun uygun olmayan bir şekilde arıtılması ve bertaraf edilmesi, ikincil kirliliğe neden olmakta ve çevre açısından büyük riskler taşımaktadır. Bu nedenle, çamur miktarını azaltabilen ve aynı zamanda enerji geri kazanımı sağlayabilen atık aktif çamur arıtım stratejileri son zamanlarda ilgi çeken bir konu haline gelmiştir [5,15]. Bununla birlikte, atık aktif çamur protein ve

karbonhidrat gibi yüksek konsantrasyonlarda organik madde içerir ve bu da çamuru enerji ve besin geri kazanımı için kaynak haline getirir [3,6,14,16–18]. Çamurun indirgenmesi, stabilizasyonu, zararsız hale getirilmesi ve tekrar kullanımının etkin bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlayan bir teknoloji olarak anaerobik arıtım, atık aktif çamurdan enerji ve besin geri kazanımı için en ümit verici yöntem olarak kabul edilmekte ve yaygın olarak uygulanmaktadır [6,13,15].

Anaerobik çürütme süreci genellikle parçalanma, hidroliz, asidogenez, asetojeniz ve metanojenizden oluşur [5,19]. Bunlar arasında, hücre dışı polimerik maddelerin, hücre duvarının ve hücre zarının korunmasına bağlı olarak çamurun parçalanması, ana hız sınırlayıcı evre olarak kabul edilmektedir [5,6,20,21]. Bu nedenle, parçalanmayı hızlandırmak ve metan üretimini geliştirmek için mekanik, kimyasal ve biyolojik işlemler de dahil olmak üzere birçok atık aktif çamur ön arıtım yaklaşımı uygulanmıştır [5,6,19]. Mekanik, kimyasal, termal ve biyolojik süreçler gibi çeşitli ön arıtma yöntemleri geçmiş yıllarda denenmiştir [5,22–24]. Bu ön işlemler, hücre dışı polimerik maddeleri ve çamur hücrelerini yok etmekte, hücre dışı veya hücre içi bileşenlerin salınmasını kolaylaştırmakta ve daha kolay biyolojik olarak parçalanabilir hale getirmektedir [6]. Örneğin, Li ve Noike (1992) termal ön işlemin (170 ° C'de 30-60 dakika), atık aktif çamurun biyolojik olarak parçalanabilirliğini ve kontrol ile karşılaştırıldığında 2 kat daha fazla metan verimini arttırdığını bildirmişlerdir [6]. Bu teknolojiler, çamur hücrelerini yok etmekte etkili olmakla birlikte, enerji veya kimyasalların ekstra girdilerine ihtiyaç duyarlar[5,6].

Bununla birlikte son zamanlarda, hiçbir enerji ve kimyasal girdisine ihtiyaç duymayan bir ön arıtım yöntemi gündeme gelmiştir. Yapılan çalışmalar, serbest amonyakın (SA) doğrudan anaerobik çürütme sıvısından elde edilip ön arıtmada kullanılabilirliğini ve anaerobik çürütücüde üretilen metan miktarını arttırabildiğini göstermiştir. Bu çalışma, SA ile ön arıtım mekanizmasını ve anaerobik çürütücü üzerine etkisini araştırmak amacıyla konuyla ilgili yapılan çalışmaların derlemesini sunmaktadır.

## 1. SA Kullanılarak Ön Arıtım

SA-NH<sub>3</sub>, atıksu arıtımında bakteriler üzerinde bir önleyici etkiye sahiptir. Örneğin, FA konsantrasyonu 6 mg NH<sub>3</sub>-N/L'nin üzerinde olduğunda Nitrobacter büyümesinin durduğu bildirilmiştir. Aynı zamanda, metanojenik aktivite, 40 NH<sub>3</sub>-N/L'de % 80 SA inhibe olmaktadır. Wei ve ark., [19], yaptıkları çalışmada, SA ön-muamelesinin, daha önce rapor edilen inhibe edici konsantrasyondan çok daha yüksek bir konsantrasyonda ikincil çamurdan anaerobik metan üretimini arttırabileceğini varsayılmaktadır. Ayrıca, SA ön-muamelesi teknolojisi yan-besleme nitritasyon reaktörüne dayanmamaktadır ve doğrudan 7.5-8 pH ile yaklaşık 1-2 g N/L'de bir amonyum (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) konsantrasyonu içeren anaerobik çürütücü sıvısından elde edilebilmektedir. Bu nedenle, SA ön arıtma teknolojisi, atıksu arıtma tesislerinde daha umut verici olacaktır [19].

SA ile ön arıtımın şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir. SA, doğrudan atıksudan (örn. Anaerobik çürütücü sıvısı) elde edilebilen geri kazanılabilir bir kimyasaldır. Anaerobik çürütücü sıvısı, 1.0-2.0 g N / L'lik bir amonyum konsantrasyonuna, 7.5-8.6'lık bir pH'a ve 33 °C'lik bir sıcaklığa sahip olabilir (Cervantes, 2009; Fux ve diğ., 2006); ki buda 30-560 mg NH<sub>3</sub>-N/L konsantrasyonuna tekabül eder. Bununla birlikte, çürütücü sıvısındaki SA konsantrasyonunun çoğu durumda 150 mg NH<sub>3</sub>-N/L'nin (yani pH 8.2 ve 33 C C'de 1.1 g NH<sub>4</sub>-N/L) altında olduğuna dikkat edilmelidir ve bu nedenle uygulamada arzu edilen SA konsantrasyonunu elde etmek için SA ön işlemine orta derecede bir alkali (çürütücü sıvısındaki SA konsantrasyonuna bağlı olarak) ilave edilecektir [19].

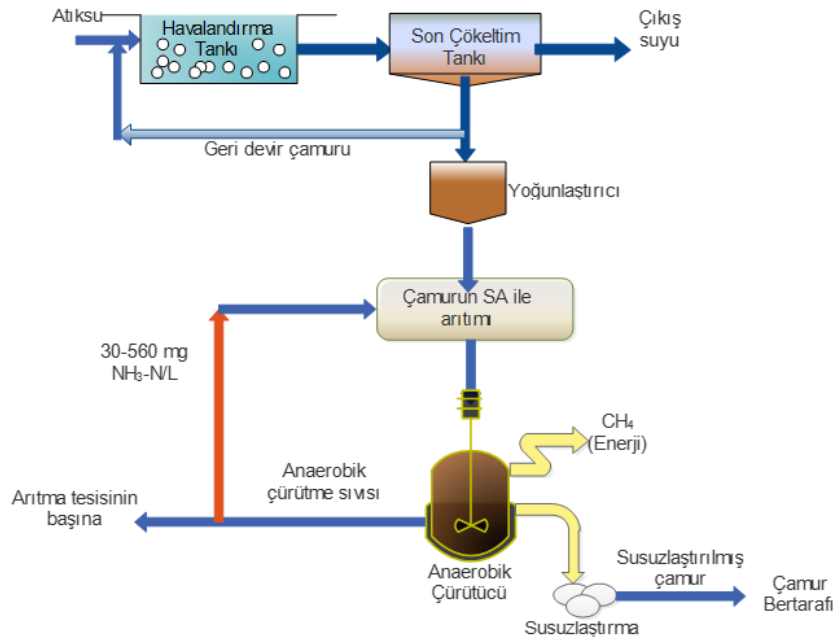
### 1.1.SA ile Ön Arıtımın Etkisinin Deneysel Olarak Belirlenmesi için Örnek Bir Çalışma

Şekil 1'e göre, deneyler yürütmek için ikincil çamuru ve aşu kullanılmıştır. İkincil çamuru, biyolojik azot ve fosfor giderimi gerçekleştiren bir atıksu arıtma tesisinin yoğun çamurudur. Substrat olarak bu çamur kullanılmıştır. Aşı, ikincil çamurun alındığı tesiste karışık birincil ve ikincil çamur alan bir anaerobik çürütücüden elde edilmiştir. Söz konusu mezofilik anaerobik çürütücü, 15-18 günlük bir alıkonma süresine sahiptir. İkincil çamurun biyolojik olarak bozunması için aşu kullanılmıştır [19]. Serbest

amonyağın çamurun çözünürlüğü üzerine etkisini belirlemek için kesikli deneyler yapılmıştır. Her biri 0.5 L olan 7 adet reaktöre 3.5 L ikincil çamur eklenmiştir. SA ön arıtımı için amonyum stok çözeltisinden farklı hacimlerde 100, 300, 500 ve 800 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L amonyum konsantrasyonlarını elde etmek üzere 4 reaktöre ilave edilmiştir. Bu amonyum konsantrasyonları, gerçek uygulamada AAT'nin anaerobik çürütücü sıvısından yerinde de elde edilebilir. NaOH çözeltisi kullanılarak pH 10.0 ± 0.1'de tutulmuştur.

SA konsantrasyonu,  $S^+_{(NH_4-N+NH_3-N)} \times 10^{pH} / (K_b/K_w + 10^{pH})$  formülünden hesaplanabilir. Burada,  $S^+_{(NH_4-N+NH_3-N)} = NH_4^+-N$  ve  $NH_3-N$ 'in toplam konsantrasyonu,  $K_b =$  Amonyak denge denkleminin iyonlaşma katsayısı  $K_w =$  suyun iyonlaşma sabitidir [19,20]. Tüm reaktörler yaklaşık 25 °C'de tutulmuştur. Alkalın ön işlemi, dış amonyum ilavesinin yokluğunda pH 10.0'da gerçekleştirilmiştir. Amonyum ön işlemi, SA ön işleminde kullanılan en yüksek amonyum

konsantrasyonu olan 800 mg NH<sub>4</sub>-N/L'de gerçekleştirilmiştir. pH kontrolü gerçekleştirilmemiş ve yaklaşık 6.9 pH kaydedilmiştir, bu da 4 mg NH<sub>3</sub>-N/L'nin oldukça düşük bir SA konsantrasyonuna yol açmıştır. Alkali ve amonyum testleri, artan metan üretiminin alkali veya amonyum ön işlemine bağlı olup olmadığını değerlendirmek için yapılmıştır. Başka bir reaktör (yani kontrol) pH kontrolü veya amonyum ilavesi olmadan da hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcılar, tüm reaktörleri 500 rpm'lik bir karıştırma hızı ile karıştırmak için kullanılmıştır. Her sette, katı madde (KM), uçucu katı madde (UKM) ve çözülmüş KOI konsantrasyonları, ön işlemde önce ve sonra üç kez belirlenmiş ve ikincil çamurun çözüldürülmesi, ikincil çamurun UKM'si tarafından bölünmüş çözülmüş KOI salınımı olarak ifade edilmiştir. Üretilen metan ise biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi ile ölçülmüştür [19].



Şekil 1. SA ile ön arıtımın şematik görüntüsü [19]

## 2. SA ile Ön Arıtımın Anaerobik Çürütme Performansı Üzerine Etkisi

SA, hücre zarından yayılabilmekte ve enerji gerektirmeden hücre içi ve dışındaki protonları hareket ettirerek hücre içindeki proton ve potasyum dengesini kırmak suretiyle hücreyi inaktif hale getirmektedir. Bu özelliği ile SA, atıksu ve çamur arıtımında bulunan birçok mikroorganizmayı

engellediği rapor edilmiştir. Örneğin, 10-150 mg NH<sub>3</sub>-N/L'nin, nitrosomonas sp.'yi baskı altına alırken, 0.1-1.0 mg NH<sub>3</sub>-N/L, nitrobacter sp'nin aktivitesinde ciddi inhibisyona neden olabilir [20] SA seviyesi 150 mg/L'yi aştığında anaerobik çürütme tamamen inhibe olur [21], 1.45 g NH<sub>3</sub>-N/L'de metanol gazı veriminde % 50 azalma [22] görülürken, 0.69 g NH<sub>3</sub>-N/L, mezofilik koşullar altında % 50 metanojenez

inhibisyonuna neden olabilir [23]. Önceki araştırmalar, SA'nın metan üretiminde olumsuz bir rol oynadığını ve metan oluşumunu sağlamak için serbest amonyağın anaerobik çürütme işleminde düşük bir seviyede kontrol edilmesi gerektiğini göstermiştir. Bununla birlikte, son zamanlarda, Wei ve arkadaşları, metan üretimini arttırmak için SA kullanarak yenilikçi bir atık aktif çamur ön arıtma teknolojisini rapor etmişlerdir [19]. Atık aktif çamur 420-680 mg NH<sub>3</sub>-N/L SA ile ön işleme tabi tutulduğunda, metan veriminin % 22 oranında arttığını göstermişlerdir. Bulgu, atık aktif çamur ön işlem birimine sadece anaerobik çürütme sıvısının bir kısmını geri döndürerek metan üretimini geliştirmek için umut verici ve ekonomik yönden ilgi çekici bir teknoloji sunmaktadır. Dünya çapında arıtılan atık aktif çamurun çok büyük miktar olduğu göz önünde bulundurulduğunda, bu SA tabanlı stratejinin önemli ekonomik ve ekolojik faydaları olacaktır. Wei ve ark. [19] orijinal olarak, atıksu arıtma tesisinin faydasız ürününü kullanarak metan üretimini iyileştirmek için etkili bir yöntem önermiştir. Bir alkali (pH 10) çürütme testinden elde edilen veriler üzerinde modelleme yaparak, SA ön işleminin biyokimyasal metan potansiyeli ve hidroliz hızındaki gelişmelere neden olduğunu öne sürmüşlerdir. Önemli bilgilere rağmen, SA bazlı çamur ön arıtımının metan üretimini, özellikle de deneysel kanıtlar açısından nasıl geliştirdiğine dair ayrıntılar büyük ölçüde bilinmemektedir. Örneğin, daha önce sadece bir pH değeri (yani pH 10) test edilmiş, benzer gözlemlerin başka pH değerlerinde de yapılabileceği bilinmemektedir. Çamur ayrışması genellikle çamur anaerobik çürütücüsünün ana hız sınırlayıcı aşaması olarak kabul edilir, bu nedenle SA ön işleminin çamur dağılmasını iyileştirip iyileştirmedini bilmek gerekir. Çamur ayrışmasının dışında, anaerobik çürütme ayrıca başka birçok biyolojik işlemi de içerir (örn., Asidogenez, asetojenez ve asetoklastik ve hidrojenotrofik metanogenez süreçleri), ancak çürütücülerdeki kalıntı SA'nın bu işlemleri nasıl etkilediği bilinmemektedir.

Wang ve ark [5], SA bazlı çamur ön arıtımın, yukarıdaki sorulara dayanarak, atık aktif çamurun anaerobik çürütücüsünde nasıl metan üretimini geliştirdiğinin altta yatan mekanizmalarını tam olarak anlamak amacıyla bir çalışma gerçekleştirmiştir. SA ön işleminin farklı pH değerlerinde metan üretimi

üzerindeki etkisini ilk olarak değerlendirmiş, ardından, ön arıtma öncesi ve sonrasındaki çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ<sub>ç</sub>), çözünmüş protein, çözünmüş karbonhidrat ve UAKM indirgenmesi ve SA ile ön arıtmanın metan üretimi mekanizmalarını araştırmıştır. Ek olarak, çürütücüsünde hidroliz, asidogenez, asetojenez ve asetoklastik ve hidrojenotrofik metanogenez işlemleri üzerindeki etkisini de değerlendirmiştir. Sonuç olarak, atık aktif çamurdan metan üretiminin, farklı pH değerlerinde SA ön işlemi ile önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. (8.5, 9.5, 10). pH 8.5 seviyesinde, 18.5'ten 92.5 mg/L'ye (yani NH<sup>+</sup><sub>4</sub>: N: 100-500 mg L; pH 8.5) SA seviyesinde bir artış ile maksimum metan verimi 194.0 ± 3.9 ve 196.9 ± 7.7 mL/g UAKM arasında değişmiştir. Bununla birlikte, pH 9.5 veya 10 seviyesinde, başlangıç SA seviyesinin 103.2'den 516.2 mg/L'ye yükselmesiyle, maksimum metan verimi doğrusal olarak artmıştır. SA ön işlemi, atık aktif çamurun parçalanmasını hızlandırmış ve daha çözülebilir organik maddelerin açığa çıkmasına neden olmuştur. Yüksek SA seviyeleri (örn., > 100 mg/L) ön işlem atık aktif çamurun biyo-bozunabilirliğini geliştirmiştir.

Çürütücülerdeki kalıntı SA, homoasetojenez ve metanojenez sürecini önemli ölçüde inhibe etmiş ancak hidroliz, asidogenez ve asetojenez süreçleri büyük ölçüde SA aralığı tarafından etkilenmemiştir [5].

Örneğin Vadivelu ve ark. [24], SA'nın 6 mg/L'yi aşması durumunda Nitrobacter, üremesinin tamamen baskılanmış olduğunu bulmuştur. Wang ve ark. [12] serbest amonyağın atık aktif çamurun parçalanmasının önemli ölçüde hızlandığını doğrulamıştır. Wei ve diğ. [19] 24 saat boyunca 100-680 mg SA/L ön işlemden sonra, hidroliz hızında % 140'luk ve metan üretiminde % 12-22'lik bir artışın elde edildiğini kanıtlamıştır. Serbest amonyağın genellikle 7.5-8.6 pH'ta ve 33 °C'de, 1000-2000 mg NH<sub>4</sub>-N/L içeren anaerobik çürütücü sıvısından 500 mg NH<sub>3</sub>-N/L'ye kadar alınabileceği düşünüldüğünde, SA ile ön işlem, ekonomik olarak uygulanabilir bir yöntemdir. Yüksek bir sıcaklık, SA konsantrasyonunda keskin bir artışa neden olabilir [20]. Termodinamik ve Arrhenius denklemi kanunlarına göre, atık aktif çamur arasındaki SA difüzyonu ve kimyasal reaksiyon, daha yüksek sıcaklık

koşulları altında arttırılabilir [25]. Bu nedenle, SA'nın ön ısıl işlemle birleştirilmesinin, hücre dışı polimerik madde matrisinin ve hücre çeperinin daha fazla tahribatını kolaylaştırabileceğini ve böylece yalnız SA ön işleminden daha hızlı hidroliz oranının ve daha yüksek BMP elde edilebileceği varsayımıyla, Liu ve ark., [6] atık aktif çamurdan gelen metan randımanını arttırmak için, ısı ön işlemiyle serbest amonyağın birleştirilmesinin uygulanabilirliğini değerlendirmiştir. Birincisi, anaerobik çürütme üzerinde ısı ön işlemiyle serbest amonyağın birleştirilme performansının, tek başına SA ön işlemi ve tek başına ısıl işlem ile karşılaştırmalı olarak ele almıştır. Daha sonra, çamurdan metan üretimi üzerine birleştirilmiş ön arıtmanın geliştirilmesinden sorumlu olan temel mekanizma, bunların atık aktif parçalanması ve çözülmüş organik maddenin karakterleri üzerindeki etkilerini analiz ederek araştırmıştır. Ön işlem görmüş ve ön işleme tabi tutulmamış atık aktif çamurun hidroliz hızı ve BMP'si kinetik bir model ile belirlenmiştir. Son olarak, SA'nın ön arıtma ile birleştirilmesinin ekonomik ve çevresel değerlendirmeleri yapılmış. Sonuçlar, kontrol ile karşılaştırıldığında, birleşik ön işlemin (70 ° C ile 135.4 mg SA/L), hidroliz hızında % 52.2 ve biyokimyasal metan potansiyelinde % 25.2 daha hızlı olduğunu göstermiştir. Mekanizma incelemeleri, kombine ön işlemin sadece atık aktif çamurun parçalanmasını kolaylaştırmakla kalmayıp, aynı zamanda biyolojik olarak parçalanabilir organik maddelerin oranını arttırdığını, böylece metan üretimi için daha fazla madde sağladığını göstermiştir. Etkinliği ve yenilenebilirliği göz önünde bulundurularak, birleşik ön işlem gerçek dünyadaki uygulamalarda cazip bir teknolojidir [6].

### 3.SA ile ön arıtımın diğer yararları

SA'ın, genellikle atık aktif çamurun anaerobik olarak çürütülmesinde rol oynayan mikroorganizmaların aktivitelerini inhibe ettiği düşünülmektedir. Bununla birlikte,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  varlığının, alkali ön işlemde geçirilmiş çamurdan büyük oranda koyu fermente hidrojen üretiminin arttığı bulunmuştur. İlk  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  seviyesinin 36 ila 266 mg/L arasında artmasıyla, alkali (pH 9.5) ön-işlemden geçirilmiş çamurdan maksimum hidrojen üretimi, standart koşullar altında gram uçucu askıda katı maddeler (UAKM) için 7.3'ten 15.6 mL'ye yükselmiştir.  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'nin 308 mg/L'den daha fazla artışı, hidrojen veriminde (15.0 mL/g UAKM) az

bir düşüşe neden olmuştur. Deneysel sonuçlar,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  yerine SA'nın hidrojen üretiminin arttırılmasına katkıda bulunduğunu göstermiştir. SA mevcudiyetinin, hem dışsal hem de hücre içi bileşenlerin salınımlarını kolaylaştırdığı ve böylece hidrojen üretimi için daha fazla substrat sağlandığı bulunmuştur [12].

Biyolojik olarak nütrient giderimi sırasında büyük miktarlarda üretilen atık aktif çamurdan fosforun geri kazanımı ilgi çekmektedir. Düşük çamur parçalanma şartları altında düşük fosfor salınımına bağlı olarak atık aktif çamurdan fosforun geri kazanımı genellikle düşük seviyelerde olmuştur. Bu nedenle, fosforun geri kazanımını desteklemek için çamurun hücre içi veya hücre dışı hücrelerinden fosfor salınımını hızlandırmanın etkili bir yolunu bulmak önem kazanmıştır. Son zamanlarda, asit, alkali, elektrodialitik ve ultrasonik yanı sıra yakma gibi çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Bu yöntemler, hücre zarı ve/veya hücre dışı polimerik maddeleri (EPS) tahrip ederek çamur dağılma işlemi sırasında fosfor salınımını önemli ölçüde hızlandırabilse de, bu yöntemlerin çoğu, yüksek enerji girdileri (örneğin, yüksek basınç ve/veya sıcaklık) ve/veya büyük çaplı uygulamasını sınırlandırabilecek (asit ve alkali gibi) önemli kimyasal gerektirmektedir. Ayrıca, bu yöntemler, kaçınılmaz olarak çevre üzerinde olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Bu nedenle, atık aktif çamurdan fosfor salınımını arttırmak için uygun maliyetli, verimli ve çevre dostu bir arıtma yöntemine acilen ihtiyaç duyulmaktadır. Son zamanlarda, SA'nın ( $\text{NH}_3$ ) ppm seviyelerinde atık aktif çamur arıtımına katılan mikroorganizmalar üzerinde güçlü bir biyosidal etki gösterdiği görülmüştür Çünkü hidrofobik SA, proton dengesizliği ve/veya potasyum eksikliği ile membrandan ve hücre içerisine doğru pasif olarak yayılabilir. AAT'nin anaerobik çürütücü atıksuları genellikle 7.5-8.6 ve 33 °C'lerde 1000-2000 mg  $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$  içerir. SA direkt olarak 500 mg  $\text{NH}_3\text{-N/L}$ 'e kadar elde edilebilir. Bu nedenle, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, SA atık aktif çamurdan fosfor salınımını arttırmak için ümit vaat eden bir ön işlem metodu gibi görünmektedir [26].

AAT'lerde atık aktif çamurun anaerobik fermentasyonu, biyolojik nütrient giderimini güçlendirmek için yardımcı karbon kaynakları olarak kullanılabilen kısa zincirli yağ asitlerini (KZYA)

üretebilir. Genel olarak, atık aktif çamurun anaerobik fermentasyonu esas olarak çözündürme, hidroliz, asidogenez ve metanojeniz gibi dört aşama içerir. Daha sonraki KZYA üretimi için küçük moleküler organikler sağlayan çözündürme ve hidroliz, KZYA üretimi için başlıca sınırlayıcı adımlar olarak kabul edilir. KZYA, asidogenez aşamasında üretilir ve daha sonra metanojenler tarafından hızla tüketilir. Bu nedenle, KZYA üretiminin iyileştirilmesi, ilk iki aşamayı geliştirerek ve son adımı bastırarak gerçekleştirilebilir. Aslında bu amaçla, ısı, ultrasonik, Fenton, asit ve alkalin gibi birçok ön arıtma yöntemi ve/veya fermentasyon kontrol stratejileri test edilmiş ve ön çamur haline getirilmiştir. Bu yöntemler, KZYA üretimini etkili bir şekilde artırabilse de, bunların çoğu, yüksek enerji girdilerinden (yani, yüksek basınç ve/veya sıcaklık) ve/veya önemli kimyasal gerekliliklerden (yani asit ve alkali) ötürü maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca, bu yöntemler çevre üzerinde olumsuz sonuçlar doğurabilir [15]. Son zamanlarda, Xu ve ar., [15] tarafından, doğrudan anaerobik fermenter atıklarından in situ olarak üretilen yenilenebilir bir kimyasal olan SA, çamur çözülmesini etkili bir şekilde artırabildiği ve metanojenlerin aktivitelerini baskılayabildiği bildirilmiştir. SA, ppm seviyelerinde, çamur çözme işleminin önemli ölçüde iyileştirilmesine neden olur. Xu ve ark., yaptığı çalışmada [15] Ön arıtma çamuru 178.4 mg SA/L uygulandığında, maksimum KZYA üretimi (267.2 mg KOİ/g UAKM) 8 günlük fermentasyon zamanında elde edilmiş bu, kontrolden (SA ön işlemi yapılmadan) elde edilen değerın 3.2 katı olarak bulunmuştur.

#### 4.Sonuç

Atık aktif çamur ön işlem birimine sadece anaerobik çürütme sıvısının bir kısmını geri döndürerek hidroliz basamağını hızlandırmak ve metan üretimini geliştirmek için umut verici ve ilgi çekici bir teknoloji olan SA ile ön arıtmanın, yapılan çalışmalar ışığında anaerobik çürütücüdeki metan miktarını arttırdığı ve böylelikle de maliyeti düşürdüğü söylenebilir. Bu ön arıtma teknolojisi, anaerobik çürütücü sıvısını metan üretimini arttırmak için kullanmayı amaçladığı için herhangi bir enerji ve kimyasal girdisine ihtiyaç duyulmaması AAT'nin ekonomisine ayrıca katkı sağlamaktadır. Bununla birlikte, SA'nın anaerobik çürütme aşamalarına ve metan üretimine etkilerinin tam olarak anlaşılması için daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

#### Kaynaklar

1. Wang, D., Liu, Y., Ngo, H.H., Zhang, C., Yang, Q., Peng, L., He, D., Zeng, G, Li, X. ve Ni, B.J., "Approach of describing dynamic production of volatile fatty acids from sludge alkaline fermentation", **Bioresour. Technol.**, 238:343–351, 2017.
2. Wang, D., Wang, Y., Liu, Y., Ngo, H.H., Lian, Y., Zhao, J., Chen, F., Yang, Q., Zeng, G. ve Li, X., "Is denitrifying anaerobic methane oxidation-centered technologies a solution for the sustainable operation of wastewater treatment Plants?", **Bioresour. Technol.**, 234:456–465, 2017.
3. Yang, G., Wang, D., Yang, Q., Zhao, J., Liu, Y., Wang, Q., Zeng, G., Li, X. ve Li, H., "Effect of acetate to glycerol ratio on enhanced biological phosphorus removal", **Chemosphere**, 196:78–86, 2018.
4. Li, L., He, J., Xin, X., Wang, M., Xu, J. ve Zhang, J., "Enhanced bioproduction of short-chain fatty acids from waste activated sludge by potassium ferrate pretreatment", **Chem. Eng. J.**, 332:456–463, 2018.
5. Wang, D., Liu, B., Liu, X., Xu, Q., Yang, Q., Liu, Y., Zeng, G., Li, X. ve Ni, B., "How does free ammonia-based sludge pretreatment improve methane production from anaerobic digestion of waste activated sludge", **Chemosphere**, 206:491–501, 2018.
6. Liu, X., Xu, Q., Wang, D., Zhao, J., Wu, Y., Liu, Y., Ni, B.J., Wang, Q., Zeng, G., Li, X. ve Yang, Q., "Improved methane production from waste activated sludge by combining free ammonia with heat pretreatment: Performance, mechanisms and applications", **Bioresour. Technol.**, 268:230–236, 2018,
7. Leng, L., Li, J., Yuan, X., Li, J., Han, P., Hong, Y., Wei, F. ve Zhou, W. "Beneficial synergistic effect on bio-oil production from co-liquefaction of sewage sludge and lignocellulosic biomass", **Bioresour. Technol.**, 251:49–56, 2018.
8. Sun, T., Zhao, Z., Liang, Z., Liu, J., Shi, W. ve Cui, F., "Efficient As(III) removal by magnetic CuO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles through photo-oxidation and adsorption under light irradiation", **J. Colloid Interface Sci.**, 495:168–177, 2017.
9. Zhao, J., Wang, D., Li, X., Yang, Q., Chen, H., Zhong, Y., ve Zeng, G., "Free nitrous acid serving as a pretreatment method for alkaline fermentation to enhance short-chain fatty acid production from waste activated sludge", **Water Res.**, 78:111–120, 2015.
10. Shao, L., Wang, X., Xu, H. ve He, P., "Enhanced anaerobic digestion and sludge dewaterability by alkaline pretreatment and its mechanism", **J. Environ. Sci. (China)**, 24:1731–1738, 2012.
11. Xu, Q., Li, X., Ding, R., Wang, D., Liu, Y., Wang, Q., Zhao, J., Chen, F., Zeng, G., Yang, Q. ve Li, H., "Understanding and mitigating the toxicity of

- cadmium to the anaerobic fermentation of waste activated sludge", **Water Res.**, 124:269–279, 2017.
12. Wang, D., Duan, Y.Y., Yang, Q., Liu, Y., Ni, B.J., Wang, Q., Zeng, G., Li, X. ve Yuan, Z. "Free ammonia enhances dark fermentative hydrogen production from waste activated sludge", **Water Res.**, 133:272–281, 2018.
  13. Wang, D., Liu, X., Zeng, G., Zhao, J., Liu, Y., Wang, Q., Chen, F., Li, X. ve Yang, Q., "Understanding the impact of cationic polyacrylamide on anaerobic digestion of waste activated sludge", **Water Res.** 130:281–290. 2018.
  14. Wang, D., Shuai, K., Xu, Q., Liu, X., Li, Y., Liu, Y., Wang, Q., Li, X., Zeng, G. ve Yang, Q. "Enhanced short-chain fatty acids production from waste activated sludge by combining calcium peroxide with free ammonia pretreatment", **Bioresour. Technol.**, 262:114–123, 2018.
  15. Xu, Q., Liu, X., Fu, Y., Li, Y., Wang, D., Wang, Q., Liu, Y., An, H., Zhao, J., Wu, Y., Li, X., Yang, Q. ve Zeng, G., "Feasibility of enhancing short-chain fatty acids production from waste activated sludge after free ammonia pretreatment: Role and significance of rhamnolipid", **Bioresour. Technol.**, 267:141–148, 2018.
  16. Dai, X., Hu, C., Zhang, D., Dai, L. ve Duan, N., "Impact of a high ammonia-ammonium-pH system on methane-producing archaea and sulfate-reducing bacteria in mesophilic anaerobic digestion", **Bioresour. Technol.**, 245:598–605. 2017.
  17. Hu, J., Zhao, J., Wang, D., Li, X., Zhang, D., Xu, Q., Peng, L., Yang, Q. ve Zeng, G., "Effect of diclofenac on the production of volatile fatty acids from anaerobic fermentation of waste activated sludge", **Bioresour. Technol.**, 254:7–15, 2018.
  18. Zhao, J., Liu, Y., Wang, D., Chen, F., Li, X., Zeng, G. ve Yang, Q., "Potential impact of salinity on methane production from food waste anaerobic digestion", **Waste Manag.**, 67:308–314. 2017.
  19. Wei, W., Zhou, X., Wang, D., Sun, J. ve Wang, Q., "Free ammonia pre-treatment of secondary sludge significantly increases anaerobic methane production", **Water Res.**, 118:12–19. 2017.
  20. Anthonisen, A., Loehr, R., Prakasam, T. ve Srinath, E. "Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid", **J. Water Pollut. Control Fed.**, 48:835–852, 1976.
  21. McCarty, P.L. ve McKinney, R.E., "Salt Toxicity in Anaerobic Digestion", **J. Water Pollut. Control Fed.**, 33:399–415, 1961.
  22. Nakakubo, R., Møller, H.B., Nielsen, A.M. ve Matsuda, J., "Ammonia Inhibition of Methanogenesis and Identification of Process Indicators during Anaerobic Digestion", **Environ. Eng. Sci.**, 25:1487–1496., 2008.
  23. Gallert, C. ve Winter, J., "Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: Effect of ammonia on glucose degradation and methane production", **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, 48:405–410, 1997.
  24. Vadivelu, V.M., Keller, J. ve Yuan, Z., "Effect of free ammonia on the respiration and growth processes of an enriched Nitrobacter culture", **Water Res.**, 41:826–834 2007.
  25. Tchobanoglous, G., Burton, F.L. ve Stensel, H.D., **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, Metcalf & Eddy, Inc. Engineering. 2003.
  26. Xu, Q., Liu, X., Wang, D., Wu, Y., Wang, Q., Liu, Y., Li, X., An, H., Zhao, J., Chen, F., Zhong, Y., Yang, Q. ve Zeng, G., "Free ammonia-based pretreatment enhances phosphorus release and recovery from waste activated sludge", **Chemosphere**, 213:276–284, 2018.