

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARITMA ÇAMURU İŞLEYEN GERÇEK ÖLÇEKLİ ANAEROBİK
PARÇALANMA PROSESİNİN ADM1 İLE MODELLENMESİ**

Murat Mert OTUZALTI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

2015

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARITMA ÇAMURU İŞLEYEN GERÇEK ÖLÇEKLİ ANAEROBİK
PARÇALANMA PROSESİNİN ADM1 İLE MODELLENMESİ**

Murat Mert OTUZALTI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Bu tez 2014.02.0121.012 no’lu Proje olarak Akdeniz Üniversitesi Bilimsel
Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.**

2015

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARITMA ÇAMURU İŞLEYEN GERÇEK ÖLÇEKLİ ANAEROBİK
PARÇALANMA PROSESİNİN ADM1 İLE MODELLENMESİ**

Murat Mert OTUZALTI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez 08/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Altunay PERENDECİ (Danışman)

Prof. Dr. Ayşe FİLİBELİ

Prof. Dr. Ayşe MUHAMMETOĞLU

ÖZET

ARITMA ÇAMURU İŞLEYEN GERÇEK ÖLÇEKLİ ANAEROBİK PARÇALANMA PROSESİNİN ADM1 İLE MODELLENMESİ

Murat Mert OTUZALTI

**Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. N. Altınay PERENDECİ
Haziran 2015, 131 Sayfa**

Arıtma tesislerinde su ve atıksu arıtımı sonucu oluşan ve biyokatı olarak bilinen arıtma çamurlarının uygun arıtma işlemlerinden geçirilip gerekli çevre sağlığı kriterleri yerine getirilerek bertaraf edilmesi esastır. Evsel atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının nihai bertarafı için tarım toprağında kullanım, düzenli depolama ve yakma yöntemleri kullanılmaktadır. Evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının nihai bertarafından önce arıtma çamurlarına yoğunlaştırma, stabilizasyon, şartlandırma ve susuzlaştırma akım şemasını içeren çamur işleme proseslerinin uygulanması gerekmektedir. Stabilizasyon, çamurdaki organik madde içeriğinin indirgenmesi (daha kararlı ya da inert organik ve inorganik hale dönüştürülmesi), patojen organizmaların ve toksisitenin giderilmesi ve koku potansiyelinin azaltılması amacıyla çamura uygulanan bir dizi biyolojik veya kimyasal işlemde oluşmaktadır. En yaygın kullanılan biyolojik stabilizasyon yöntemlerinden birisi anaerobik parçalanma prosesidir. Anaerobik parçalanma ile çamur stabilizasyonunun sağlanmasının yanında biyogaz üretimi yoluyla elektrik ve ısı enerjisi de üretilmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı; evsel arıtma çamurlarının gerçek ölçekli anaerobik parçalanma prosesi ile stabilize edildiği bir tesisin sistem performansının Anaerobik Parçalanma Modeli No:1 (ADM1) ile modellenmesidir. Detaylı ve yeni bir model olarak ADM1 Uluslararası Su Örgütü (IWA) tarafından geliştirilmiştir. ADM1 yapısal bir modeldir ve çok sayıda kinetik parametre ile tanımlanan dezentegrasyon ve hidroliz, asidogenesis, asetogenesis ve metanogenesis aşamalarını içermektedir. Modelde diferansiyel ve cebirsel eşitlik setleri olarak bir reaktör için 26 dinamik durum konsantrasyon değişkeni, 19 biyokimyasal kinetik proses, 3 gaz-sıvı transfer kinetik proses ve 8 adet örtülü cebirsel değişken bulunmaktadır. Modelde diferansiyel eşitlik setleri olarak bir reaktör için 32 adet dinamik durum konsantrasyon değişkeni ve ilave 6 adet asit-baz kinetik proses değişkeni bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında yeni kurulacak anaerobik çamur stabilizasyon proseslerine temel olacak proses çalışma koşulları ve verimlerinin tahmin edilmesine katkı sağlayarak prosesin daha iyi anlaşılmasına ışık tutacak bilgilerin üretilmesi amacıyla gerçek ölçekli atıksu arıtma tesisi çamur çürütme prosesi (Hurma AAT) ADM1 ile modellenmiştir. Bu kapsamda; bir yıl süreyle Hurma AAT çamur çürütme tesisi proses verileri temin edilmiş, elde edilen proses değişkenleri proses verimliliği açısından değerlendirilmiş, Aquasim programı kullanılarak ADM1 modelinde önemli kinetik parametreler parametre tahmin yöntemi ile belirlenmiş, belirlenen kinetik parametreler

kullanılarak ADM1 modeli ile gerçek ölçekli tesis proses değişkenleri tahmin edilmiş ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

Hurma AAT anaerobik çamur çürütme ünitesi proses verileri bilinen proses ve durum değişkenleri (giriş çamur debisi, anaerobik tank UKM yükleme, pH, sıcaklık, UYA ve alkalite konsantrasyonları, alıkonma süresi vb.) ile proses verimleri (UKM giderim verimi, metan üretim verimi ve metan üretim hızı) açısından değerlendirilmiştir. Hurma AAT anaerobik çamur çürütme ünitesi ortalama UKM giderim verimi, metan üretim verimi ve metan üretim hızı değerleri sırasıyla %46.4, 0,49 m³CH₄/kgUKM_{giderilen} ve 0,33 m³CH₄/m³gün olarak hesaplanmıştır.

ADM1 kullanılarak yapılan model çalışmalarında, model sonuçları üzerinde etkisi yüksek olan kinetik parametrelerin tahmin edilmesi ve etkisi düşük olan kinetik parametrelerin literatürde önerilen değerlerinin kullanılması genellikle uygulanan bir yaklaşımdır. Bu tez çalışmasında gerçek ölçekli çamur çürütme proses değişkenlerinin yüksek doğrulukla tahmin edilebilmesi ve yüksek model doğruluğu sağlanabilmesi için ADM1 yapısal modeli üzerinde yüksek etki düzeyine sahip dört parametrenin (k_{dis} (gün⁻¹): dezentegrasyon hız sabiti, k_{hyd_ch} (gün⁻¹): karbonhidrat hidroliz hız sabiti, k_{hyd_pr} : protein hidroliz hız sabiti ve k_{hyd_li} (gün⁻¹): lipid hidroliz hız sabiti) değerleri Aquasim programı içerisinde bulunan parametre tahmin modülü kullanılarak hesaplanmıştır. k_{dis} , k_{hyd_ch} , k_{hyd_pr} ve k_{hyd_li} değerleri sırasıyla 0,101 (gün⁻¹), 10 (gün⁻¹), 10 (gün⁻¹) ve 9,99 (gün⁻¹) olarak bulunmuştur. ADM1 modeli üzerinde etkisinin daha düşük olduğu kabul edilen diğer kinetik parametreler literatürden seçilerek modelleme çalışmasında kullanılmıştır.

Parametre tahmini sonrasında elde edilen kinetik parametreler kullanılarak ADM1 yapısal kinetik modeli ile anaerobik çamur çürütme sisteminde seçilen hedef değişkenler - üretilen biyogaz debisi (Q_{gaz}), biyogazda mevcut % CH₄ miktarı, üretilen metan debisi (Q_{CH₄}), anaerobik tank pH değerleri, anaerobik tank toplam alkalite (TA) ve uçucu organik asit (UOA) derişimleri ile çıkış akımı uçucu katı madde (UKM) derişimi - modellenmiştir. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen biyogaz akış hızları (debileri) ile ölçülen biyogaz akış hızları arasındaki korelasyon katsayısı (R) ve determinasyon katsayısı (R²) değerleri sırasıyla 0.76 ve 0,58 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen yüksek korelasyon katsayısı ADM1 yapısal modelinin üretilen biyogaz miktarlarını yüksek doğrulukla tahmin ettiğini göstermektedir. ADM1 modeli genel olarak biyogaz üretimindeki artma ve azalma eğilimlerini yakalamıştır. Ancak, biyogaz üretiminin sistem çalışma performansı ve sistem giriş debisinden büyük oranda etkilendiği gözlenmiştir. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen alkalite derişim değerleri ile anaerobik tankta ölçülen alkalite derişim değerleri arasındaki korelasyon katsayısı ve determinasyon katsayısı değerleri sırasıyla 0,74 ve 0,54 olarak hesaplanmıştır. ADM1 yapısal modeli anaerobik tank alkalite derişim değerlerini yüksek doğrulukla tahmin etmiştir. Tank içerisinde pH değerlerinde sistemi olumsuz etkileyecek düşüşler yaşanmamasına rağmen, ADM1 modeli pH parametresini orta düzeyde doğrulukla (R= 0,51) tahmin etmiştir. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen UYA değerleri ile ölçülen UYA değerleri arasındaki korelasyon katsayısı 0,43 olarak bulunmuştur. Elde edilen korelasyon katsayısı ADM1 yapısal modelinin anaerobik tank UYA değerlerini düşük düzeyde doğrulukla tahmin ettiğini göstermektedir. Model tarafından tahmin edilen UYA (asetik, propiyonik, bütirik ve valerik asit) mg HAc/L

olarak toplam UYA olarak ifade edilmektedir ve düşük tahmin değerlerinin modelde sınırlı sayıda UYA türünün bulunmasından kaynaklanabileceği düşünölmektedir. Anaerobik tank çıkış UKM derişim değerleri de ADM1 modeli tarafından düşük doğrulukla ($R=0,29$) tahmin edilmiştir.

Anaerobik çamur sisteminin kararlı koşullarda işletildiği dönemlerde ADM1 model performansı artmıştır. Anaerobik çamur çürütme sisteminin kararlı işletme koşullarının dışında çalıştırıldığı dönemlerde ise ADM1 modeli gerçek ölçüm değerlerinin tahmininde kararlı işletme koşullarına göre yetersiz kalmıştır. Bu kapsamda ADM1 model yaklaşımının anaerobik parçalanma prosesinin anlaşılması, sistem performansının değerlendirilmesi ve proses optimizasyonu ile tasarımında yol gösterici bir araç olarak kullanılabileceği düşünölmektedir. Ancak, modelin kullanılacağı atık türlerine özel olarak kinetik sabitlerinin belirlenmesi, gerçek ölçekli tesislerde test edilerek hatalarının en az seviyeye düşürölecek şekilde modifikasyonlarının yapılması gereklidir.

ANAHTAR KELİMELEER: Anaerobik arıtım, Arıtma çamuru, Anaerobik arıtma prosesinin modellenmesi, ADM1

JURİ: Doç.Dr. N.Altınay PERENDECİ (Danışman)
Prof. Dr. Ayşe FİLİBELİ
Prof. Dr. Ayşe MUHAMMETOĞLU

ABSTRACT

MODELING OF REAL SCALE WASTE ACTIVATED SLUDGE ANAEROBIC DIGESTION PROCESS BY ANAEROBIC DIGESTION MODEL 1 (ADM1)

Murat Mert OTUZALTI

MSc Thesis in Environmental Engineering Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. N. Altınay PERENDECI

June 2015, 131 Pages

It is essential to dispose sewage sludges, known as biosolid that occur as results of water and wastewater treatment, with proper treatment processes which fulfill the required environmental health criteria. Agricultural land application, landfilling and incineration are the final disposal methods of municipal sewage sludge. It is necessary to apply thickening, stabilization, conditioning and dewatering processes to municipal sewage sludge before its final disposal. Stabilization includes a series of biological and chemical processes that are implemented on sludge to reduce the organic content in the sludge (transforming the sludge to more stable or inert organic and inorganic substances), remove pathogens and toxicity and reduce the odor potential. Anaerobic digestion process is one of the most commonly used biological stabilization method. Anaerobic digestion provides electric and thermal energy production via biogas production as well as sludge stabilization.

The aim of this thesis is modelling of real scale anaerobic digestion process treating municipal sewage sludge by using Anaerobic Digestion Model No:1, ADM1. As a detailed and a new model, ADM1 is developed by International Water Association (IWA). ADM1 is a structured model identified by a number of kinetic parameters with disintegration and hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis steps. Model includes 26 dynamic state concentration variables, 19 biochemical kinetic processes, 3 gas-liquid transfer kinetic processes and 8 implicit algebraic variables per liquid reactor. As a differential equation set, there are 32 dynamic state concentration variables and additional 6 acid-base kinetic processes per reactor.

In this study, real scale wastewater treatment plant (Hurma WWTP) sludge digestion process was modeled with the purpose of generating the data to understand the process better by contributing to the prediction of the process operation conditions and yields which will function as a base to future anaerobic sludge stabilization process operations. In this context, Hurma WWTP sludge digestion plant process data was supplied for a year, obtained process variables were evaluated in terms of process efficiency, important kinetic parameters in ADM1 were estimated with parameter estimation method using Aquasim program, real scale plant process variables were predicted via ADM1 model by using the determined kinetic parameters and the obtained results were discussed.

Hurma WWTP anaerobic sludge digestion unit is evaluated with regards to process and state variables (influent sludge flow, anaerobic reactor VS loading, pH, temperature, VFA and alkalinity concentrations, retention time etc.) and process yields (VS removal, methane production yield and methane production rate). Hurma WWTP anaerobic sludge digestion unit VS removal, methane production yield and methane production rate were calculated as 46.4%, 0.48 m³CH₄/kgVS_{removed} and 0.33 m³CH₄/m³day, respectively.

It is a common approach in the model studies that are performed with ADM1 to estimate the kinetic parameters with high impacts on model results and use the values of kinetic parameters which were suggested in literature with low impacts on model results. In this study, to estimate the variables of real scale sludge digestion process with high accuracy and to provide high model prediction power, the values of four kinetic parameters k_{dis} (d^{-1}): disintegration rate constant, k_{hyd_ch} (d^{-1}): carbohydrate hydrolysis rate constant, k_{hyd_pr} (d^{-1}): protein hydrolysis rate constant, k_{hyd_li} (d^{-1}): lipid hydrolysis rate constant) that have a strong effect on structured ADM1 were calculated by using the parameter estimation modul in the Aquasim program. k_{dis} , k_{hyd_ch} , k_{hyd_pr} and k_{hyd_li} values were found as 0.101 (d^{-1}), 10 (d^{-1}), 10 (d^{-1}) and 9.99 (d^{-1}), respectively. Other kinetic parameters which were accepted as they have low effect on ADM1 model, are chosen from the literature and they are used in the modelling.

Selected target variables in the anaerobic sludge digestion system – produced biogas flow (Q_{gas}), percentage of CH₄ in biogas, produced methane flow (Q_{CH_4}), anaerobic reactor pH values, anaerobic reactor total alkalinity (TA) and volatile fatty acid (VFA) concentrations, effluent VS concentrations - were modeled with ADM1 structured kinetic model by using the kinetic parameters which were obtained after parameter estimation. Correlation coefficient (R) and determination coefficient (R²) values between measured biogas flow rates and estimated are calculated as 0.76 and 0.58, respectively. Obtained high correlation coefficient shows that structured ADM1 model estimated the quantity of produced biogas with high accuracy. ADM1 model captured the increase and decrease trends of biogas production in general. However, it is observed that the biogas production is strongly affected by system operation performance and system influent characteristics. Correlation coefficient and determination coefficient between estimated and measured values of alkalinity concentration are calculated as 0.74 and 0.54, respectively. ADM1 structural model estimated the values of anaerobic reactor alkalinity concentration with the high prediction performance. Although the decreases on the value of pH in reactor were not experienced, ADM1 model estimated pH values with a medium level accuracy (R=0.51). The correlation coefficient between the estimated and measured values of VFA is found as 0.43. The obtained correlation coefficient shows that structured ADM1 model estimated the values of anaerobic reactor VFA with a low prediction capability. Total VFA (acetic, propionic, butyric and valeric acid) is expressed as mg HAc/L and it is thought that the limited number of VFA types determined in the model could be the cause of low correlation coefficient. Anaerobic reactor effluent VS concentration values are also estimated with relatively low prediction performance (R=0.29) by ADM1.

Performance of ADM1 increased when anaerobic sludge system operated at steady state conditions. Decreased ADM1 performance is observed for estimating the system variables values when anaerobic sludge digestion system was operated under unsteady state condition in comparison to steady state conditions. However, acquired ADM1 performance is in acceptable level since the digestion process is dynamic and in a non-linear nature. Within this scope, ADM1 model approach can be used as a leading tool to understand the process of anaerobic digestion, to evaluate system performance and for process optimisation and design. However, it is essential to determine kinetic coefficients specific to the waste used in model and test in real scale plants to minimize the errors by establishing the necessary modifications.

KEYWORDS: ADM1, Anaerobic digestion, Modelling of anaerobic digestion process, Sewage sludge

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. N.Altınay PERENDECİ (Supervisor)
Prof. Dr. Ayşe FİLİBELİ
Prof. Dr. Ayşe MUHAMMETOĞLU

ÖNSÖZ

Enerji ve doğal kaynakların giderek azaldığı dünyamızda alternatif enerji kaynaklarının kullanılması ve mevcut doğal kaynakların korunması çalışmaları giderek önem kazanmaktadır. 2012 TÜİK verilerine göre Türkiye’de 460 adet atıksu arıtma tesisi (AAT) bulunmakta ve bu tesislerin 244 tanesinde biyolojik (ikincil) arıtım prosesleri kullanılmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinin en önemli ve karmaşık sorunlarından biri atıksu arıtımı sonucu oluşan arıtma çamurlarıdır. Çamur probleminin karmaşık olmasının başlıca sebepleri; çamurun bozunma ve kokuşma eğiliminde olması, sadece küçük bir kısmının katı madde, büyük bir kısmının ise sudan oluşması bu yüzden büyük hacimler işgal etmesi, akıcılığının yüksek olması sebebiyle sahada tutulamayıp diğer alanlara yayılması olarak özetlenmektedir (Yıldız vd 2009). Arıtma çamuru kirlilik kaynağı olmasının yanı sıra aynı zamanda üretimi süreklilik arz eden bir biyokütledir. Enerji potansiyeline sahiptir ve çevre sorunlarına yol açmaması için stabilize edilmesi gerekmektedir.

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yürütülen “Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetimi Projesi” kapsamında ülkemizde 1.087 tonKM/gün arıtma çamuru oluştuğu belirtilmiştir (Tubitak-Kamag 2013). Bu projede elde edilen veriler 2008-2012 yıllarına ait olup güncel durumunda rakamın daha yüksek olduğu tahmin edilmektedir. Çamur bertarafı için en çok kullanılan nihai bertaraf yöntemleri; toprak uygulamaları (tarımsal alanlarda gübre olarak kullanmak), yakma ve nihai depolamadır. Oluşan çamurların büyük bir bölümü herhangi bir stabilizasyon işlemi yapılmadan düzenli depolama, kontrolsüz depolama ve vahşi depolama alanlarına gönderilmektedir. Arıtma çamurunun nihai depolama alanları insan ve hayvanlara ağır metal, patojen ve organik kirletici kaynaklı sağlık risklerini önleyecek şekilde dizayn edilmeye çalışılmaktadır. Fakat deponilerin yapı ve işletme maliyetleri şehirlerdeki uygun alan azlığından ve sıkı yasal düzenlemelerden ötürü artmaktadır. Bu nedenle, atık çamur yönetimi (arıtma ve nihai bertaraf) sosyo-ekonomik ve çevresel düzenlemelerden ötürü atıksu arıtma sektörü için derin bir endişe konusu ve karmaşık bir sorundur.

Evsel/kentsel arıtma çamurları, içeriğindeki değerli besi maddeleri ve ısı değeri gibi özellikleri dikkate alındığında yararlı kullanım alternatifleri olan bir hammadDEDİR. Ancak düzenli depolama, arıtma çamurlarındaki “kaynak” olarak nitelenen bu özelliklerden faydalanılmasını engellemektedir. Ayrıca, depolama alternatifine karşı halk/kamuoyu tepkisi bu alternatifi çekici olmaktan uzaklaştırmaktadır. Bu unsurlar dikkate alındığında bir hammadde ve enerji kaynağı olan arıtma çamurlarının ülkemiz koşullarına uygun yararlı kullanım alternatiflerinin (tarımsal amaçlı kullanım, ek yakıt olarak kullanılması vb.) belirlenerek ülkemiz ekonomisine kazandırılması önem taşımaktadır.

Evsel ve kentsel arıtma çamurlarının toprakta kullanılmasına dair yönetmelikte ham arıtma çamurlarının toprağa uygulanması yasaklanmıştır. Atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının anaerobik parçalanması, uçucu katıların stabilizasyonunda ve metan gazı yoluyla enerji üretiminde en yaygın kullanılan prosestir. Anaerobik stabilizasyon yoluyla arıtma çamuru içerisindeki organik madde ve patojen mikroorganizma miktarı azaltılmakta ve enerji üretimi sağlanmaktadır.

Bu bağlamda anaerobik parçalanma, arıtma çamurları için en sürdürülebilir stabilizasyon yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinden çıkan arıtma çamurundan biyogaz elde edilmesi sonucunda tipik olarak %33 oranında elektrik verimliliği ve %45 ısı verimliliği elde edilebildiği bilinmektedir. Ülkemizde birçok belediye anaerobik stabilizasyon sistemini kurmuş ya da planlama aşamasındadır.

Bu tez çalışmasında yeni kurulacak anaerobik stabilizasyon proseslerine temel olacak proses çalışma koşulları ve verimlerinin tahmin edilmesine katkı sağlayarak prosesin daha iyi anlaşılmasına ışık tutacak bilgilerin üretilmesi amacıyla Hurma AAT çamur çürütme prosesinin ADM1 ile modellenmesi amaçlanmıştır. Bu tez kapsamında Hurma AAT çamur çürütme tesisi proses verileri proses verimliliği açısından değerlendirilmiş, ADM1 modeli ile gerçek ölçekli tesis proses değişkenleri tahmin edilmiş ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

Bu tez konusunun şekillenmesinde ve tamamlanmasında her türlü teorik ve pratik desteği sağlayan, tez çalışmamın yürütülmesi ve yönlendirilmesinde bilgileri ile tezime ışık olan, çalışmaktan gurur duyduğum danışman hocam Doç. Dr. N. Altınay PERENDECI'ye,

Kurumda çalışmaya başladığımda, kurumuma faydalı olmak hedefiyle başladığım yüksek lisans tez çalışmasının kurumumu ve kendimi geliştirme sürecine katkıda bulunacağımı düşündüm. Bu süreçte, tez çalışması sırasında ihtiyaç duyduğum tüm dökümanlar ile materyalleri benimle paylaşan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Antalya Büyükşehir Belediyesi, ASAT Genel Müdürlüğü yöneticilerine,

Modelleme aracı Aquasim programı kullanımını öğreten, model algoritmasının oluşturulmasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Yrd. Doç.Dr. Aslı ÇİĞGIN'a,

ve hayatım boyunca her konuda maddi ve manevi destekleri ile yanımda olan, bana her şeyden çok güvenen ve inanan, bu zorlu dönemde sürekli olarak beni telkin ve teşvikleriyle güç vererek moralize eden değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI.....	5
2.1. Arıtma Çamurları	5
2.1.1. Arıtma çamuru tanımı	5
2.1.2. Arıtma çamuru nihai bertarafı ve stabilizasyon yöntemleri	6
2.2. Anaerobik Parçalanma Prosesinin Tanımı ve Mekanizması	8
2.3. Anaerobik Parçalanma Prosesinin Basamakları.....	9
2.3.1. Hidroliz.....	9
2.3.2. Asit oluşumu	9
2.3.3. Metan oluşumu	10
2.4. Anaerobik Parçalanma Prosesini Etkileyen Çevresel Faktörler.....	10
2.4.1. Besinler ve iz elementler	10
2.4.2. Hidrolik bekleme süresi	11
2.4.3. Çamur alıkonma süresi.....	11
2.4.4. Organik yükleme hızı	11
2.4.5. Sıcaklık.....	11
2.4.6. pH ve alkalinite	12
2.4.7. H ₂ S kontrolü.....	12
2.4.8. Toksisite	12
2.5. Anaerobik Parçalanma Prosesinin Modelleme Esasları	13
2.5.1. Modellemenin esasları.....	13
2.5.2. Anaerobik parçalanma modellemesi:iskelet.....	13
2.6. Anaerobik Parçalanma Modellerinin Gelişimi	15
2.7. Arıtma Çamuru Anaerobik Parçalanma Modelleri	23
2.7.1. Basit substrat karakterizasyon modelleri.....	23
2.7.1.1. Hidrolizin sınırlayıcı adım olduğu modeller	23
2.7.1.2. Eastman ve Ferguson modeli.....	23
2.7.1.3. Pavlostathis ve Gosset modeli	25
2.7.2. Ara substrat karakterizasyon modelleri.....	29
2.7.2.1. Shimizu vd modeli.....	29
2.7.3. İleri düzey substrat karakterizasyon modelleri.....	32
2.7.3.1. Angelidaki vd modeli	32
2.7.3.2. Siegrist vd modeli.....	37
2.8. ADM1 Modeli	47
2.8.1. Anaerobik parçalanma ve jenerik proses modellerin önemi	48
2.8.2. Anaerobik parçalanmadaki dönüşüm prosesleri	49
2.8.3. Adlandırma, durum değişkenleri ve ifadeler.....	51
2.8.4. ADM1 biyokimyasal reaksiyonlarının yapısı	53

2.8.5. Hız eşitlik matrisleri	55
2.8.6. Tek aşamalı CSTR’da model uygulaması	59
2.8.6.1. Sıvı faz eşitlikleri	59
2.8.6.2. Gaz fazı eşitlikleri	60
2.8.7. Önerilen biyokimyasal parametre değerleri, hassasiyet ve tahmin	61
2.9. ADM1 Uygulamaları ve Modifikasyonları	64
2.10. Evsel Arıtma Çamurlarının ADM1 ile Modellenmesi	66
3. MATERYAL VE METOD	68
3.1. Sistem Tanımı	68
3.1.1. Mekanik yoğunlaştırma ünitesi	70
3.1.2. Çamur çürütücü reaktörler	70
3.1.2.1. Çürütme tankının karıştırılması	71
3.1.2.2. Çürütme tankı içeriğinin ısıtılması	71
3.1.2.3. Gaz çekme bacası	71
3.1.2.4. Yüksek gaz basıncı emniyet ventil sistemi	71
3.1.3. Gaz tankları ve atık gaz yakma bacası	72
3.1.4. Gaz temizleme ve elektrik üretim sistemi	72
3.2. Tesis Proses Kontrolü	72
3.3. Arıtma Çamuru Karakteristiği	73
3.4. Analiz Yöntemleri	74
3.5. Sistem Performans Değerlendirme Kriterleri	75
3.6. ADM1 Model Kabulleri ve ADM1 Model Denklikleri	75
3.7. ADM1 Modelinde Kullanılan Girdi Değişkenleri ve Tahmin Edilen Değişkenler	77
3.8. ADM1 Modelinde Kullanılan Kinetik Parametreler ve Model Kalibrasyonu	77
3.9. Model Performansının Değerlendirilme Kriterleri	77
3.10. ADM1 Modelinin Çalıştırılması için Kullanılan Modelleme Aracı Parametre Tahmini	79
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	81
4.1. Anaerobik Çamur Çürütme Ünitesi Sistem Performansının Değerlendirilmesi .	81
4.1.1. Giriş çamur debisi	81
4.1.2. Anaerobik tank giriş ve çıkış TKM ve UKM konsantrasyonları, TKM ve UKM yükleme ile UKM giderim verimi	82
4.1.3. Sıcaklık	86
4.1.4. pH	87
4.1.5. Anaerobik tank giriş ve çıkış uçucu yağ asitleri (UYA) ve toplam alkalite (TA) konsantrasyonları ile UYA/TA oranı	88
4.1.6. Alıkonma süresi	91
4.1.7. Üretilen biyogaz ile metan miktarları ve metan üretim verimi ile metan üretim hızı	92
4.2. ADM1 Modelinde Kullanılan Önemli Parametrelerin Tahmini ve Modelde Kullanılan Kinetik Parametreler	96
4.3. ADM1 Model Sonuçları	100
4.3.1. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen biyogaz ve metan debisi ile biyogazın metan içeriği sonuçları	100
4.3.2. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen pH sonuçları	104
4.3.3. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen alkalite sonuçları	106
4.3.4. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen uçucu yağ asidi (UYA)	

sonuçları.....	105
4.3.5. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen uçucu katı madde (UKM)	
sonuçları.....	108
5. SONUÇLAR	111
6. KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
CO ₂	Karbondioksit
H ₂	Hidrojen
m ³	Metreküp
m ²	Metrekare
L	Litre
g	Gram
°C	Santigrat derece
Kj	Kilojul
Kg	Kilogram
Na	Sodyum
K	Potasyum
Mg	Magnezyum
Ca	Kalsiyum
Fe	Demir
S	Kükürt
Ni	Nikel
Co	Kobalt
Mo	Molibden
NO ₃	Nitrat
NO ₂	Nitrit
NH ₄ ⁺	Amonyum
NH ₃	Amonyak
C ₅ H ₇ O ₂ N	Biyokütle
H ₂ S	Hidrojen sülfür
Nm ³	Normal metreküp
Mbar	Milibar
Kw	Kilovat
Qgiriş	Giriş çamur debisi
Qçıkış	Çıkış çamur debisi
Ntot	Toplam azot
Ptot	Toplam fosfor
Qbiyogaz	Biyogaz debisi
Qmetan	Metan debisi
%CH ₄	Biyogazın yüzde metan içeriği
Vreaktör	Toplam reaktör hacmi (1 tank için)
μ	Spesifik büyüme katsayısı

Kısaltmalar

ASAT	Antalya Su ve Atıksu İdaresi Genel Müdürlüğü
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
RMSE	Ortalama Hata Kareleri Karekökü
IWA	Uluslararası Su Örgütü
ADM1	Anaerobik Parçalanma Model 1
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
UYA	Uçucu Yağ Asidi
UKM	Uçucu Katı Madde
TKM	Toplam Katı Madde
TA	Toplam Alkalite
UASB	Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatağı
EGSB	Genişlemiş Granüler Çamur Yataklı Reaktör
KM	Katı Madde
Ks	Substrat Yarı Doygunluk Sabiti
S	Substrat Konsantrasyonu
K _i	İnhibisyon Sabiti
An ⁻	Anyon Konsantrasyonu
Cat ⁺	Kasyon Konsantrasyonu
k _{SBK}	Yüzey Temelli Hidroliz Sabiti
CSTR	Tam Karışımli Sürekli Akışlı Tank Reaktör
GTD	Gliserol Triyolat
LCFA	Uzun Zincirli Yağ Asitleri
LNG	Sıvılaştırılmış Doğal Gaz
PLC	Programlanabilir Mantıksal Kontrolcü
SCADA	Denetim Gözlem Programı
R ²	Determination Katsayısı
R	Korelasyon Katsayısı
LMA	Levenberg Manguard Algoritması
A	Hidroliz için Yüzey Alanı
R	Metan Üretim Hızı
Y _{CH4/UKM}	Metan Verimi
1.:	1 inci derece kinetik
Vb.	Ve benzeri
AA	Aminoasitler
AC	Asetat
ACET	Asetogenesis Kinetikleri
ACET METH	Asetojenotrofik Metanojenesis
ACID	Asidojenesis Kinetikleri
ANN	Yapay Sinir Ağları
ASM1/2/3	Aktif Çamur Model No. 1/2/3
BMP	Biyokimyasal Metan Potansiyeli
BSM2	Benchmark Simülasyon Model No.2
C2	Asetik Asit
C3	Propionik Asit

C4	Bütirik Asit
C5	Valerik Asit
C6	Kaproik Asit
C	Contois Kinetikleri
CH	Karbonhidratlar
FA	Yağ Asitleri
H	Haldane Kinetikleri
Hva	ValerikAsit
HYD METH	Hidrojenotrofik Metanogenesis
HYDR	Hidroliz Kinetikleri
LI	Lipidler
L – G	Likit-Gaz Kütle Transferi
M	Monod Kinetikleri
METH	Metanojenesi
NA	Nükleik Asitler
ODE	Basit Diferansiyel Denklemler
PA	Propiyonat
PROT	Proteinler
TA	Toplam Alkalinite
ThOD	Teorik Oksijen İhtiyacı
tUYA	İyonize ve İyonize Olmayan UYA

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Anaerobik parçalanma reaksiyonlarının şematik sıralaması.....	9
Şekil 2.2. Dinamik modelleme prosedürünün şematik gösterimi	14
Şekil 2.3. Eastman ve Ferguson (1981) modelinin şematik sunumu	24
Şekil 2.4. Pavlostathis ve Gosset (1986) modelinin şematik sunumu.....	26
Şekil 2.5. Pavlostathis ve Gossett (1986) modelinin basitleştirilmiş versiyonu	27
Şekil 2.6. Shimizu vd (1993) modelinin şematik sunumu	29
Şekil 2.7. Angelidaki vd (1999) modelinin şematik sunumu.....	33
Şekil 2.8. Siegrist vd (2002) modelinin şematik sunumu	38
Şekil 2.9. Modelde kullanılan anaerobik parçalanma dönüşüm prosesleri.....	50
Şekil 2.10. %10 inert,%30 karbonhidrat, %30 protein ve %30 yağdan oluşan partikül kompozit için KOİ akısı	51
Şekil 2.11. Biyokimyasal prosesleri içeren anaerobik model	55
Şekil 2.12. Tipik tek-tanklı çürütücü.....	59
Şekil 2.13. Farklı substratlar için anaerobik proseslerin farklı modellerle ve ADM1 ile modellemesi konusunda literatürde mevcut çalışmalar (Yeşil: Bütün modeller, Kırmızı: ADM1 model)	66
Şekil 3.1. Anaerobik çamur çürütme ünitesi sistem akış diyagramı	69
Şekil 4.1. Çamur çürütme sistemi giriş debilerinin zamanla değişimi (365 güne ait tüm veriler) (a), Arıza-bakım günlerinin hesaplamalarda dikkate alınmadığında çamur çürütme sistemi giriş debilerinin zamanla değişimi (290 gün ait veriler) (b).....	81
Şekil 4.2. Çamur çürütme sistemi giriş ve çıkış TKM ve UKM konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi	83
Şekil 4.3. Çamur çürütme sistemi UKM yükleme değerlerinin zamanla değişimi (365 güne ait tüm veriler) (a), Arıza-bakım günlerinin hesaplamalarda dikkate alınmadığında çamur çürütme sistemi UKM yükleme değerlerinin zamanla değişimi (290 gün ait veriler) (b).....	84
Şekil 4.4. Anaerobik tank hacimsel organik yükleme miktarının zamanla değişimi.....	85

Şekil 4.5. Çamur çürütme sistemi % TKM ve UKM giderim verimlerinin zamanla değişimi	85
Şekil 4.6. Çamur çürütme sistemi anaerobik tank sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi	86
Şekil 4.7. Çamur çürütme sistemi anaerobik tank pH değerlerinin (1. Kat, 2. Kat, 3. Kat ve ortalama) zamanla değişimi.....	87
Şekil 4.8. Çamur çürütme sistemi anaerobik tank giriş ve stabilize çamur çıkış UYA konsantrasyonları ile anaerobik tankın farklı yüksekliklerinde ölçülen UYA konsantrasyonlarının zamanla değişimi	88
Şekil 4.9. Çamur çürütme sistemi anaerobik tank giriş ve stabilize çamur çıkış TA konsantrasyonları ile anaerobik tankın farklı yüksekliklerinde ölçülen TA konsantrasyonlarının zamanla değişimi	89
Şekil 4.10. Anaerobik tank ortalama UYA ve TA konsantrasyonlarının zamanla değişimi	90
Şekil 4.11. Anaerobik tank UYA/TA oranlarının zamanla değişimi.....	91
Şekil 4.12. Anaerobik tankta hesaplanan alıkonma sürelerinin zamanla değişimi	92
Şekil 4.13. Çamur çürütme sisteminde üretilen biyogaz ve metan miktarlarının zamanla değişimi (365 güne ait tüm veriler) (a), Arıza-Bakım günlerinin hesaplamalarda dikkate alınmadığında çamur çürütme sisteminde üretilen biyogaz ve metan miktarlarının zamanla değişimi (290 gün ait veriler) (b).....	93
Şekil 4.14. Anaerobik tank metan üretim veriminin zamanla değişimi.....	94
Şekil 4.15. Çamur çürütme sistemi metan üretim hızlarının zamanla değişimi	95
Şekil 4.16. Anaerobik çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen biyogaz ve model tarafından tahmin edilen biyogaz debilerinin zamanla değişimi.....	100
Şekil 4.17. Anaerobik çamur çürütme sisteminde ölçülen %CH ₄ miktarı ve model tarafından tahmin edilen %CH ₄ miktarının zamanla değişimi	103
Şekil 4.18. Anaerobik çamur çürütme sisteminde ölçülen CH ₄ ve model tarafından tahmin edilen CH ₄ gazı miktarlarının zamanla değişimi	104
Şekil 4.19. Anaerobik çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen pH değerleri ile model tarafından tahmin edilen pH değerlerinin zamanla değişimi	105

Şekil 4.20. Anaerobik çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen alkalite derişim değerleri ile model tarafından tahmin edilen alkalite derişim değerlerinin zamanla değişimi.....	106
Şekil 4.21. Anaerobik çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen UYA derişim değerleri ile model tarafından tahmin edilen UYA derişim değerlerinin zamanla değişimi.....	107
Şekil 4.22. Anaerobik çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen UKM derişimi değerleri ile model tarafından tahmin edilen UKM derişim değerlerinin zamanla değişimi.....	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Stabilize edilmemiş ön çöktürme çamuru ve atık aktif çamurun tipik kimyasal bileşimleri	5
Çizelge 2.2. Mekanistik modeller	20
Çizelge 2.3. Eastman ve Ferguson modeli (1981) için hız denklemleri matrisi	25
Çizelge 2.4. Eastman ve Ferguson modelinde (1981) kullanılan semboller, birimler ve değerleri.....	25
Çizelge 2.5. Pavlostathis ve Gosset (1986) modeli için hız denklem matrisi.....	28
Çizelge 2.6. Pavlostathis ve Gossett (1986) tarafından önerilen kinetik, stokiyometrik ve kompozisyon parametreleri	28
Çizelge 2.7. Pavlostathis ve Gossett modelinde (1986) kullanılan kompozisyon değişkenleri için semboller ($gKOİ. L^{-1}$)	29
Çizelge 2.8. Shimizu vd (1993) tarafından önerilen kinetik ve stokiyometrik parametreler.....	30
Çizelge 2.9. Shimizu vd (1993) modeli için hız denklemleri matrisi	31
Çizelge 2.10. Shimizu vd (1993) modelinde önerilen kompozisyon değişkenleri sembol listesi.....	32
Çizelge 2.11. Angelidaki vd (1999) modelinde ele alınan inhibisyon fonksiyonları	34
Çizelge 2.12. Angelidaki vd (1999) modeli için stokiyometrik katsayı ($v_{i,j}$) ile spesifik hızlar (p_j).....	35
Çizelge 2.13. Angelidaki vd (1999) modeli için kinetik parametreler.....	36
Çizelge 2.14. Angelidaki vd (1999) modeli için sembol listesi	36
Çizelge 2.15. Siegrist vd (2002) modelinde kullanılan inhibisyon terimleri	39
Çizelge 2.16. Siegrist vd (2002) modeline göre çözünmüş bileşiklerin anaerobik parçalanmasında stokiyometrik katsayılar ($v_{i,j}$) ve spesifik proses hızları (p_i)	40
Çizelge 2.17. Siegrist vd (2002) modeline göre partikül bileşikler ve aktif biyokütlenin anaerobik parçalanmasında stokiyometrik katsayılar ($v_{i,j}$) ve spesifik proses hızları (p_i).....	42

Çizelge 2.18. Siegrist vd (2002) modeline göre çözünmüş bileşiklerin anaerobik parçalanmasında yer alan kimyasal proseslerin stokiyometrik katsayıları ($v_{i,j}$) ve spesifik proses hızları (p_i)	44
Çizelge 2.19. Siegrist vd (2002) tarafından önerilen birincil, ikincil ve üçüncül atık çamur karışımı için kinetik parametreler	45
Çizelge 2.20. Siegrist vd (2002) tarafından önerilen sıcaklık katsayıları	46
Çizelge 2.21. Siegrist vd (2002) modelinde kullanılan semboller ve ilgili birimlerin listesi.....	46
Çizelge 2.22. Siegrist vd (2002) modelinde kullanılan alt simgelerin anlamları.....	47
Çizelge 2.23. ADM1’de kullanılan birimler	52
Çizelge 2.24. Stokiyometrik katsayılar	52
Çizelge 2.25. Denge katsayıları ve sabitler	52
Çizelge 2.26. Kinetik parametreler ve hızlar	53
Çizelge 2.27. Dinamik durum ve cebirsel değerler (Türetilmiş değişkenler)	53
Çizelge 2.28. Dinamik durum değişken karakteristikleri (DAE).....	54
Çizelge 2.29. Çözünebilir bileşenler için biyokimyasal hız katsayıları ($v_{i,j}$) ve kinetik hız eşitlikleri (p_j) ($i=1-12$; $j=1-8$)	56
Çizelge 2.30. Partiküler bileşenler için biyokimyasal hız katsayıları ($v_{i,j}$) ve kinetik hız eşitlikleri (p_j) ($i=13-24$; $j=1-9$)	58
Çizelge 2.31. Önerilen stokiyometrik parametreler ve kalitatif esneklik ile değişkenlik	62
Çizelge 2.32. Önerilmiş parametre değerleri ve kalitatif esneklik ile değişkenlik	63
Çizelge 2.33. ADM1 uygulamaları ve modifikasyonları	65
Çizelge 2.34. ADM1 yapısal modeli kullanılarak arıtma çamurlarının anaerobik parçalanmasının modellenmesi konusunda yapılan çalışmalar.....	67
Çizelge 3.1. Anaerobik çamur çürütme ünitesi sistem tasarım verileri	68
Çizelge 3.2. Anaerobik çamur çürütme ünitesi sistem bileşenleri teknik özellikleri.....	68

Çizelge 3.3. Anaerobik çamur çürütme ünitesi izlenmesinde kullanılan ölçüm cihaz ve modelleri	73
Çizelge 3.4. Modelleme çalışmalarında kullanılan arıtma çamurunun 2014 yılı minimum, ortalama ve maksimum değerleri	74
Çizelge 3.5. Kullanılan analiz yöntemleri.....	74
Çizelge 4.1. ADM1 modelinde kullanılan kinetik parametre değerleri.....	97
Çizelge 4.2. Parametre tahmini sonucunda elde edilen parametre değerleri	99
Çizelge 4.3. Arıtma çamurlarının ADM1 ile modellenmesinde model üzerinde etkili olan kinetik parametrelerin tahmin edilen değerleri	99

1. GİRİŞ

Çevresel problemlere neden olan ve çevresel etkileri tespit edilmiş önemli atık türlerinden biri atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarıdır. Çevreye stabilize edilmeden bırakılmaları durumunda koku problemi, patojen oluşumu ve yer altı sularının kirlenmesi gibi önemli sorunlara sebep olmaktadır. Arıtma çamuru, sıvı ya da yarı katı halde, kokulu, uygulanan arıtma işlemine bağlı olarak ağırlıkça %0,25 ile %12 katı madde içeren organik atıklar olarak tanımlanmaktadır (Filibeli, 2007). T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yürütülen “Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetimi Projesi” kapsamında ülkemizde 1.087 tonKM/gün arıtma çamuru oluştuğu belirtilmiştir (Tubitak-Kamag 2013). Belediyelerin hizmet alanından yararlanan nüfusun artış göstermesi ve sanayileşmenin gelişmesi ile birlikte daha fazla sayıda atıksu arıtma tesisi hizmete girecektir. Bu artışa paralel olarak oluşan arıtma çamuru miktarının da artacağı tahmin edilmektedir. Oluşan arıtma çamurlarının bertarafı çevre mühendisliği alanında çözümü zor ve pahalı bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Oluşan çamurların büyük bir bölümü herhangi bir stabilizasyon işlemi yapılmadan düzenli depolama, kontrolsüz depolama ve vahşi depolama alanlarına gönderilmektedir. Evsel/kentsel arıtma çamurları, içeriğindeki değerli besi maddeleri ve ısı değeri gibi özellikleri dikkate alındığında yararlı kullanım alternatifleri olan bir hammaddedir. Ancak düzenli depolama, arıtma çamurlarındaki “kaynak” olarak nitelenen bu özelliklerden faydalanılmasını engellemektedir. Ayrıca, depolama alternatifine karşı halk/kamuoyu tepkisi bu alternatifi çekici olmaktan uzaklaştırmaktadır. Bu unsurlar dikkate alındığında bir hammadde ve enerji kaynağı olan arıtma çamurlarının ülkemiz koşullarına uygun yararlı kullanım alternatiflerinin (tarımsal amaçlı kullanım, ek yakıt olarak kullanılması vb.) belirlenerek ülkemiz ekonomisine kazandırılması önem taşımaktadır. Yapılan araştırmalara göre bir atıksu arıtma tesisi işletme maliyetinin %50’si atık arıtma çamurunun bertarafı için harcanmaktadır (Appels vd 2008).

Atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının anaerobik parçalanması uçucu katıların stabilizasyonunda ve metan gazı yoluyla enerji üretiminde en yaygın kullanılan stabilizasyon proseslerinden birisidir. Arıtma çamurunun anaerobik olarak çürütülmesi;

- Tesis içinde değerlendirilmesi mümkün olan enerji kazancı,
- Katı madde gideriminin %25-50 arasında olması ile çamur uzaklaştırma maliyetinin düşmesi,
- Nihai depolama için gerekli hacimde %30-50 azalma sağlanması,
- Çamur kokusunun ortadan kalkması ve depolanabilirliğinin kolaylaşması,
- Toprak iyileştirici olarak kullanılabilir hale gelmesi (Öztürk 2008) ve
- Patojenlerin zararsız hale gelmesi gibi avantajlara sahiptir (Nges ve Liu 2010).

Bu önemli avantajlar evsel arıtma çamurları için anaerobik çürütme prosesini modern bir atıksu arıtma tesisinin olmazsa olmaz ünitelerinden biri yapmaktadır. Anaerobik parçalanma; güvenilirliği kanıtlanmış ve değerli avantajlar sunan kabul görmüş bir teknolojidir (Pavlostathis 1994, Mata-Alvarez vd 2000). Konsantre ve zor substratların parçalanmasında düşük çamur üretimi, yüksek parçalanma kapasitesi,

metan yoluyla enerji geri kazanımı ve proseste az enerji gereksinimi avantajlarına sahiptir (Bernard vd 2001).

Anaerobik proses uygulamalarının artışıdaki itici güç net enerji üretimidir. Yakın geçmişte anaerobik arıtmanın kararsız bir proses olduğu ve girdi değişkenlerinin (akış hızı, organik yükleme) proses süresince ani değişiminin anaerobik reaktör işletimini kararsızlaştırdığı düşünülmektedir. Özellikle anaerobik reaktörde uçucu yağ asidi birikimi ve reaktör stabilitesinin bozulması en sık rastlanan işletim problemidir. Anaerobik parçalanma prosesi hakkında detaylı bilgi eksikliği geçmişte bazı reaktör arızalarına ve istenmeyen sonuçlara neden olmuştur. Bu olaylar anaerobik parçalanma prosesine şüpheyle yaklaşılmaya ve prosesin endüstriyel ölçekte gelişiminde gecikmeye yol açmıştır (Olsson vd 2005). Bununla birlikte, proses yeterli düzeyde izlendiğinde ve dikkatlice tasarlanmış kontrol stratejileri uygulandığında anaerobik arıtma çok güvenilir bir prosesdir. Bu noktada, proses kontrolün optimizasyonu, prosesin düzensizliklere karşı dayanıklılığının artırılması ve etkili matematiksel modellerin geliştirilmesi anaerobik proses için önemlidir (Perendeci vd 2012).

Modelleme ve simülasyon; kontrol stratejilerinin ve reaktörün geçici performansının değerlendirilmesi için yararlı araçlar olarak tanımlanmaktadır. Anaerobik parçalanma prosesinin dinamik modellenmesi son 30 yıldır çekici bir araştırma alanı haline gelmiştir. Modeller genellikle kütle dengesi, deneysel büyüme modelleri, kütle değişim eşitlikleri, iyonik denge eşitlikleri ve stokiyometrik ilişkileri içermektedir. Literatürde anaerobik parçalanma ile ilgili yeterli verinin olmaması nedeniyle modellerdeki bazı parametrelerin değerleri tahmin edilmektedir. Bu nedenle bu tip modeller yarı kantitatif özelliğe sahip olmaktadır. Bu yetersizliğin uzun alıkonma süresi gibi deneysel çalışmalardaki problemler ve metanojenlerin oksijene olan yüksek hassasiyeti bazı nedenler olarak verilmektedir. Belirsizlikle ilişkilendirilen bu parametrelere rağmen anaerobik reaktör performansını değerlendirmek için modellerin doğruluğu yeterli olabilmektedir (Dalla Torre ve Stephanopoulos 1986).

Geçtiğimiz yıllarda anaerobik parçalanma prosesinin dinamik modellenmesine artan ilgi farklı anaerobik parçalanma prosesleri için çok çeşitli modellerin gelişimi ile sonuçlanmıştır. Andrews (1969), proses kararsızlığını vurgulayan büyüme inhibisyonunu karakterize eden Haldene modelini geliştirmiştir. Graef ve Andrew (1974) tek bakteri popülasyonunu içeren modeli önermiştir. Hill ve Barth (1977) üç aşamalı proses modellemesini geliştirmiştir. Mosey'in çalışması (1983) yapısal ve daha detaylı modellerin geliştirilmesi için mihenk taşı olmuştur. Bu temel modelleme çalışmaları proses kompleksliğini yakalamak ve prosesi daha iyi tanımlamak için diğer araştırmacılar tarafından genişletilmiş ve detaylandırılmış (Moletta vd 1986, Kiely vd 1997) ve daha detaylı simülasyon modelleri geliştirilmiştir (Costello vd 1991a, Costello vd 1991b, Massé ve Droste 2000, Batstone vd 2000).

Anaerobik parçalanma prosesinin simülasyonu için geliştirilen en son model Uluslararası Su Örgütü (IWA) tarafından oluşturulan çalışma grubunun geliştirdiği Anaerobik Parçalanma Modelidir (ADM1, 2002). ADM1 (Batstone vd 2002) gibi matematiksel modeller prosesin anlaşılması ve optimizasyonu için çok yararlı araçlardır. Detaylı ve yeni bir model olarak Anaerobik Parçalanma Model 1 (ADM1) IWA grubu tarafından geliştirilmiştir. Model ilk aşama olarak katı partiküllerin karbonhidratlara,

yağlara, proteinlere ve inert maddeye (çözünür ve partiküler inert) dezentegrasyonunu içermektedir (biyolojik olmayan). İkinci aşama dezentegrasyon ürünlerinin enzimatik faaliyetler ile şekerler, aminoasitler ve uzun zincirli yağ asitlerine hidroliz prosesidir. Üçüncü aşamada amino asitler ve şekerler uçucu organik asit, hidrojen ve karbondioksit üretmek üzere fermente olmaktadır ve bu işlem asidogenesis olarak isimlendirilmektedir. Anaerobik koşullar altında uzun zincirli yağ asitleri propiyonik asit, butirik asit ve valerik asit; asetat, CO₂ ve H₂'e okside olmakta ve bu aşama asetogenesis olarak isimlendirilmektedir. Son olarak dördüncü aşamada ilk yol asetattan ve ikinci yol ise CO₂ ve moleküler H₂'nin indirgenmesinden olmak üzere metan iki metabolik yoldan üretilmektedir. Bu modeldeki inorganik azot ve inorganik karbon molar konsantrasyonları cinsinden ifade edilirken, organik türler ve H₂ KOİ olarak ifade edilmektedir (Batstone vd 2002).

Modelde diferansiyel ve cebirsel eşitlik setleri olarak bir reaktör için 26 dinamik durum konsantrasyon değişkeni, 19 biyokimyasal kinetik proses, 3 gaz-sıvı transfer kinetik proses ve 8 adet örtülü cebirsel değişken bulunmaktadır. Modelde diferansiyel eşitlik setleri olarak bir reaktör için 32 adet dinamik durum konsantrasyon değişkeni ve ilave 6 adet asit-baz kinetik proses değişkeni bulunmaktadır. İnorganik karbon ve azot mol/L olarak ifade edilirken, bütün bileşenler kg KOİ/m³ olarak ifade edilmiştir. Model çözülmüş bileşikler ve partiküler bileşikler olmak üzere iki grupta toplanmış ve matriks formatında ifade edilmiştir. İki proses matriksi ile ilişkili olmak üzere, model pH dengesi, iyon birleşmesi/ayrışması ve sıvı-gaz transferi gibi fiziko-kimyasal prosesleri de içermektedir. Anaerobik proseste dikkate alınması gereken çok miktarda alt prosesler bulunmaktadır ve çok sayıda stokiyometrik ve kinetik parametrelerin kullanımı modeli oldukça karmaşık hale getirmektedir. Bu modelin kullanımı bilgisayar uygulamalarının kullanımı ve geliştirilmesi ile mümkün hale gelmiştir ve bu tip yapısal modellerde çıktı değişkenlerinin tahmin edilmesi için çok sayıda hesaplamanın eş zamanlı olarak çözülmesi gereklidir.

Bu tez çalışmasının amacı; evsel arıtma çamurlarının gerçek ölçekli anaerobik parçalanma prosesi ile bertaraf edildiği bir tesisin sistem performansının ADM1 ile modellenmesidir. Antalya ilinde toplam 35 adet atıksu arıtma tesisi bulunmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinin 32 adeti ASAT Genel Müdürlüğü faaliyet sorumluluğunda olup 4 adeti yapım aşamasındadır. Mevcut durumda işletilen 28 tesisten ortalama olarak 500 ton/gün yaklaşık %20 katı madde (KM) içeriğine sahip arıtma çamuru oluşmaktadır. Bahsi geçen rakamı 100 ton KM/gün olarak ifade edecek olursak Türkiye'de oluşan toplam çamurun yaklaşık %10'u Antalya Büyükşehir Belediyesi sınırları içerisinde işletilen atıksu arıtma tesislerinden oluşmaktadır.

ASAT Genel Müdürlüğü 2007 yılında Türkiye'de ilk termal kurutma ve kojenerasyon tesisini inşa ederek arıtma çamurlarını %90-95 katı madde içeriğine kadar kurutulması ve nihai bertaraf yöntemi olarak yakma sisteminde ek yakıt olarak kullanılmasını sağlamıştır. 2010 yılında ise Hurma Atıksu Arıtma Tesisine anaerobik çamur çürütme sistemi inşa edilerek tesise entegre edilmiş, bu sayede çamurun kurutma öncesi stabilizasyonu sağlanmış, yan ürün olarak biyogaz elde edilmiş, çamur hacminde %40 oranında azalma sağlanmış ve bu sayede termal kurutma tesisinin enerji ihtiyacı azalmıştır.

Anaerobik çamur çürütme sistemi Hurma Atıksu Arıtma Tesisinde oluşan çamurun stabilizasyonuna yönelik tasarlanmış olup, 6360 sayılı Büyükşehir yasası ile birlikte 01.04.2014 tarihinde, ASAT Genel Müdürlüğünün 2 adet olan tesis sayısı 32 adet olarak yasa gereği artmıştır. ASAT Genel Müdürlüğüne yeni bağlanan tesislerin arıtma çamurları, mevcut durumda “Arıtma Çamuru Nakli ve Bertarafı” ihalesi yapılarak, yüklenici firmalar aracılığı ile tesislerden uzaklaştırılmakta ve çamurun bertarafından yüklenici firmalar sorumlu olmaktadır. Genel olarak çamur bertaraf firmaları arıtma çamurlarını solar kurutma yöntemiyle kurutmakta, daha sonra çimento fabrikalarına ek yakıt olarak göndermekte ya da depolamaktadır. Arıtma çamurlarının yüklenici firmalar yoluyla kontrolsüz bertarafı hem ekonomik açıdan hem de sürdürülebilirlik açısından nihai çözüm değildir. ASAT Genel Müdürlüğü arıtma çamurlarının stabilizasyonu ve bertarafı için yatırım yaparak çamur bertarafı konusunda nihai çözüme ulaşmayı planlamaktadır.

Antalya’da oluşan arıtma çamurlarının nihai bertarafında stabilizasyon yöntemi olarak anaerobik parçalanmanın kullanılması durumunda, tesislerin tamamının evsel nitelikte atıksu arıtımı yapmasından dolayı yaklaşık aynı karakteristik özelliklere sahip arıtma çamurlarının anaerobik parçalanma ile stabilizasyonunun en verimli koşullarda sağlanması hedeflenmelidir.

Bu kapsamda bu tez çalışmasında yeni kurulacak anaerobik stabilizasyon proseslerine temel olacak proses çalışma koşulları ve verimlerinin tahmin edilmesine katkı sağlayarak prosesin daha iyi anlaşılmasına ışık tutacak bilgilerin üretilmesi amacıyla Hurma AAT çamur çürütme prosesinin ADM1 ile modellenmesi amaçlanmıştır. Bu tez kapsamında Hurma AAT çamur çürütme tesisi proses verileri proses verimliliği açısından değerlendirilmiş, ADM1 modeli ile gerçek ölçekli tesis proses değişkenleri tahmin edilmiş ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır. Bu tez çalışması sonuçlarının Antalya il sınırları içinde planlanan yeni yatırımlarda optimum proses çalışma koşullarının sağlanması (en uygun katı madde yüklemesi, en uygun bekleme süresi vs.) için kaynak olarak kullanılmasının katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

2.1. Arıtma Çamurları

2.1.1. Arıtma çamuru tanımı

Çevresel problemlere neden olan ve çevresel etkileri tespit edilmiş önemli atık türlerinden biri atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarıdır. Çevreye stabilize edilmeden bırakılmaları durumunda koku problemi, patojen oluşumu ve yer altı sularının kirlenmesi gibi önemli sorunlara sebep olmaktadır. Arıtma çamuru, sıvı ya da yarı katı halde, kokulu, uygulanan arıtma işlemine bağlı olarak ağırlıkça %0,25 ile %12 katı madde içeren organik atıklar olarak tanımlanmaktadır (Filibeli 2007). Arıtma çamurları, uygulanan katı – sıvı ayırma birim prosesleri ile prosese ve işletmeye bağlı olarak % 12-25 oranında katı madde içerebilmektedir (Yıldız vd 2009).

Arıtma çamurlarının çok çeşitli kaynakları vardır ve bu çamurlar nitelik ve nicelik olarak farklılıklar göstermektedir. Arıtma çamurunun miktarı, atıksuyun kirlilik derecesine ve karakterizasyonuna bağlıdır. Atık su arıtma tesislerinde oluşan çamurların yapısı ise, tesiste uygulanan fiziksel, kimyasal, biyolojik veya ileri arıtma proseslerine göre farklılık göstermekte, çıkan yüksek karbonlu organik yapıda potasyum, azot, fosfor, kükürt ve metal bileşikleri de bulunabilmektedir. Atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamur, stabilizasyon işlemlerinden önce %50-70 C, %6,5-7,3 H, %21-24 O, %15-18 N, %1-1,5 P ve %0-2,4 S içermektedir (Yıldız vd 2009). Stabilize edilmemiş ön çöktürme çamuru ve atık aktif çamurun tipik kimyasal bileşimleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Tchobanoglous ve Burton 2004).

Çizelge 2.1. Stabilize edilmemiş ön çöktürme çamuru ve atık aktif çamurun tipik kimyasal bileşimleri (Tchobanoglous ve Burton 2004)

Parametre	Stabilize Edilmemiş Ön Çöktürme Çamuru		Atık Aktif Çamur
	Aralık	Tipik	Aralık
Toplam Katı Madde, (% TKM)	5-9	6	0,8-1,2
Uçucu Katı Madde, (% UKM)	60-80	65	59-88
Yağ (TS’in %)			
Eterde çözünen	6-30		
Eterde ekstrakte olan	7,35		5-12
Protein (TS’in %)	20-30	25	32-41
Azot (N, TS’in %)	1,5-4	2,5	2,4-5,0
Fosfor (P ₂ O ₅ , TS’in %)	0,8-2,8	1,6	2,8-11
Potasyum (K ₂ O, TS’in %)	0-1	0,4	0,5-0,7
Selüloz (TS’in %)	8-15	10	
Fe (Sulfit formunda olmayan)	2-4	2,5	
Silisyum (SiO ₂ , TS’in %)	15-20		
pH	5-8	6	6,5-8
Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)	500-1500	600	580-1100
Organik Asit (mg HAc/L)	200-2000	500	1100-1700
Enerji İçeriği (kJ/kg TKM)	23000-29000	25000	19000-23000

Çıkan çamur miktarı hacimce büyük olup, işlenmesi ve bertarafı atıksu arıtma alanında oldukça karmaşık bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle biyolojik arıtma işleminde oluşan arıtma çamurlarının organik madde içeriği çok yüksek olduğu için bu tip çamurlar bozunma ve kokuşma eğilimindedir. Çamur probleminin karmaşık olmasının başlıca sebepleri; arıtılmış atıksu içindeki önemli miktarlarda koku veren maddelerin olması, biyolojik arıtmada oluşan ve uzaklaştırılması gereken çamurun, ham atıksu içerisindeki organik maddelerden farklı bir yapıda, bozunma ve kokuşma eğiliminde olması, çamurun sadece küçük bir kısmının katı madde, büyük bir kısmının ise sudan oluşması, bu yüzden büyük hacimler işgal etmesi, akıcılığının yüksek olması sebebiyle sahada tutulamayıp diğer alanlara yayılması olarak özetlenebilmektedir (Yıldız vd 2009).

2.1.2. Arıtma çamuru nihai bertarafı ve stabilizasyon yöntemleri

Su ile birlikte taşınan kirletici unsurların yoğun biçimde toplandığı ve “Arıtma Çamuru” olarak tanımlanan katı maddelerin işlenmesi ve çevreye en az zarar verecek biçimde uzaklaştırılması atıksu arıtımı kadar önem taşımaktadır. Son yıllarda atıksu arıtımı konusunda yapılan çevre yatırımları ile birlikte arıtma çamuru işlenmesi ve bertaraf edilmesi problemi gerek teknolojik gelişmeler ve gerekse Avrupa Birliği uyum sürecinde yapılan yasal mevzuat düzenlemeleri ile birlikte üzerinde hassasiyet gösterilen bir konu haline gelmiştir (Tubitak-Kamag 2013).

Arıtma tesislerinde su ve atıksu arıtımı sonucu oluşan arıtma çamurlarının, uygun arıtma işlemlerinden geçirilip, gerekli çevre sağlığı kriterleri yerine getirilerek bertaraf edilmesi esastır. Arıtım, taşıma, depolama, arazide kullanım amaçlarına yönelik olarak yüksek katı madde içeriğine sahip arıtma çamurlarının doğrudan tesisten uzaklaştırılamaması veya tesis içi döngüye alınamaması gibi nedenlerden dolayı çamur yönetimi tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de gittikçe artan bir öneme sahiptir (Tubitak-Kamag 2013).

Arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının nihai bertarafından önce arıtılması gereklidir. Atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamurun arıtılması ve depolanması için seçilecek yöntem, atıksu karakterizasyonuna, arıtmada kullanılan kimyasal maddelere ve ilgili mevzuata bağlıdır. Arıtma çamurunun bertarafı işlemi de ayrı bir gider kalemi olacağından, atıksu arıtma tesisi kurulurken bu husus göz önüne alınmalı ve projelendirme bu hususa göre yapılmalıdır. Maliyetler yerel şartlara ve işleme tesisinin büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Arıtma çamurunun işlenmesi ve bertarafı ile ilgili değişik seçeneklerin doğru bir karşılaştırmasını yapabilmek için öncelikle yıllık yatırım maliyeti, işletme maliyeti ve son ürünün tekrar kullanımına bağlı olarak oluşacak üç maliyet kaleminin dikkatle değerlendirilmesi gerekmektedir (Yıldız vd 2009). Günümüzde arıtma tesislerinde, arıtma çamurlarının işlenmesi ve uzaklaştırılması amacıyla uygulanan işlemler çoğu kez yetersiz kalmaktadır. Bu durum, ya projelendirme aşamasında öngörülen ünitelerin yapılmaması ya da mevcut ünitelerin sağlıklı işletilememesinden kaynaklanmaktadır.

Arıtma tesislerinde oluşan ve biyokatı olarak bilinen arıtma çamurlarının çevre kirliliği ve insan sağlığı açısından bertarafı gerekmektedir. Evsel atıksu arıtma

tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının nihai bertarafı için tarım toprağında kullanım, düzenli depolama ve yakma yöntemleri kullanılmaktadır.

Yaygın olarak uygulanan yöntemlerden birisi, muamele edilmiş arıtma çamurlarının diğer katı atıklar ile katı atık deponi alanlarında depolanmasıdır. Ancak, Avrupa Birliği (AB) atıkların düzenli depolanmasına ilişkin Konsey Direktifi (99/31/EC), üye devletlere atıkları depolamadan önce işleme tabi tutmak, karışık atıkların düzenli depolanmasını aşamalı olarak ortadan kaldırmak ve atık deponi alanlarını kapatmak da dâhil olmak üzere bir dizi önlem alma zorunluluğu getirmektedir. Bu çerçevede, AB tarafından belirlenmiş ve uyum süreci nedeniyle Türkiye'nin de uymak durumunda olduğu, deponi alanlarında bertaraf edilen biyolojik olarak parçalanabilir evsel katı atık miktarını 1995 yılına göre, 2013 yılında %50 ve 2020 yılında da %65 azaltmak hedefi bulunmaktadır (Düzenli Depolama Direktifi AB 1999). Belirlenen bu hedefler ve yönetimin sürdürülebilir olması ihtiyacı arıtma çamurlarının düzenli depolanarak bertaraf edilmesi alternatifini uzun vadede ortadan kaldırmaktadır.

Hedeflerin gerçekleşebilmesi için AB ülkeleri kendi düzenlemelerini oluşturmaktadır. Örneğin, Hollanda'da, arıtma çamurları düzenli depolama alanına verilebilmekle birlikte şartları günden güne kısıtlanmaktadır. Hedef, düzenli depolamanın sadece çamur yakma tesisi külleri ve organik madde muhtevası %10'u geçmeyen çamurlar için uygulanmasıdır. Fransa'da 1997 yılında çıkan düzenli depolama yönetmeliği, arıtma çamurlarının düzenli depolamaya verilebilmesi için katı madde muhtevasının %30'nun üzerinde olmasını şart koşmaktadır. Ancak, 2002 yılından itibaren sadece yaşam döngüsünü tamamlamış nihai atıkların düzenli depolanmasına izin verildiğinden arıtma çamurlarının düzenli depolanması son derece kısıtlanmıştır. İsveç'te, 2005'ten itibaren arıtma çamurları dâhil bütün organik atıkların arazide depolanması yasaklanmıştır.

Evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının nihai bertarafından önce arıtma çamurlarına yoğunlaştırma, stabilizasyon, şartlandırma ve susuzlaştırma akım şemasını içeren çamur işleme proseslerinin uygulanması gerekmektedir.

Arıtma çamurlarının doğaya vereceği zararı en aza indirmek için stabilizasyon işleminden geçirmek kaçınılmazdır. Çamur stabilizasyonu, çamurların fermente edilebilirliğini ve kullanımından kaynaklanan sağlık tehlikelerini önemli ölçüde azaltmak üzere biyolojik, kimyasal ya da ısıtma işlemlerden, veya diğer uygun proseslerden geçirmektir. Stabilizasyon bir diğer ifade ile çamurdaki organik madde içeriğinin indirgenmesi (daha kararlı ya da inert organik ve inorganik hale dönüştürülmesi), patojen organizmaların ve toksisitenin giderilmesi, koku potansiyelinin azaltılması ve gaz üretme potansiyelinin iyileştirilmesi amacıyla çamura uygulanan bir dizi biyolojik veya kimyasal işlemden oluşmaktadır (Appels 2008, Tchobanoglous vd 2003). En yaygın kullanılan biyolojik stabilizasyon yöntemleri; aerobik çürütme, anaerobik çürütme, alkali stabilizasyon ve kompostlaştırmadır. Kimyasal çamur stabilizasyonu için uygulanmakta olan en yaygın yöntem ise kireç ile stabilizasyondur (Tchobanoglous ve Burton 2003, Lu vd 2008).

Çamurdan kaynaklanan çevresel problemlerin sürdürülebilir çözümünde anaerobik parçalanma prosesi, hem enerji üretimi sağlaması açısından, hem de nihai bertarafı kolaylaştırması açısından ön plana çıkmaktadır. Anaerobik parçalanmanın gerçekleştirilmesi, arıtma çamurlarının gömülerek bertaraf edilmesi ile oluşan sera gazı emisyonunu düşürebilme potansiyeli sunmaktadır. Ayrıca, anaerobik parçalanmanın ardından tanklardan çıkan arıtma çamuru mineral gübrelerin yerini alacak toprak iyileştirici madde özelliği taşımaktadır. Arıtılmış materyalin organik toprak iyileştirici ya da gübre olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olması nihai bertarafın kolaylaşması açısından son derece önemlidir. Arıtma çamurlarının nihai bertarafında etkili bir yöntem olan tarımda kullanım oranı AB ülkelerinde %36 düzeyinde olup, bu oran Danimarka, Fransa, İngiltere, Norveç, İsveç ve İspanya'da %50 civarındadır (İşgenç ve Kınay 2005).

2.2. Anaerobik Parçalanma Prosesinin Tanımı ve Mekanizması

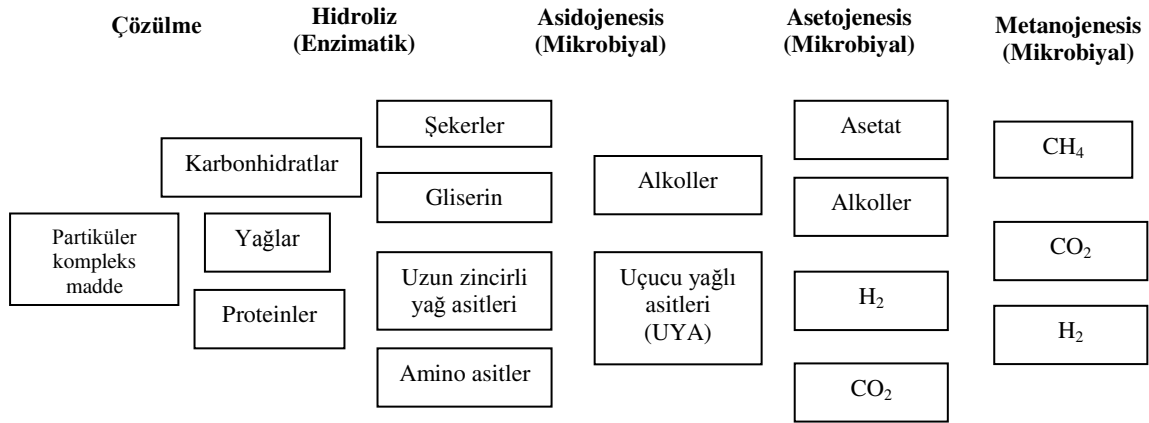
CO₂ emisyonlarının artması ve buna bağlı olarak küresel ısınma, fosil yakıtlara olan bağımlılığımızı azaltmak amacıyla yenilenebilir formda enerji kaynaklarından yararlanmayı gerektirmektedir. Bu bağlamda, biyokütleden sağlanan enerji, geleceğin en umut vadeden yenilenebilir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Anaerobik parçalanma, çeşitli biçimlerdeki biyokütlelerin (organik atıklar dahil) enerji kazanılarak değerlendirilmesi için kullanılan güçlü ve etkili bir tekniktir ve gelecekte yenilenebilir enerji üretiminde (Appels vd 2011, Buffière vd 2008) hayati bir rol oynayacağı öngörülmektedir.

Anaerobik parçalanma, oksijensiz bir ortamda organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından CH₄ ve CO₂'e dönüştürülmesidir. Anaerobik şartlarda organik maddelerde bulunan karbon atomları elektron alıcısı duruma gelmekte ve indirgenmektedir (Uğurlu 1994).

Çamur stabilizasyonu için kullanılan anaerobik parçalanma prosesindeki temel amaç organik maddenin bozulması ve parçalanması ile organik madde miktarının azaltılması ve patojen azaltımının gerçekleşmesidir (Dohanyos ve Zabranska 2001, Hobson vd 1992). Proses, anaerobik ortamda organik bileşenlerin CH₄ ve CO₂'e biyolojik olarak dönüşmesine dayanmaktadır. Bu dönüşüm birlikte işleyen, belirli biyolojik işlemde sorumlu olan çok sayıda bakteri tarafından katalizlenmektedir. Anaerobik prosesin kimyası ve mikrobiyolojisi aerobik prosesten çok daha karmaşıktır ve ayrıca, bu proses inhibe edici bileşenlere ve işletim parametrelerine hassastır.

Anaerobik arıtımın son ürünü olan CH₄ gazı yüksek enerji potansiyeline sahiptir ve ekonomik bir kazanç sağlamaktadır. Organik maddenin anaerobik olarak parçalanması sonucu oluşan gaz hacimce %55-70 CH₄, %25-30 CO₂ ve az miktarda azot, hidrojen sülfür, su buharı içermektedir. Teorik olarak, 1 g KOİ değerine sahip bir atığın anaerobik olarak parçalanması ile 0°C'de 760 mm Hg basıncında (STP), 0.35 L (22.4L/64 g) CH₄ gazı elde edilmektedir. Sıcaklık kompanse edildiğinde 1 atmosfer 35°C'de 1 g KOİ'nin parçalanması ile 0.395 L CH₄ oluşmaktadır (Speece 1996). 1 m³ metan gazı standart şartlarda 35800 Kj/m³ ısı değere sahiptir (Tchobanoglous ve Burton 1991; Hamoda 1993; Perendeci 2004).

Anaerobik parçalanma prosesinde, organik maddenin bir kısmı enerji bakımından zengin biyogaza dönüşmektedir. Genel anlamda, organik substratların çoğu, arıtma çamuru, belediye katı atıklarının organik kısmı ve endüstriyel atıkların bazı türleri (örneğin, yağlar, gres, gübre, tarımsal atıklar ve enerji bitkileri) anaerobik parçalamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Anaerobik parçalanma, çoğunluğu doğada biyokimyasal olarak gerçekleşen sayısız reaksiyonu içermektedir. Basitleştirilmiş reaksiyon şeması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Anaerobik parçalanma reaksiyonlarının şematik sıralaması

2.3. Anaerobik Parçalanma Prosesinin Basamakları

Anaerobik parçalanma prosesi temelde üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar hidroliz, asit oluşumu (asidojenesis) ve metan oluşumu (metanojenesis) aşamalarıdır. (Dumlu 2011)

2.3.1. Hidroliz

Karbonhidratlar, proteinler ve yağlar gibi kompleks organik bileşiklerin daha basit yapıli çözünür bileşikler olan şekerler, amino asitler ile uzun zincirli yağ asitleri ve gliserine dönüşümleri, fermentatif bakterilerin hücre dışı enzim salgılaması yoluyla gerçekleşmektedir. Bu basamak genel olarak hidroliz aşaması olarak tanımlanmaktadır. (Dumlu 2011).

Hidroliz basamağı, yağ veya büyük bir bölümü partiküler organik madde olan atıkların (örneğin atık çamur, hayvan atığı ve yemek atığı) arıtıldığı anaerobik parçalanma prosesleri için hız sınırlayıcı basamak olarak bilinmektedir. Bu tür atıkların arıtıldığı eski tip çürütücülerde metan üretim hızı, partiküler madde çözünme hızı ile orantılıdır (Khanal 2008, Dumlu 2011).

2.3.2. Asit oluşumu

Asit üretimi aşamasında hidroliz ürünleri esas olarak asetik asite dönüştürölmektedir. Ancak bu safhada iki farklı bakteri grubu rol aldığı için bu süreç literatürde iki aşamada ardışık gerçekleşen asidojenesis ve asetojenesis olarak isimlendirilmektedir. Asidojenesis, propiyonik ve bütirik asit gibi uçucu yağ asitlerinin

üretimini içermektedir. Oluşan UYA hidrojen üreten asetojenik bakteriler tarafından asetik asit, hidrojen ve karbondioksit çevrilmektedir. Asetik asit üretim basamağı asetojenesis olarak adlandırılmaktadır. Hidrojeni kullanan bakteri grubu (hidrojenotrofik metanojenler veya homoasetojenler) tarafından hidrojenin tüketilerek, hidrojenin kısmi basıncının 10^{-3} atm'in altına inmedikçe asetojenesis basamağının termodinamik açıdan uygun olmayacağı kabul edilmektedir. Ayrıca yüksek hidrojen kısmi basınçlarında propiyonat parçalanmasının kısmen inhibe olduğu belirtilmiştir (Khanal 2008, Dumlu 2011).

2.3.3. Metan oluşumu

Metan üretimi, anaerobik parçalanmada özellikle yüksek konsantrasyonlarda hidrolizi yavaş gerçekleşen maddeler yoksa, hız sınırlayıcı basamaktır ve metanojenesis olarak isimlendirilmektedir. Metan, asetik asitin dekarboksilasyonu ve/veya H_2 ve CO_2 'in indirgenmesi sonucunda üretilmektedir. Anaerobik parçalanmada metanın yaklaşık %30'u H_2 ve CO_2 'den, %70'i asetik asitin dekarboksilasyonundan üretilmektedir. H_2 ve CO_2 'den metan üreten arkeler, asetik asit kullanan arkelere oranla çok daha hızlı çoğalmaktadır. Anaerobik parçalanmada H_2 tüketen arkelerin faaliyeti nihai ürün olan metanın oluşması açısından önemlidir. Bu arkeler sayesinde H_2 konsantrasyonu sürekli düşük seviyelerde tutularak sistemdeki diğer mikroorganizmaların faaliyetlerinin devamı sağlanmaktadır (Öztürk 2007, Dumlu 2011).

2.4. Anaerobik Parçalanma Prosesini Etkileyen Çevresel Faktörler

Organik atıklardan oksijensiz ortamda biyogaz üretim sürecinde birçok faktör biyogaz verimini etkilemektedir. Bunlar; C/N/P oranı, kuru madde miktarı (KM), uçucu organik madde miktarı (UOM), hidrolik bekletme süresi (HBS), organik yükleme hızı (OYH), toksik maddeler, sıcaklık, pH, alkalinite gibi faktörlerdir (Grady vd 1999). Başarılı işletmeye alma aşaması ve uygun işletilme ile anaerobik sistemler dengeye gelmekte ve istikrarlı verimler elde edilmektedir. Bu dengenin kurulması öncelikle uygun aşının kullanılmasını gerekli kılmaktadır. Ayrıca, işletmeye alma süresince organik asit oluşumunun ve pH'nın sürekli izlenmesi gereklidir (Rittmann vd 2001, URL1).

2.4.1. Besinler ve iz elementler

Tüm organik maddeler, hayvan gübreleri, insan atıkları, vb. belli oranlarda karbon, azot, oksijen ve diğer elementleri içermektedirler. Organik maddelerde bulunan karbon, anaerobik bakterilerinin enerji ihtiyacı için gereklidir. Karbon'dan başka en önemli besin maddeleri azot ve fosfor'dur. Azot ve fosfor bakterilerin büyümesi ve çoğalması için gereklidir. Anaerobik proses ile yüksek yüklü atıksuların (0,8 kg KOİ/kg UKM.gün) arıtılabilmesi için minimum teorik KOİ:N:P oranının 350:7:1 ve düşük yüklü atık sular (<0,5 kg KOİ/kg UKM.gün) için bu oranın 1000:7:1 olması gerektiği bildirilmiştir (Henze ve Harremoes 1983, Dumlu 2011).

Anaerobik sistemde metanojenlerin aktivasyonu için sodyum (Na), potasyum (K), magnezyum (Mg), kalsiyum (Ca), demir (Fe), kükürt (S), nikel (Ni), kobalt (Co) ve molibden (Mo) en önemli iz elementlerdir. Bu maddeler eşik değerlerini aşmadıkları

sürece inhibisyon etkisi yaratmamakta ve metabolik etkinliği hızlandırmaktadır (Rittmann ve McCarty 2001, Dumlu 2011).

2.4.2. Hidrolik bekleme süresi

Hidrolik bekleme süresi (Hydraulic retention time, HRT), çürütücü içinde, organik maddelerin bakteriler tarafından çürütülmesi sonucu biyogaz üretilmesi için gerekli olan süre olarak tanımlanmaktadır. Reaktör içindeki bazı organik maddeler tam olarak biyokimyasal reaksiyona girdiğinde zamanla gaz üretimi azalmaya başlamaktadır. Seçilen hidrolik bekleme süresi içinde besi maddelerinin %70-80 oranında biyokimyasal reaksiyona girerek bertaraf olduğu kabul edilmektedir. Biyogaz tesislerinde işletme sıcaklığına ve seçilen proses konfigürasyonuna bağlı olarak HRT saatler ya da günler mertebesinde olabilmektedir (Öztürk 2005, URL1).

2.4.3. Çamur alıkonma süresi

Çamur alıkonma süresi, biyolojik dönüşümü gerçekleştiren mikroorganizmaların çürütücü içinde alıkonma süresi olarak tanımlanmaktadır (Sludge retention time, SRT). Reaktörün yüksek çamur alıkonma süresinde çalıştırılması stabil işletme, toksik ve şok organik yüklemelere karşı tolerans ve toksisite sonrası kısa sürede iyileşme sağlamaktadır (Tchobanoglous ve Burton 2003, Dumlu 2011).

2.4.4. Organik yükleme hızı

Organik yükleme hızı anaerobik reaktörlerin boyutlandırılmasında ve tasarımında önemli bir kriterdir. Organik yükleme hızı, birim reaktör hacmine (m^3) birim zamanda beslenen organik madde miktarı olarak tanımlanmaktadır (Khanal 2008). Biyogaz üretim tesislerinde bakteriler organik yükleme hızına karşı oldukça hassastırlar. Organik yükleme hızı yüksek olduğunda reaktörde asit birikmesi olmakta ve pH düşmektedir. pH'nın düşmesi, metanojenik bakterilerin faaliyetlerini olumsuz yönde etkilemekte ve sonuçta gaz üretim hızı düşmektedir (URL1).

UASB, EGSB, anaerobik filtre ve akışkan yatak gibi yüksek yüklü anaerobik reaktörler $10-40 \text{ kg KOI}/m^3 \cdot \text{gün}$ organik yükleme kapasitelerine sahiptir (Khanal 2008, Dumlu 2011).

2.4.5. Sıcaklık

Anaerobik sistemler; psikofilik sıcaklık aralığı $12-20^\circ\text{C}$, mezofilik sıcaklık aralığı $20-40^\circ\text{C}$ ve termofilik sıcaklık aralığı $40-65^\circ\text{C}$ olmak üzere üç farklı sıcaklık aralığında çalıştırılabilmektedir. Termofilik şartlarda gaz üretim hızı artmasına rağmen sistemi ısıtmak için gerekli olan ısıtma enerjisi yüksektir. Bu nedenle biyogaz tesislerinde $35-37^\circ\text{C}$ aralığındaki mezofilik koşullar genellikle tercih edilmektedir. Reaktörlerdeki sıcaklığın ani olarak değişmesi gerek asetojen, gerekse metan bakterilerinin faaliyetlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Anaerobik proseste metanojenlerin asetojenlere oranla sıcaklık hassasiyeti daha yüksektir (Speece 1996, Dumlu 2011).

2.4.6. pH ve alkalinite

Anaerobik parçalanma, pH 6,0–8,5 aralığında gerçekleşmektedir. Anaerobik parçalanmayı katalizleyen popülasyondaki her bir grubun optimum pH değeri birbirinden farklıdır. Asidojenlerin optimum pH'sı 5,5–6,5 iken, metanojenler için nötral pH optimum olmakla birlikte pH 7,8–8,2 aralığında yaşamlarını devam ettirebilmektedirler (Khanal 2008). Anaerobik reaktörde UYA birikimi sonucunda ortam pH'sı düşme eğilimi göstermektedir. Ortam pH'sının düşmesiyle metanojenler inhibe olmaktadır. Anaerobik reaktör içerisinde oluşan organik asitler ve karbondioksit pH'yı düşürürken, amonyak ve sülfid üretimi pH'yı yükseltmektedir (Türker 2008). pH 8,2'den büyük değerlere ulaştığında metanojenik aktivitenin iyonize olmamış amonyak tarafından engellendiği düşünülmektedir. Anaerobik reaktörün işletmeye alınması ve aşırı yüklenmesi durumunda pH 6,6'nın altına düşmektedir (Dumlu 2011).

Anaerobik parçalanma proseslerinde alkalinite 1.000–5.000 mgCaCO₃/L aralığında değişmektedir (Tchobanoglous ve Burton 2003). Anaerobik parçalanma prosesinde metabolik alkalinite olarak adlandırılan alkalinite kaynakları mevcuttur. Protein gibi azotlu organik bileşiklerin parçalanmasından açığa çıkan amonyum oranına bağlı olarak metabolik alkalinite oluşmaktadır. Ayrıca, anaerobik metabolizma sırasında sülfat ve sülfid indirgenmesinden de metabolik alkalinite oluşmaktadır. Bu nedenle anaerobik parçalanmada pH kontrolü için ihtiyaç duyulan alkalinite açısından azotlu organik bileşiklerin, sülfatlı bileşiklerin ve UYA'nın konsantrasyonu önemlidir (Speece 1996). Anaerobik parçalanma sistemlerinin stabilitesi UYA/ALK (Uçucu Yağ Asitleri/Alkalinite) oranı ile ayarlanabilmektedir. Reaktörün işletilmesi esnasında UYA/Alkalinite oranı 0,1 değerini aşmamalıdır. Ortam pH'sının düşmesi ve alkalinitenin azalması durumunda, sistem alkalinitesinin artırılması gereklidir. Yaygın olarak Ca(OH)₂, NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, NH₃ veya NH₄HCO₃ kullanılmaktadır. Ancak alkalinite ihtiyacının karşılanması için eklenen Ca(OH)₂, NaHCO₃ ve NaOH gibi kimyasallar reaktördeki sodyum (Na) ve kalsiyum (Ca) katyon dengesini bozmakta ve anaerobik arkeleri inhibe etmektedir (Rittmann ve McCarty 2001, Dumlu 2011).

2.4.7. H₂S kontrolü

Anaerobik proseste üretilen biyogazın %60-75 CH₄, %25-40 CO₂, az miktarda H₂S ve diğer gaz bileşenleridir. Bu bileşenlerden özellikle H₂S istenmeyen zararlı bir gazdır. Sülfatların indirgenmesi veya proteinlerin parçalanması sonucu ortaya çıkan H₂S hem toksik, hem de korozyon niteliktedir. Ayrıca, gazdaki H₂S istenmeyen kötü kokulara neden olmaktadır. Biyogazın yakılması durumunda H₂S'nin SO₂'ye oksitlenmesi ile koku problemi azalmaktadır. Ancak, bu durumda da hava kirleticisi parametre olan SO₂ oluşmaktadır. Bu nedenle, biyogaz tesislerinde H₂S ölçülmeli ve kontrol altında tutulmalıdır (URL1).

2.4.8. Toksisite

Anaerobik mikroorganizmalar, giriş atık akımında bulunan toksik maddeler ve proses süresince mikroorganizmaların ürettikleri metabolik yan ürünler tarafından inhibe olabilmektedir. Atık akımında bulunabilecek amonyak, ağır metaller, halojenli bileşikler ve siyanür ile anaerobik proseste oluşabilecek uçucu yağ asitleri, sülfid ve amonyak gibi yan ürünler inhibisyona neden olabilecek nitelikteki maddelerdir.

Bununla birlikte anaerobik mikroorganizmalar adaptasyonla toksik maddelerin belirli konsantrasyonlarını tolere edebilme yeteneğine sahiptirler (Khanal 2008, Türker 2008, Dumlu 2011).

Mineral iyonlar, ağır metaller ve deterjanlar anaerobik tesislerde, mikroorganizmaların büyümelerini engelleyerek toksik etki yapmaktadırlar. Az miktarda mineral iyonlar (sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum ve kükürt) bakterilerin büyümeleri geliştirirken ağır metaller ve amonyum bakteriler üzerinde toksik etki yapmaktadır. Benzer şekilde bakır, nikel, krom, çinko, kurşun gibi ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bakterilerin gelişmesinde olumlu etki, yüksek konsantrasyonlarda ise toksik etkisi yapmaktadırlar (Dumlu 2011).

2.5. Anaerobik Parçalanma Prosesinin Modelleme Esasları

2.5.1. Modellemenin esasları

Sistem modellemesi hem mühendislik alanında hem de mühendislik dışı uygulamalarda önemlidir. Sistem modellemesinde klasik yaklaşımlar, içerdiği her niceliği kesin ve doğru tanımlamanın üzerinde duran matematiksel araçlara güvenen yaklaşımlardır. Sistem basit ve iyi tanımlandığında, bu matematiksel araçların kullanımı (örneğin diferansiyel veya fark eşitlikleri, transfer fonksiyonları vb.) uygundur (Jang 1993).

Günümüzde, anaerobik teknolojiye son gelişmeler ve araştırmalara paralel olarak anaerobik parçalanmanın matematiksel modellenmesi konusunda yoğun çaba harcanmaktadır. Güvenilir dinamik modellenme yaklaşımları izleme, proses dinamiğindeki temel mekanizmaları daha iyi anlama ve tanımlama ile proses davranışını tahmin etme, kontrol algoritmaları ve dizayn için önemli bilgiler sunmaktadır (Bernard vd 2001).

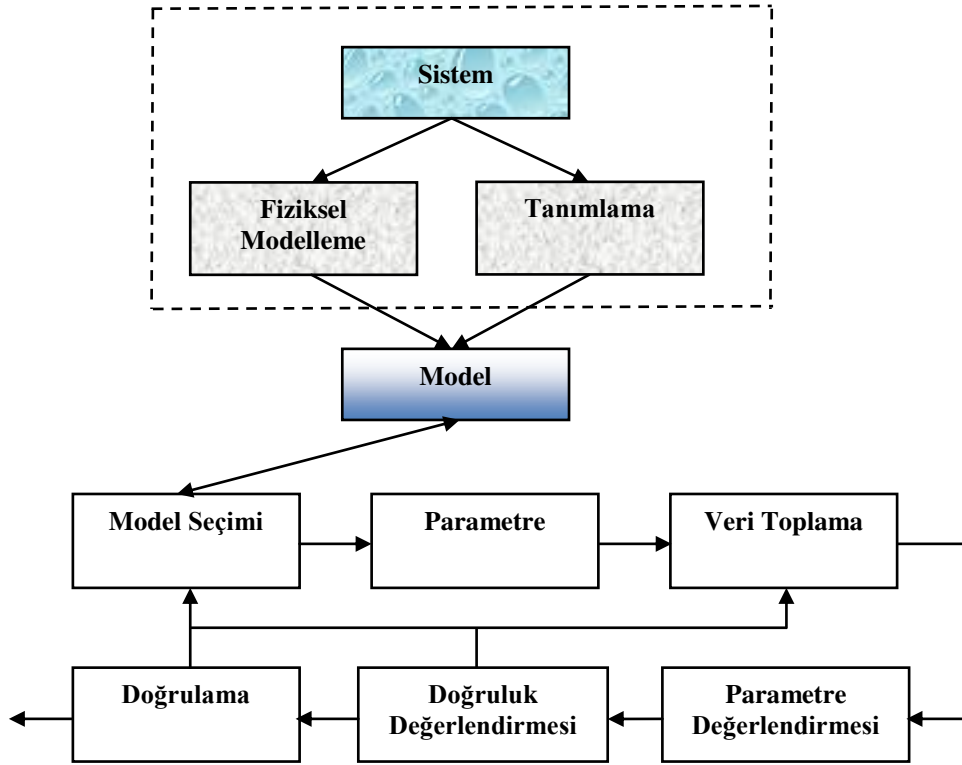
Genel anlamda, model öngörülerinin zamana bağlı olarak değerlendirildiği modeller, dinamik ve dinamik olmayan (statik) modeller olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Dinamik modeller zaman içerisinde sürekli olan öngörüler ya da en azından düzenli aralıklı sürelerle öngörüler üretirken, statik modeller zamana bağlı olmayan değişkenleri öngörmek için kullanılmaktadır. Anaerobik parçalanma prosesi önemli ölçüde karmaşık olduğu için çoğunlukla dinamik modellerle incelenmiştir.

2.5.2. Anaerobik parçalanma modellemesi: iskelet

Matematiksel model kullanımının genel iskeleti 6 adımdan oluşan bir prosedürdür ve Şekil 2.2'de verilmiştir (Donoso-Bravo 2011, Walter ve Pronzato 1997). İlk olarak model seçimi adımında doğruluk ve model karmaşıklığı arasında bir seçim yapılmalıdır. Aynı zamanda, bu aşamada veriye dayalı modelleme ve mekanistik modelleme arasında da seçim yapılmalıdır. Modelin tip ve özelliklerinin seçimi kısmi olarak sistemde mevcut olan ön bilgilere bağlıdır.

İkinci adım kalibrasyon için parametrelerin seçimidir. Temelde, bu seçim özel parametrelerin tanımlanabilirliğinin değerlendirilmesine bağlı olmalıdır. Tanımlanabilirlik, durum değişkenlerinin tamamen nesnel bir şekilde zamanla

bilinebileceğini kabul ederek ve gürültü ile veri/numune frekansı ölçümünü dikkate alan pratik tanımlanabilirlikle yapısal ya da kuramsal bileşenleri içermektedir. Tanımlanabilirliği analiz etmek için bir kaç yöntem mevcuttur (Walter ve Pronzato 1997). Parametrelerin tanımlanabilirliği test edilmemiş ise, buna en yakın ikinci en iyi seçenek parametrenin hassaslığını incelemektir. Bütün hassaslık hesaplanabilmesine rağmen (Englezos ve Kalogerakis 2001), kısmi hassaslık analizi daha yaygın kullanılmaktadır (Lee vd 2009, Tartakovsky vd 2002). Bazı durumlarda, eğer deney şartları yeterli bir biçimde önceden rapor edilmişler ile benzer ise ve/veya parametre çok az değişkenlik gösteriyorsa, parametre değerleri literatürden alınabilmektedir (Batstone vd 2002).



Şekil 2.2. Dinamik modelleme prosedürünün şematik gösterimi

Modelleme prosedüründeki üçüncü adım veri toplamadır (örneğin deneysel ölçümler). Anaerobik arıtımın özel bir sorunu, sistemde aktif olan özel mikrobiyal popülasyonların yer ve zamana göre ölçülmesinin zorluğudur. Biyokütle ile ilişkili belirsizlik sorununun çözümünde alternatif seçenekler olarak: (i) Sabit biyokütle bileşiminin kabul edilmesi (Tartakovsky vd 2002), (ii) Uçucu askıda katı madde içinde bulunan her bir mikrobiyal gruba belirli bir fraksiyon atanması (Bernard vd 2001), (iii) Başlangıç biyokütle konsantrasyonunun reaktör ön simülasyonları ile tahmin edilmesi veya parametre tahminine dahil edilmesi (Bernard vd 2001) ve (iv) Diğer değişkenlerin ölçümlerine dayanarak durum-tahmin edici kullanılmasıdır (López ve Borzacconi 2009).

Çeşitli değer fonksiyonları ya da objektif fonksiyonları en küçük kareler, en küçük sayı, ya da maksimum olasılık gibi parametre tahmininde kullanılmaktadır

(Donoso-Bravo vd 2011). Ayrıca, Gauss-Newton, en dik azalan algoritma, Levenberg-Marquardt ve genetik algoritmalar gibi farklı minimizasyon algoritmaları da uygulanmaktadır. Bir sonraki doğruluk tahmininde, belirsizlik belirlenmektedir. Bu, ölçümler arasındaki kovaryans matrisi ve önceden belirlenen hassaslık ile ifade edilmektedir. Tahmin edilen parametrelerin güven aralıkları da ayrıca geliştirilmektedir (Walter ve Pronzato 1997). Eğer tahmin edilen belirsizlik çok büyük ise ilave deneylerin yapılması gerekmektedir. Bununla birlikte, parametre tahmininde yüksek bilgi sağlanabilmesi için bu deneyler deneysel tasarım ile optimize edilmelidir.

Uygulamada, istenen substrat (örneğin çamur) ile yapılan yalnızca bir test yeterince güvenilir bir biçimde tüm parametreleri belirleyecek yeterli bilgiyi sağlamayacaktır. Bunun sebebi, parçalanma prosesinin toplam hızının genellikle yavaş proses tarafından belirlenmesidir. Genel olarak, dezentegrasyon-hidroliz prosesi yüksek miktarda partikül içeren substratlar için hız kısıtlayıcıdır, buna karşın metanojenesis adımı çözünmüş substratlar için en yavaş adım olarak düşünülmektedir. Bu tip durumlarda, kısıtlamasız kinetikler ile ilgili parametre tahmini için uygun bir deney tasarımı imkansızdır. Sonuç olarak, ara parçalanma bileşenlerinin eklendiği ilave bir test gerçekleştirmek, ya da önceden, benzer uygulamalarda belirlenmiş parametrelere güvenmek seçeneklerinden biri kullanılmaktadır.

En son olarak sonuç modeli, hem kalibrasyon hem de bağımsız olarak elde edilen verilerin doğrulanması için kullanılmalıdır. Deney sonuçlarının doğrulanması (validasyon) genellikle determinasyon katsayısının (R^2) belirlenmesi ile rapor edilmektedir (Donoso-Bravo vd 2011, Palatsi vd 2010). Ölçümlere ait eğilim ile ölçüm sonuçlarının karşılaştırıldığı görsel inceleme de yardımcı olabilmektedir. Sonuçlar tatmin edici değilse, verilerin kalitesi yeni deneylerin tasarlanması ya da alternatif model yapılarının uygulanması yolları ile arttırılmak zorundadır. Bir modelin iyi olarak tanımlanabilmesi elbetteki amacına yönelik tasarlanmasına bağlıdır.

Ljung (1987), model yapısının doğruluğu ile ilgili olarak modelin doğruluğunu tahmin edebilmek için bazı ipuçları ve araçlar vermiştir. Hatanın hesaplanması ile önemli bilgiler sağlanabilmektedir. Model doğruysa, örneğin gerçeğin güvenilir sunumu, model validasyonunda elde edilen hata rastgele değişkenlerden bağımsız olmalıdır. Bu, hatadan türetilen χ^2 dağılımına uyan Whiteness testi ile test edilebilmektedir. Alternatif olarak, hata kendi arasında ya da geçmiş girdilerle herhangi bir korelasyon göstermeyebilmektedir. İkinci durum doğru olduğunda, hatada girdiler görülebilir ya da ölçülen çıktının bir bölümü model tarafından tespit edilemiyor anlamına gelmektedir. Girdiler ve hatalar arasındaki korelasyon, hata ve girdilerin korelasyonundan farklı ise değerlendirme kriteri kontrol edilmelidir.

2.6. Anaerobik Parçalanma Modellerinin Gelişimi

İlk anaerobik parçalanma modellerinin tarihi, Andrews ve Pearson (1965) tarafından önerilen model ile altmışlı yılların ortalarına kadar gitmektedir. Parçalanmış substratın asidojenesis ve asetoklastik metanojenesis ile metana dönüştürüldüğü çözünmüş organik maddelerden oluştuğu kabul edilmiştir. Asetoklastik metanojenesis çözünmüş substratlar için hız sınırlayıcı olduğundan sadece metanojenesis adımı uygulanarak biyogaz üretiminin tahmin edildiği birçok model geliştirilmiştir (Andrews

1969, Andrews ve Graef 1971). Denac vd (1988) propiyonatu asetata dönüştürmek için asetojenesis'i ekleyerek bu modelleri genişletmişlerdir. Bu adımların kinetikleri alışılmış bir biçimde yalnızca bir tane büyümeyi sınırlandıran tek substratı dikkate alan Monod tip kinetikler (Eşitlik 2.1) olarak ifade edilmişlerdir;

$$\mu = \mu_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_s} \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1'de μ : spesifik büyüme katsayısını (gün^{-1}), $\mu_{\max}$ maksimum spesifik büyüme katsayısını (gün^{-1}), $[S]$: substrat konsantrasyonu (g/L), ve K_s substrat yarı doygunluk sabitini (g/L) ifade etmektedir. Buna karşın, asetoklastik metanojenesis adımı yüksek miktarda asetat konsantrasyonunda inhibisyon sergilemektedir (Andrews 1969). Buna bağlı olarak, “Haldane” kinetiklerini temel alan (Eşitlik 2.2) ile bir kinetik denklem önerilmiştir (Eşitlik 2.3).

$$\mu = \frac{\mu_{\max}}{1 + \frac{K_s}{[S]} + \frac{[S]}{K_i}} \quad (2.2)$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max}}{1 + \frac{K_s}{[S]} + \frac{[VFA]}{K_i}} \quad (2.3)$$

“Andrew kinetikleri” olarak da adlandırılan Eşitlik 2.3'de $[VFA]$: toplam uçucu yağ asiti konsantrasyonunu ve K_i : inhibisyon sabitini ifade etmektedir (Lyberatos ve Skiadas 1999).

Anaerobik arıtım ile ilgili bilgilerin artmasıyla, anaerobik parçalanma sisteminin aşırı yüklenmesi ve sülfid, amonyak ya da ağır metaller gibi zehirli içeriklerin oluşumu gibi çeşitli faktörlerin parçalanmanın verimliliğini etkileyebileceği anlaşılmıştır (Duarte ve Anderson 1982). Sonuç olarak, bu inhibisyon etkileri son dönem modellerine daha fazla dahil edilmiştir. Bu etkilerin pH'a bağlı olması sebebi ile H^+ konsantrasyonu, modele dahil edilen bileşenlerin yük dengesinden hesaplanmaktadır. En geniş ifadeyle, bu durum Eşitlik 2.4'de sunulmuştur. Eşitlik 2.4'de $[An^-]$ ve $[Cat^+]$ sırasıyla anyon ve katyon konsantrasyonlarını ifade etmektedir.

$$[H^+] = [HCO_3^-] + \sum [VFA^-] + [LCFA^-] + [OH^-] + [An^-] - [Cat^+] - [NH_4^+] \quad (2.4)$$

Gerçek pH hesaplaması ve biyogaz üretim hızı elde etmek için aynı zamanda CO_2 'nin suda çözünürlüğünün ve gaz fazına kütle transferinin de dikkate alınması gerekmektedir (Eşitlik 2.5).

$$r_{CO_2} = k_L a \left(\frac{P_{CO_2}}{H_{CO_2}} - [CO_2] \right) \quad (2.5)$$

Burada r_{CO_2} : sıvı-gaz kütle transferini ($g.L^{-1}.gün^{-1}$), $k_L a$: kütle transfer katsayısını ($gün^{-1}$), P_{CO_2} CO_2 'in gaz aşamasındaki kısmi basıncını (Pa), H_{CO_2} : Henry sabitini ($Pa \text{ mol}^{-1}$) ve $[CO_2]$: sıvı fazdaki CO_2 konsantrasyonunu ($g L^{-1}$) ifade etmektedir. Bu denklem örneğin H_2 ve CH_4 gibi diğer gazlar için de kullanılabilir, fakat bu gazların düşük çözünürlükleri yüzünden çok yaygın değildir.

Bazı modeller spesifik olarak glukoz parçalanmasını incelemiştir (Mosey 1983, Kalyuzhnyi 1997). Pratik uygulamalar için çok yararlı olmamalarına rağmen, araştırma bakış açısından ilgi çekmektedirler. Mosey (1983), hidrojenle, $NADH/NAD^+$ konsantrasyonunu ifade ederek metabolizma regülasyonunu incelemiştir. Kalyuzhnyi (1997) ise parçalanma yol izini ve etanol üretimini ifade etmiştir.

Bununla birlikte, sentetik olmayan substratların çoğunun partiküler yapıda olması nedeniyle çözülmüş organiklerin parçalanması çok realistik bir durum değildir. Bu nedenle asidojenik ve metanojenik fazlar, organik maddelerin çözüldüğü hidroliz fazından sonra gelmektedir. Hidroliz anaerobik parçalanma uygulamalarında hız sınırlayan adımdır (özellikle önemli miktarda partiküler madde bulunduğunda) (Eastman ve Ferguson 1981, Appels vd 2008, Vavilin vd 2008).

Literatürde, hidroliz fazı için yüzey temelli ve Contois kinetikleri gibi çok sayıda kinetik ifade rapor edilmiştir (Vavilin vd 2008, Sanders vd 2000, Pin vd 2006, Aldin vd 2011). Bununla birlikte, birçok model hidroliz aşamasının birinci derece reaksiyon olduğunu kabul etmektedir. Bu tür birinci derece hidroliz kinetiklerinin çoğunluğunun sadece görünür birinci derece olduğunu ve kinetik sabitlerin mikroorganizma tipi ve partikül boyutu dağılımı değişimi gibi bir çok faktöre bağlı olarak değiştiğini belirtmek gereklidir (Batstone vd 2002, Sanders vd 2000, Pavlostathis ve Girollo-Gomez 1991).

Sanders vd (2000), partiküllerin bakteriler tarafından sarıldığı (biyofilm oluşumu) ve hidrolitik ekzo enzimleri salgıladığını tanımlayan yüzey tabanlı kinetik eşitlik önermiştir. Birim alandaki hidroliz sabiti enzim konsantrasyonu değişkenini dikkate almak için sabit kalmıştır. Bu, aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmiştir.

$$\mu = k_{SBK} A \quad (2.6)$$

Burada, k_{SBK} yüzey temelli hidroliz sabiti ($g.m^{-2}.gün^{-1}$) ve A (m^2) hidroliz için yüzey alanıdır.

Yüzey temelli kinetikleri kullanan bir model Hobson (1985) tarafından geliştirilmiştir. Bu tür kinetiklerde Vavilin vd (1996) tarafından açıkladığı şekilde partikül şekline bağlı olarak yapılmıştır.

Vavilin vd'e (2008) göre hidroliz iki aşamalı bir süreçtir. İlk aşamada, partikül maddeler bakteriler tarafından kolonize edilmekte ve daha sonra hidrolitik enzimler salgılanmaktadır. Partikül madde yüzeyi bakterilerle kaplandığında, partikül madde her bir zaman biriminde sabit derinlikte ayrışmaktadır. Bu tür hareket, eşitlikte görülen Contois-kinetikleri kullanılarak etkili bir biçimde modellenenbilmektedir.

$$\mu = \mu_{\max} X \frac{[S]}{K_s[X] + [S]} \quad (2.7)$$

Düşük [S]/[X] oranında, bu eşitlik substrat için birinci derece denkleme eşittir ve yüksek S/[X] oranında, bu eşitlik biyokütle için birinci derece denkleme eşittir.

Mosey (1983) ve Hobson (1985) uygulamaları temel alındığında, normal durumda CH₄ üretiminin yaklaşık %30 denk gelen hidrogenotrophik metanojenesis bileşenleri modele eklenmelidir. H₂'nin değişken olarak dahil edilmesi modelde güçlü sistem dengesi ortaya çıkarmaktadır. Diğer yandan, hidrogenotrophik metanojenesis yüksek H₂ konsantrasyonlarını tercih ederken, düşük H₂ konsantrasyonlarında H⁺'yi H₂'ye indirgeyen asetojenesis termodinamik olarak tercih edilmektedir. Özellikle termodinamik bir konu olan bu olay genellikle yarışmalı olmayan H₂ inhibisyon terimlerinin kinetiklere dahil edilmesiyle dikkate alınmaktadır (Kalyuzhnyi 1997, Costello vd 1991, Batstone vd 2000). Atıksu, artıma çamuru, hayvan gübreleri ve katı atıklar gibi daha spesifik substratların anaerobik parçalanması için geliştirilmiş modeller bulunmaktadır.

Anaerobik atıksu arıtma proseslerinin modellenmesi çözünen organiklerin ve partiküllerin parçalanmasını tanımlayan modellerin gelişimini yakından takip etmiştir. Bununla birlikte, su kirliliği etmenlerinin geniş çaptaki değişkenliğini hesaba katmak için anaerobik reaktöre beslenen substrat içeriklerini (karbonhidratlar, proteinler ve yağlar) birbirinden ayırma gerekliliği ortaya çıkmıştır. Önceki modellerde bunlar bir araya getirilip basit bir dille KOİ olarak ifade edilmiştir. Her bir partikül tipi, sonradan kendi özel kinetikleri ve stokiometrilere ile tanımlanmıştır (Costello vd 1991, Batstone vd 2000a, Batstone vd 2000b). Besleme sıvı olarak değerlendirilse bile, askıda katı partiküller hidroliz kinetikleri yardımıyla dahil edilmiştir. Kolay parçalanabilen substratlar (monosakaritce zengin atıksular) için laktik asit oluşabilmektedir ve bu nedenle bazı modellere dahil edilmiştir (Costella vd. 1991a, Costello vd 1991b). Atıksuyun anaerobik olarak parçalanmasını spesifik olarak modelleyen çalışmalar Batstone (2006) tarafından derlenmiştir.

Arıtma çamuru, karmaşık ve çoğu partikül formda farklı bileşenleri içeren heterojen bir matrikstir. Tipik olarak, çamur partiküler atık olarak değerlendirilmektedir ve bu durumda parçalanma sürecinde bir hidroliz adımı gereklidir. Bununla birlikte bu tamamen doğru değildir. Partiküler maddelerin hidrolizinden önce, liziz olarak isimlendirilen hücrelerin ölmesi ve hücre içeriğinin dışarı akması prosesi göz ardı edilmemelidir. Bu durum, Pavlostathis ve Gosset (1991) tarafından, hidroliz öncesinde bir hücre ölümü/liziz adımı dahil edilerek tam anlamıyla tanımlanmıştır.

Çamurun parçalanma prosesi esnasında, hidroliz/hücre ölümü ve liziz, metan üretimi için hız-kısıtlayıcı adımlardır. Bu durum Eastman ve Ferguson (1981) tarafından önerilen modelde dikkate alınmıştır. Modelin sonraki çeşitlemelerine asidojenesis, asetojenesis, (asetolastik ve hidrojenotropik) metanojenesis ve farklı türdeki partikül maddelerin (karbonhidratlar, yağlar, proteinler ve hareketsiz substratlar) ayrıştırılması gibi ilave adımlar dâhil edilmiştir. Eğer reaktöre beslenen organik yükleme oranı yüksekse, amonyak ve amonyum konsantrasyonu da önemli derecede artabilmektedir. Bu nedenle, Siegrist vd (2002) asetojenesis ve asetoklastik metanojenesisin amonyak inhibisyonunu anahtar parametreler olarak önerdiği modele dahil edilmiştir (Siegrist vd 2002). Nükleik asiti değişken olarak modele dahil eden Shimizu vd çalışması da ender bir yaklaşımdır (Shimizu vd 1993). Arıtma çamurunun anaerobik parçalanması konusundaki çalışmalar da Tomei vd (2009) tarafından derlenmiştir.

Hayvan atıkları ve gübresinin anaerobik parçalanma prosesi sürecinde amonyağa ve yüksek konsantrasyonda organik asitlere (UYA) dönüşen ve her ikisi de anaerobik parçalanmada önemli inhibisyon etkisi yaratan NH_3 , NH_4^+ , NO_2 , NO_3 gibi inorganik azotun yüksek konsantrasyonları için karakterize edilmiştir (Hill ve Barth 1977). Angelidaki vd (1993, 1996) bu iki tip inhibitörün etkisini araştırmış ve bu substratın modellenmesi için gerekli olan pH hesaplamalarında hayvan gübresinin tamponlama kapasitesini vurgulamıştır.

Organik katı atığın anaerobik parçalanması diğer substrat modelleri ile karşılaştırıldığında özel durum olarak muamele görmelidir. Bu fark, her yönde gerçekleşen hidroliz, asidojenesis ve metanojenesis adımlarının bu tip atıklarda yeterince sıvı ortamın olmamasından kaynaklanmaktadır (Vavilin ve Angelidaki 2005). Kalyuzhnyi vd (2000), bu parçalanma tipini yüksek aktiviteye sahip nüve partiküller ile düşük metanojenik aktiviteye sahip atık partikülleri arasında bir karışım olarak tanımlamıştır. Biyokütle büyümesi, termodinamik olarak mümkün olmayan reaksiyonların oluşmamasını garanti altına almak için Michelis – Menten kinetik denkliklerini az bir oranda değiştirilmesi gerekli olan denklem temelli kinetikler kullanılarak modellenmiştir. Bununla birlikte, bütünüyle deterministik modelleme yaklaşımı, dağıtılmış parametre modellerine ve kısmi diferansiyel denklemlerin değerlendirilmesine gereksinim duymaktadır (Vavilin ve Angelidaki 2005, Vavilin vd 2004). Spesifik substrat türleri için geçmiş tecrübeler temel alınarak, genel olarak uygulanabilir modeller geliştirilmiştir (Batstone vd 2002, Angelidaki 1999). Bunlar, çok sıklıkla ortaya çıkan etkilerin (NH_3 inhibisyonu, pH ayarlama, uzun zincirli yağ asitlerinin inhibisyonu, H_2 inhibisyonu/regülasyonu) birleştirilmesidir ve neredeyse bütün modelleme problemlerinde başlangıç noktası gibi hareket etmektedirler. Bu modeller, uygulamada substrat (yağlar, karbonhidratlar, proteinler, propiyonik ve valerik asit gibi spesifik organik asitler) spesifiktirler. Anaerobik parçalanmanın modellenmesi için literatürde yaygın olarak kullanılmış modeller Çizelge 2.2.'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Mekanistik modeller

Kaynak	Bileşen	Hidroliz	Asidojenesis	Asetojenesis	Metanojenesis	CD	pH	L-G	NH ₃	Spesifik Karakteristikler	Uygulama
AsetMet. Hyd Met.											
Andrews ve Pearson (1965)	C2	-	M	88	M	X	-	-	-	Yatışkın durumda verim ve kinetikler tahmin edildi.	Çöz. organik
Andrews (1969)	C2	-	-	-	H _{VA}	-	-	-	-	Metanojenesis hız kısıtlayıcı	Çöz. organik
Andrews ve Graef (1971)	C2	-	-	-	H _{VA}	X	X	X	-	Metanojenesis hız kısıtlayıcı	Çöz. organik
Graef ve Andrews (1974)	C2	-	-	-	H _{VA}	X	X	X	-	Metanojenesis hız kısıtlayıcı	Çöz. organik
Hill ve Barth (1977)	-	H _{VA}	H _{VA}	-	H _{VA} (NH ₃)	X	X	-	-	-	Hayvansal atık ve gübre
Eastman ve Ferguson (1981)	-	1. derece	-	-	M	X	-	-	-	Hidroliz hız kısıtlayıcı Fermentasyon ürünlerinde farklılık yok asitlerden, CH ₄ , CO ₂ ve proteinlerden kaynaklı son ürün toplam KOİ'dir.	Partiküler
Kleinstreuer ve Poweigha (1982)	C2	-	-	H _{VA}	H _{VA}	X	-	-	-	-	Çöz. organik
Hill (1982) Hill vd (1983)	C2-C4	-	H _{VA}	H _{VA}	H _{VA}	X	-	-	-	-	Hayvansal atık ve gübre
Mosey (1983)	C2-C4	-	M	M(H ₂)	M (NH ₃ , pH)	X	-	-	X	Asitojenesis NADH dengesi üzerine kurulu olan Embden-Meyerhof yolizini takip etmektedir.	Glikoz
Moletta vd (1986)	C2	-	Büyüme : H _{VA} Tüketim: M	-	Büyüme : H _{VA} Tüketim: M	X	-	-	-	Tüketim ve ilişkili biyokütle gelişimi için farklı ifadeler.	Çöz. organik
Denac vd (1988)	C2-C4	-	M	M	M	X	-	X	-	Biyofilm difüzyon modeli, homojen bir model ile benzer sonuçlar.	Çöz. organik
Bastin ve Dochain (1990)	-	Tanımlanmamış M, H yada C	-	-	-	X	-	-	-	Bileşenler KOİ olarak ifade edilen biraraya gelen değişkenlerdir.	Partiküler
Costello vd (1991)	C2-C4 Laktik Karbonhidrat Protein Lipit	4/3. derece (Enzim kons.)	M (pH, H ₂ , AC)	M (pH, H ₂ , AC)	M(pH)	X	X	X	-	Asit üretimi stokiyometrisi hidrojen tarafından düzenlenmekte ve inhibe edilmektedir. İlişkili substratları kullanan bakteriyel grupların ürettiği çözünmüş enzimlerle gerçekleşen hidroliz	Atıksu

Çizelge 2.2. (Devam) Mekanistik modeller

Kaynak	Bileşen	Hidroliz	Asidojenesis	Asetojenesis	Metanojenesis	CD	pH	L-G	NH ₃	Spesifik Karakteristikler	Uygulama	
AsetMet. Hyd Met												
Shimizu (1993)	C2-C4 Karbonhidrat Nükleik Asit Lipit	1. derece	1. derece	1. derece	1. derece	X	-	-	-	Farklı UYA için farklı parçalanma kinetikleri Nükleik asit parçalanması	Çamur	
Kalyunhnyi ve Davlyatshina (1997) Kalyuzhnyi (1997)	C2-C4	-	M (pH, H ₂)	M (pH, H ₂) Etanol Asetojenesis M (pH, H ₂)	M (pH, H ₂)	X	-	-	-	Etanol üretimi ve parçalanma yolizi	Glukoz	
Bryers (1985)	C2-C3 FA	1. derece	M	M	M	M	X	X	X	-	Partiküler substrat bir arada tutuldu.	Partiküler
Kalyunhnyi (2000)	C2-C5	1.(pH)	EBK (pH)	EBK (pH)	EBK (pH) EBK (pH)	X	X	X	X	Substrat ve nüve partikülleri arasında kütle transferi	Katı atık	
Batstone (2000a; 2000b)	C2-C5 Laktik asit Karbonhidrat Protein Lipit	4/3. derece (Yarışmalı olmayan enzim düzenlemesi)	M (pH, H ₂)	M (pH)	M (pH)	M (pH)	X	X	X	X	İlişkili substratları kullanan bakteriyel grupların ürettiği çözünmüş enzimlerle gerçekleşen hidroliz Asit üretimi stokiyo metrisi hidrojen tarafından düzenlenmekte ve inhibe edilmektedir.	Atıksu
Pavlostathis ve Goset (1986)	C2	1. derece	M	-	M	X	X	-	-	Canlı hücrelerin ölümü/liziz (1. Derece) hidrolize ihtiyaç duyan ara partiküler maddelere dönüşüm.	Çamur	
Siegrist (1993)	C2-C4 Karbonhidrat Protein Lipit	M (pH)	M (pH, H ₂ , AC)	M	M (pH)	X	X	X	-	CO ₂ /HCO ₃ transferi 1. derece proses.	Çamur	
Siegrist (2002)	C2-C3 Karbonhidrat Protein Lipit	1. derece	M (pH)	M (pH, H ₂ , NH ₃ , AC) M (pH, H ₂ , AC)	M (pH, NH ₃) M (pH)	X	X	X	X	Ölüm hızlarında farklılık CO ₂ /HCO ₃ , NH ₃ /NH ₄ ⁺ ve UYA asidifikasyon: 1. derece	Çamur	
Sötemann vd (2005)	-	1. derece 1. derece Asidogenesis biyokütle M veya C	-	-	-	-	-	-	-	Hidroliz hız sınırlayan adım Yatışkın durumda biyogaz üretimi ve asidojenesis biyokütle Asidojenesis ve hidroliz kinetikleri kabul edilmiştir.	Çamur	

Çizelge 2.2. (Devam) Mekanistik modeller

Kaynak	Bileşen	Hidroliz	Asidojenesis	Asetojenesis	Metanojenesis	CD	pH	L-G	NH ₃	Spesifik Karakteristikler	Uygulama
					AsetMet. Hyd Met						
Hobson (1985)	C2	SBK	M	-	M (NH ₃) M (NH ₃)	-	-	-	X	Substrat boyutu ve malzeme yüzey alanı ile karakterize edilmiştir. Amonyum ve yüksek katı madde konsantrasyonunun inhibisyon etkisi dikkate alınmıştır.	Hayvan atıkları, Gübre ve fiber atıkları
Angelidaki (1993) Angelidaki (1996)	C2-C4 Karbonhidrat Lipit	1. derece (UYA)	M	M (AC, pH)	M (NH ₃ , pH)	X	X	X	X	Asetojenler ve metanojenler üzerinde pH-UYA- NH ₃ etkileşimi kontrol edilmiştir.	Hayvan atıkları ve Gübre
Vavilin (1994) METAN	C2-C3	Sınırlandırılmış 1. Derece veya M		M (NH ₃ , pH, PA)	M (NH ₃ , pH, H ₂ S, PA)	X		X	X	C2 ve C3 tüketimiyle SO ₄ ⁻² 'nin H ₂ S'e indirgenmesi Fosfor (PO ₄ ⁻³) Parçalanmayan katılar Mineraller (Ca ⁺² , Na ⁺)	Çeşitli atıklar
Kiely vd (1997)	-		HVa	-	H (NH ₃)	X	X	X	X	-	Hayvan atıkları ve Gübre
Angelidaki (1999)	C2-C5 Karbonhidrat Protein Lipit UYA	1. derece (UOA)	M (NH ₃ , pH, UYA, PA) M (NH ₃ , pH, UYA)	M (NH ₃ , pH, AC) H(NH ₃ , pH)	H (NH ₃ , UZYA)	X	X	X	X	Monod tipi NH ₃ -N gliserol bağlı co substrat Lipolitik bakteri parçalanması	Çeşitli atıklar
Bernard vd (2001)	-	M		-	H	X	X	X	X	Değişkenler KOİ cinsinden ifade edilmiştir.	Atıksu
Batstone vd (ADM1) (2002)	C2-C5 UYA Karbonhidrat Protein Lipit	1. derece	M (pH, Sınırlı azot)	M (pH, Sınırlı azot, H ₂) M (pH, Sınırlı azot, H ₂)	M (pH, Sınırlı azot) M (pH, Sınırlı azot, NH ₃)	X	X	X	X	Hidrolizden önce parçalanma adımı	Çeşitli atıklar

2.7. Arıtma Çamuru Anaerobik Parçalanma Modelleri

2.7.1. Basit substrat karakterizasyon modelleri

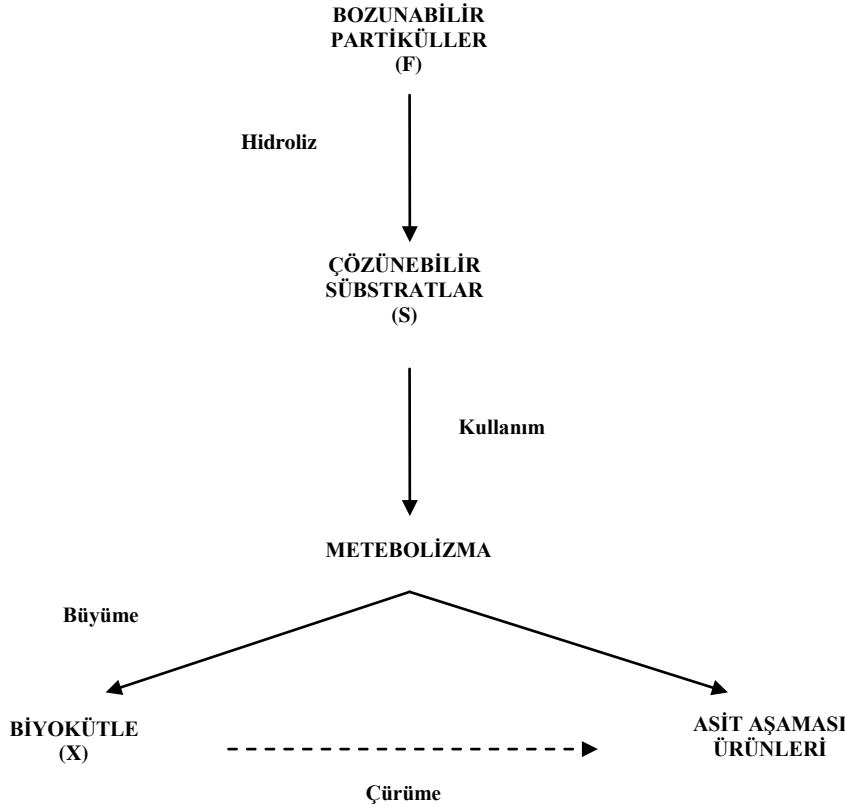
2.7.1.1. Hidrolizin sınırlayıcı adım olduğu modeller

İlk grup basitleştirilmiş substrat karakterizasyonu yaklaşımını kabul eden modelleri içermektedir. Çamur matrisi farklı bileşenlere ayrıştırılmaksızın bir bütün olarak kabul edilmektedir. İlâveten, sınırlandırıcı veya kontrol eden adım (örneğin düşük hızda seri haldeki prosesler) fonksiyonu olarak proses kinetiklerinin tanımı, bu modellerin diğeri bir genel özelliğidir. Kritik koşulların oluşması durumunda en yavaş aşama proses başarısızlığının sebebi olabilmektedir.

Anaerobik çamur parçalanmasına yönelik ilk çalışmalar (Gossett ve Belser 1982, Pavlostathis 1985) biyolojik çamurun parçalanmasında metanojenesisin her zaman hız sınırlayıcı adım olmadığını (anaerobik parçalanma süreci modellerinde genellikle dikkate alındığı için) göstermiştir. Açıkçası, arıtma çamuru kompleks matrisinin anaerobik parçalanması ilk olarak çamurun canlı fraksiyonunun hücre ölümü/ liziz ve/veya hidroliz gibi temel mekanizmalar ile anaerobik mikroorganizmalar için uygun substrata dönüştürülmesine gereksinim duymaktadır. İlk model yaklaşımlarında hidroliz adımının düşük hızla gerçekleştiği ve bu nedenle hız sınırlayıcı adım olduğu belirlenmiştir. İlâveten, asidojenesis kinetiklerinin büyüklük olarak metanojenlerin kinetiklerinden bir derece daha fazla olması nedeniyle, asidojenik bakteriler için substrat sağlayan kompleks organiklerin çözünen substratlara hidrolizi, metanojenler için uygun substratın mevcudiyetini de belirlemektedir.

2.7.1.2. Eastman ve Ferguson modeli

Eastman ve Ferguson modeli (Eastman ve Ferguson 1981) Şekil 2.3’de gösterilen metabolik yol izini izlemektedir. Referans noktası, birincil arıtma çamurunun arıtıldığı tam karışimli tank reaktördür (CSTR). Asidojenik aşama hem hidroliz hem de fermentasyon aşamalarını içermektedir. İlk aşamada biyolojik olarak ayrışabilir katılar küçük çözünebilir moleküllere hidrolize olmaktadır. İkinci aşamada ise bu çözünebilir ara maddeler asit oluşturan bakteriler tarafından fermentasyon ürünlerine dönüştürülmektedir.



Şekil 2.3. Eastman ve Ferguson (1981) modelinin şematik sunumu

Bu modelde yapılan ana kabuller:

- Hücre ölümü fermentasyon ürünleri havuzuna katkı sağlamaktadır. Oksijen, nitrat ve sülfat konsantrasyonları ihmal edilmiştir ve,
- Elektron alıcıları yalnızca organiklerden ve karbondioksitten oluşmaktadır.

Modellerdeki tüm bileşenler kütle dengliği hesaplamalarını kolay hale getirmek için kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) cinsinden ifade edilmişlerdir.

Sabit pH ve sıcaklık koşullarında hidroliz kinetikleri bozunabilir partiküler maddenin (F) biyolojik olarak parçalanabilir KOİ ile ilişkili olarak birinci derece denklem ile ifade edileceğini kabul etmiştir. Hidroliz kinetikleri için önerilen denklem, anaerobik reaktörde oluşan toplam karmaşık biyolojik işlemlerden kaynaklanan toplam etkiler, modele uygulanabilir en basit deneye dayalı denklemdir. Bu sebepten, heterojen substratlarla (örneğin arıtma çamuru) işletilen anaerobik sistemlerin tanımlamasında sıklıkla kullanılmaktadır.

Askıda katı madde referans alınarak, F yaşamayan ya da cansız parçacıkları temsil ederken, biyokütle (X) hidroliz işleminde üretilen substratların (çözünabilir KOİ) üzerinde büyüyen mikroorganizmaları temsil etmektedir. Biyokütle büyüme kinetikleri Monod denklemi ile ifade edilirken, içsel solunum aşaması aktif biyokütle konsantrasyonu ile ilişkili olarak birinci derece denklem ile modellenmektedir. Biyokütleyle ek olarak proses, hem çözünabilir hem de gaz bileşenlerini içeren

fermentasyon ürünlerini de (P) içermektedir. Çizelge 2.3’de hız denklem matrisleri ve Çizelge 2.4’te sembol listesi ve ilgili birimler verilmiştir.

Çizelge 2.3. Eastman ve Ferguson modeli (1981) için hız denklemleri matrisi

Bileşen	i→					
Proses	j ↓	F	S	P	X	Hız, ρ_j gKOİ.L ⁻¹ .sa ⁻¹
Partiküler KOİ hidrolizi		-1	1			$k_h.F$
Substrat tüketimi			-1	1-Y	Y	$\frac{1}{Y} \frac{\hat{\mu}.S.X}{K_s.S}$
Hücre parçalanması				1	-1	$k_d.X$

Çizelge 2.4. Eastman ve Ferguson modelinde (1981) kullanılan semboller, birimler ve değerleri

Sembol	Tanım	Değer*	Birim
k_h	Hidroliz sabiti	3	h ⁻¹
$\hat{\mu}$	Maksimum spesifik büyüme hızı	-	h ⁻¹
K_s	Doygunluk sabiti	-	g KOİ.L ⁻¹
Y	Büyüme verim katsayısı	0,48	g KOİ.gKOİ ⁻¹
k_d	Hücre parçalanma katsayısı	0,018	h ⁻¹
F	Giriş partikül biyoparçalanabilir substrat	-	g KOİ.L ⁻¹
S	Çıkış çözünmüş biyoparçalanabilir substrat	-	g KOİ.L ⁻¹
X	Çıkış aktif biyokütle konsantrasyonu	-	g KOİ.L ⁻¹

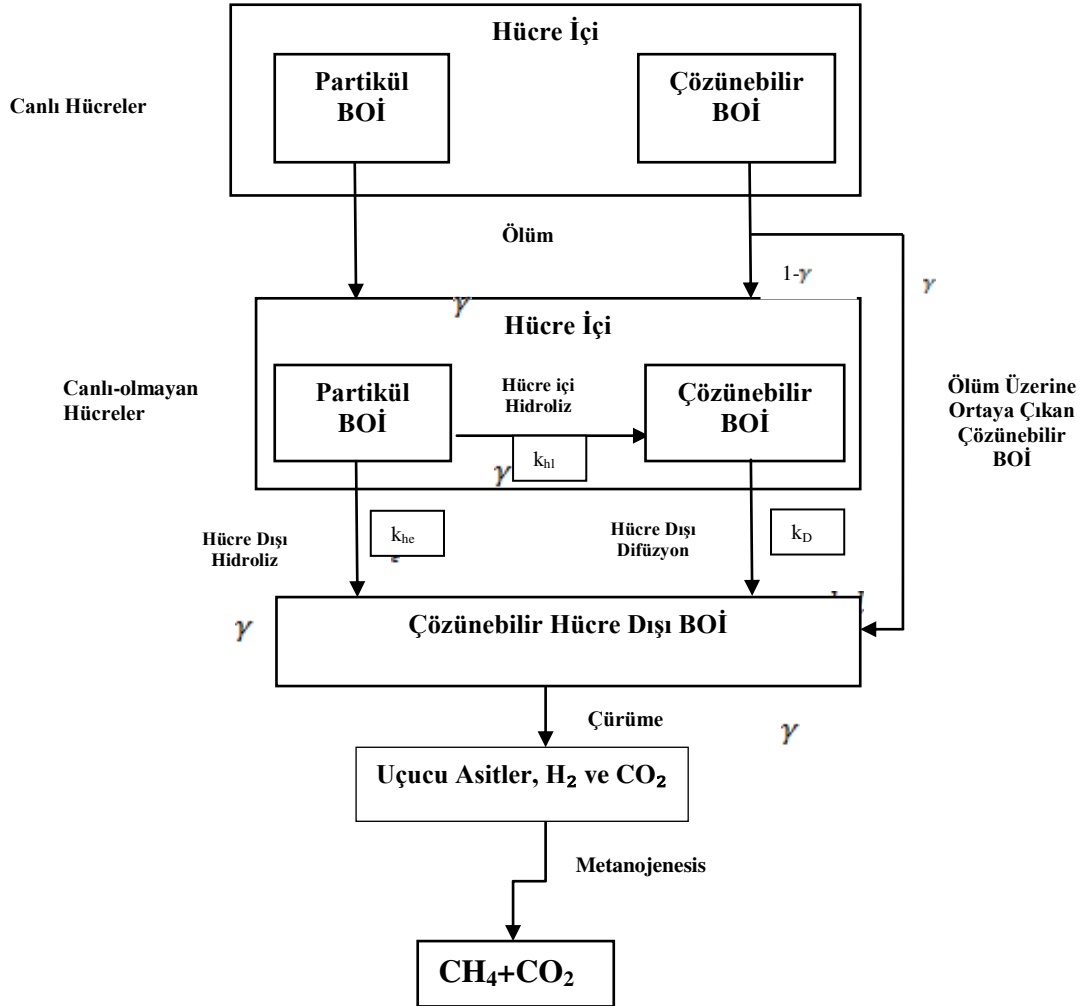
*Substrat: Birincil çamur, T=35° C; pH=5,15; CSTR

Diğer modeller hidrolizin sınırlayıcı adım olduğu hipotezinin geçerliliğini doğrulamışlardır (Gosset ve Belser 1982, Pavlostathis 1985). Lignoselülozik materyaller ile çalışan sürekli olmayan reaktörler (kesikli ya da yarı-sürekli), CSTR ile karşılaştırıldığında daha fazla verimin elde edildiğini gösteren uygulanabilirlik açısından ilginç bir sonuç Tong vd (1990) tarafından rapor edilmiştir. Bu bulgu, biyolojik olarak dirençli bileşenlerin parçalanması için alternatif ve daha etkili metabolik yol izlerini geliştirebilen mikroorganizmalardan fayda sağlayabilecek seçmeli etkiye sebep olan dinamik sistemlerin (Ellis vd 1996) örneğin ardaşık kesikli reaktörlerin kullanımı ile uyum içerisinde.

2.7.1.3. Pavlostathis ve Gosset modeli

Pavlostathis ve Gossett (1986) tarafından önerilen model biyolojik çamuru referans substrat olarak değerlendirmekte ve genellikle anaerobik biyolojik çamur parçalanmasında uygulanan çamur bekletme sürelerinde, bütün parçalanma kinetiklerinin iki olası sınırlayıcı işlem olan hücre ölümü/liziz ve hidroliz ile belirlendiği deneysel kanıtlara dayanmaktadır. Ek olarak, yaptıkları deneysel çalışmaları, hücre liziz adımını ihmal etmek için otoklavlanmış çamur kullanmaları sonucunda, çürütücünden gelen çıkış biyolojik olarak çözünebilir KOİ’nin %80’ninin partiküler (hidrolize

olmamış) protein barındırdığını göstermiştir. Otoklavlama, hücre ölümüne ve liziz'e neden olduğu için bu sonuçlar hidrolizin (ya da diğer birincil dönüşüm mekanizmalarının) proses serilerinde kritik bir adım olduğunu göstermiştir. Pavlostathis ve Gosset (1986) tarafından önerilen anaerobik parçalanma proseslerinin şematik sunumu Şekil 2.4'de verilmiştir.

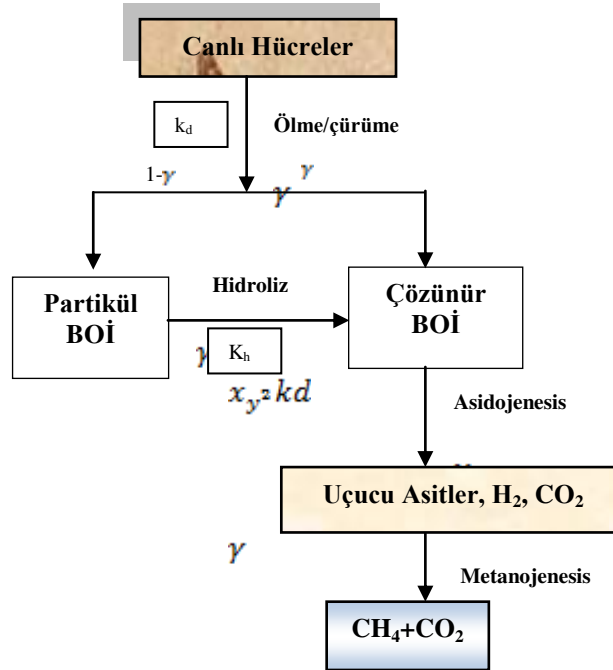


Şekil 2.4. Pavlostathis ve Gosset (1986) modelinin şematik sunumu

Bu modelde, çamur kompozisyonu Eastman ve Ferguson modeline kıyasla daha detaylı anlatılmıştır. Gosset ve Belser (1982), aktif çamurun biyolojik çözünür fraksiyonunun özellikle canlı organizmaların biyolojik çözünür fraksiyonundan oluştuğunu kabul etmiştir. Bu fraksiyon biri çözülmüş ve biri partiküler olmak üzere iki biyokimyasal oksijen ihtiyacından (BOİ) oluşmaktadır. Ölümün hemen ardından hücre lizizi, hücre içi çözülmüş BOİ'yi (tahminen en düşük moleküler ağırlıklı bileşenleri) ortaya çıkarmaktadır. Ardından, ölü hücrelerde hücre içi kalan çözünür BOİ miktarı, hücre içi partikül BOİ'den, çözülmüş BOİ'nin üretildiği hücre içi hidroliz prosesleri (ölüm sonrası kısmen hala aktif olan hücre içi enzimler tarafından katalizlenen) ve çözülmüş bileşenlerin hücre dışına difüzyonunun sonucunda modifiye olmaktadır. Aynı

zamanda, ölü hücre partiküler BOİ'si, çürütücüde bulunan aktif biyokütle tarafından üretilen hücre dışı hidroliz yoluyla azaltılmaktadır. Yukarıda tanımlanan proseslerdeki nihai ürün, yığın faza yayılan ve asit oluşturan bakteriler tarafından kullanılan çözünmüş BOİ'dir. Bu noktadan itibaren, model asidojenesis ve metanojenesis yoluyla oluşturulan iki aşamalı klasik anaerobik prosesi dikkate almaktadır.

Önerilen model, hem değerlendirilecek çok sayıda parametre olması, hem de değerlendirme için uygulanabilecek güvenilir yöntemlerin eksikliği sebebiyle karmaşıktır. Sonuç olarak, modelin pratik uygulamasında bazı basitleştirmeler gerekmektedir. Ölüm ve çürüme proseslerinin teorik olarak son ürünler açısından farklı olduğu gözlemlenebilir, fakat iki proses için de karakteristik parametrelerin değerlendirilmesi ve ayrılması oldukça zordur. Bu konu üzerine, yazarlar, hücre liziz oranını ölçümlemede başarısız girişimlerde bulunmuşlardır. Bu yüzden model uygulamasında en iyi yaklaşım, iki prosesin yalnızca bir ölüm/liziz mekanizmasına birleştirilmesi gibi görünmektedir. Bu şekilde ölüm ve çürüme arasında bir gecikme olmamakta ve hücre zarının kopmasından sonra çözünebilir substratların büyük çoğunluğu hemen yığın faza akmaktadır (Brock 1979). Bu model şemasında, hücre içi ve hücre dışı hidroliz prosesleri birbirinden ayrılmamıştır ve hücre zarı tarafından uygulanan difüzyon direnci (kayıp) kayda değer olmayan şekilde değerlendirilmiştir. Şekil 2.5'de basitleştirilmiş modeldeki metabolik yol izleri gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Pavlostathis ve Gossett (1986) modelinin basitleştirilmiş versiyonu

Bu basitleştirilmiş versiyon, ölüm/liziz prosesinin sonradan hidroliz prosesi ile çözülmüş hale getirilecek olan hücre içi substratların (γ) ortaya çıkmasına sebep olduğunu kabul etmektedir. Ayrıca bu versiyon, biyolojik çözünebilir fraksiyonun (f_d) hem parçalanacak aktif çamurda, hem de anaerobik biyokütlerde aynı olduğunu da kabul etmektedir.

Modelin basitleştirilmiş versiyonunda, ölüm/liziz kinetikleri için substrat (aktif çamurda bulunan canlı biyokütle fraksiyonu, X_a^{AS}) referansı ile birlikte birinci derece ampirik denklem kullanılmaktadır. Birinci derece denklem ayrıca biyolojik parçalanabilir partiküler BOİ'nin (F) hidroliz prosesini de dikkate almaktadır. Çözünmüş substratın difüzyon direncinin ihmal edilebilir olduğu kabul edilmiştir, böylelikle k_h katsayısı hücre dışı ve hücre içi hidroliz için iki hız sabitinin toplamı iken, bakteriyel büyüme hızı Monod tipi denklemler ile ifade edilmektedir. Pavlostathis ve Gosset (1986) modeli ile önerilen hız denklem matrisi Çizelge 2.5'de sunulmuştur. Araştırmacılar tarafından önerilen kinetik, stokiyometrik ve kompozisyon parametrelerinin değerleri ve tanımları Çizelge 2.6'da, kompozisyon değişkenleri için sembollerin listesi ise Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Pavlostathis ve Gosset (1986) modeli için hız denklem matrisi

Bileşen Proses j ↓	i →	F	SS ^A	S ^B	X_a^{AS}	X_a^A	X_a^B	CH ₄	Hız ρ_j gKOİ.L ⁻¹ .sa ⁻¹
Hücre ölümü/liziz		$(1-\gamma)f_d$	$(\gamma)f_d$		-1				$k_d X_a^{AS}$
Partikül madde hidrolizi		-1	1						$k_h \cdot F$
Asidojenik fazda çözünmüş substrat tüketimi			-1	1-Y ^A		Y ^A			$\frac{k^A S^A X_a^A}{K_s^A + S^A}$
Metanojenik fazda çözünmüş substrat tüketimi				-1		-1	Y ^B	1- Y ^B	$\frac{k^B S^B X_a^B}{K_c^B + S^B}$
Asidojenik aktif biyokütlenin bozunması									$b^A X_a^A$
Metanojenik aktif biyokütlenin bozunması							1		$b^B X_a^B$

Çizelge 2.6. Pavlostathis ve Gossett (1986) tarafından önerilen kinetik, stokiyometrik ve kompozisyon parametreleri

Parametre	Tanım	Değer	Birimler
f_d	Aktif biyokütlenin biyoparçalanabilir fraksiyonu	0,73	gKOİ gKOİ ⁻¹
γ	Hücre ölümü/liziz ile çözünmüş kısım olarak açığa çıkan hücre KOİ fraksiyonu	0,3	gKOİ gKOİ ⁻¹
k_d	Hücre ölüm sabiti	2	gün ⁻¹
k_h	Hidroliz sabiti	0,15	gün ⁻¹
b^A	Asidojenler için ölüm sabiti	0,1	gün ⁻¹
Y^A	Asidojenler için verim katsayısı	0,2	gKOİ ^{biyokütle} gKOİ ⁻¹ tüketilen
k^A	Asidojenler için maksimum substrat tüketim hızı	8	gKOİ ^{ktüketilen} gKOİ ⁻¹ biyokütle gün ⁻¹
K_s^A	Asidojenesis için yarı doygunluk sabiti	0,045	gKOİ.L ⁻¹
b^B	Metanojenler için ölüm katsayısı	0,015	gün ⁻¹
Y^B	Metanojenler için verim katsayısı	0,057	gKOİ ^{biyokütle} gKOİ ⁻¹ tüketilen
k^B	Metanojenler için maksimum substrat tüketim hızı	6,2	g KOİ ^{tüketilen} g KOİ ⁻¹ biyokütle gün ⁻¹
K_c^B	Metanojenesis için yarı doygunluk sabiti	0,045	g KOİ.L ⁻¹

Çizelge 2.7. Pavlostathis ve Gossett modelinde (1986) kullanılan kompozisyon değişkenleri için semboller (gKOİ. L⁻¹)

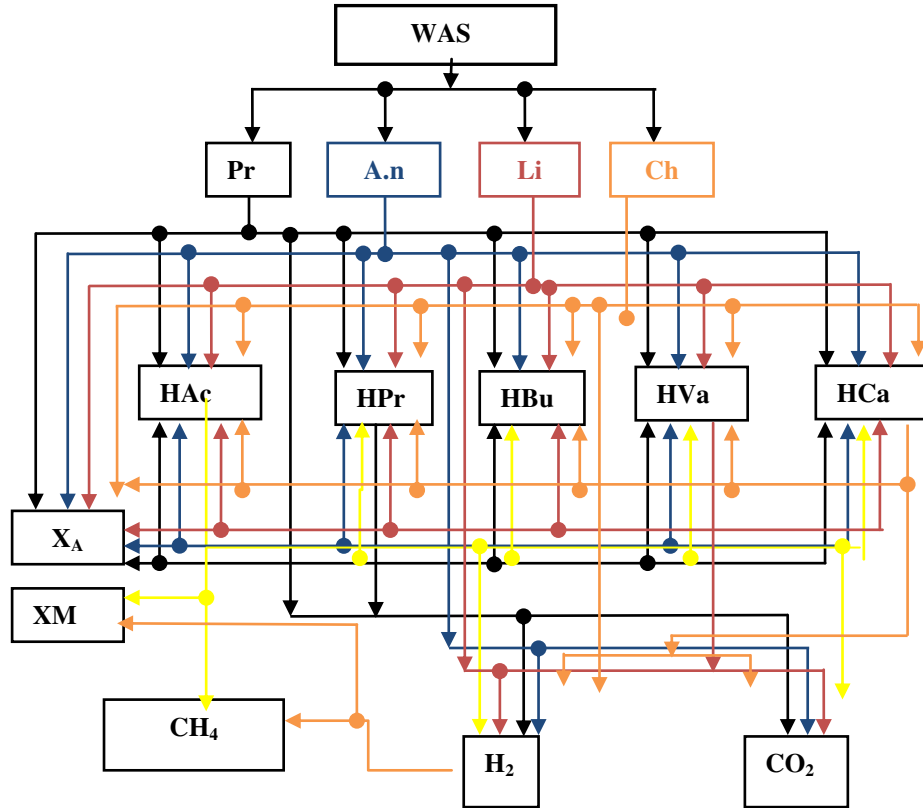
Sembol	Tanım
F	Parçalanabilir partiküler (Canlı olmayan) KOİ konsantrasyonu
S ^A	Asidojenik fazda parçalanabilir çözülmüş substrat konsantrasyonu
S ^B	Uçucu asit konsantrasyonu
X ^{AS} _a	Canlı aktif çamur biyokütlesi
X ^A _a	Aktif asidojenik mikroorganizma konsantrasyonu
X ^B _a	Aktif metanojenik mikroorganizma konsantrasyonu

AS: Aktif Çamur

2.7.2. Ara Substrat karakterizasyon modelleri

2.7.2.1. Shimizu vd modeli

Önceki çalışmalar baz alınarak (Eastman ve Ferguson 1981, Gujer ve Zehnder 1983, Li ve Noike 1987), Shimizu vd (1993) tarafından önerilen modelde, hücre içi biyopolimerlerin hidrolizi anaerobik parçalanma prosesinde hız sınırlayıcı adım olarak hesaba katılmış ve substratın toplam KOİ olarak “toplam parametreler” olarak değil, polimerik hücre bileşenleri (proteinler, nükleik asitler, yağlar ve karbonhidratlar) ara oluşum seviyesinde karakterize edilmiştir. Her bir grup için metabolik yol izleri ultrasonik liziz kullanılarak araştırılmıştır. Modele dahil edilen metabolik yol izleri Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Shimizu vd (1993) modelinin şematik sunumu

Kısaltmalar: WAS: Atık aktif çamur, Pr: Protein, An.: Nükleik Asit, Li: Lipid, Ch: Karbonhidrat, HAc: Asetik Asit, HPr: Propiyonik asit, HBu: Bütirik asit, HVa: Valerik asit, HCa: Kaproik asit, XA: Asidojenik biyokütle, XM: Metanojenik biyokütle.

Hücre duvarı ve membran parçalanması hidrolizin bir sonucu olarak hücre içi biyopolimerler sıvı faza geçmektedir. Bu bileşikler daha sonra hücre dışı enzimler yoluyla uçucu organik asitlere (özellikle asetik, propiyonik, bütirik, valerik ve kaproik asitler) hidrolize olmaktadır. Daha yüksek yağ asitleri b-oksidasyon prosesi ile asetik asite dönüştürülmektedir. Buna rağmen, organik asitlerin bakteriyel metabolizması, reaksiyon çevre koşullarına bağlı olarak aksi bir reaksiyonun (örneğin, asetik asidin uzun zincirli uçucu asitlere dönüşmesi) oluşmasına neden olabilen hidrojen kısmi basıncından etkilenmektedir. Parçalanma prosesinin son aşamasında, asetik asit, H_2 ve CO_2 metana dönüştürülmektedir.

Model karmaşıklığını azaltmak için Shimizu vd (1993), çamur çözünübilirliği, hücre içi polimerlerin hidrolizi, yüksek yağ asitlerinin asetik asite ve H_2 'ye dönüştürülmesi ve metanojenesis gibi tüm reaksiyonlar için birinci derece kinetikleri dikkate almışlardır. Parçalanma prosesini katalize eden mikrobiyal topluluklar asidojenler, asetojenler (H_2 üreten) ve metanojenlerden oluşmaktadır. İlave, verim katsayısı ve ölüm sabiti ilk iki bakteriyel grup için de aynı kabul edilmiştir. Shimizu vd (1993) tarafından önerilen modele ait kinetik ve stokiyometrik parametreler ve ilgili tanımlar Çizelge 2.8'de, hız denklem matrisi Çizelge 2.9'da ve kompozisyon değişkenleri, birimleri ile sembolleri ise Çizelge 2.10'da sunulmuştur.

Çizelge 2.8. Shimizu vd (1993) tarafından önerilen kinetik ve stokiyometrik parametreler

Parametre	WAS (i = 0)	Pr (i=1)	A.n (i=2)	Li (i=3)	Ch (i=4)	HAc (i=1)	HPr (i=2)	HBu (i=3)	HVa (i=4)	Hca (i=5)	Asidojenik bakteri
K_{Li} (gün ⁻¹)	0,16	1,30	1,80	0,76	1,20						
K_{Sj} (gün ⁻¹)						4,62	1,11	4,78	1,85	0,77	
Y_A (gKOİ.gKOİ ⁻¹)											0,15
Y_M (gKOİ.gKOİ ⁻¹)											
k_A (gün ⁻¹)											0,10
k_M (gün ⁻¹)											

*Kısaltmalar: K_{Li} : Organik madde bozunma hız sabiti (gün⁻¹), K_{Sj} : Uçucu asit bozunma hız sabiti (gün⁻¹), Y_A : Asidojenik ve asetojenik bakteri büyüme verimi (gKOİ.gKOİ⁻¹), Y_M : Metanojenik bakteri büyüme verimi (gKOİ.gKOİ⁻¹), k_A : Asidojenik ve asetojenik bakteri ölüm hız sabiti (gün⁻¹), k_M : Metanojenik bakteri ölüm hız sabiti (gün⁻¹).

Çizelge 2.9. Shimizu vd (1993) modeli için hız denklemleri matrisi

Bileşen Proses	$i \rightarrow$ $j \downarrow$	L_0	L_1	L_2	L_3	L_4	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	X_A	X_M	G_1	G_2	G_3	Hız ρ_i
Atık aktif çamur çözünürlüğü		-0,65	0,64	0,12	0,094	0,11											$KK_{L_0L_0}$
Protein parçalanması			-0,95				0,25	00,13	00,06	00,06	0,01	00,15		0,40	0,27		$KK_{L_1L_1}$
Nükleik asit parçalanması				-0,95			0,36	00,29	00,05	0		00,15			0,10		$KK_{L_2L_2}$
Lipid parçalanması					-0,88		0,4	00,4	00,16	00,12	00,05	00,15		0,80	0,40		$KK_{L_3L_3}$
Karbonhidrat parçalanması						-0,9	0,31	00,13	00,13	00,05	00,05	00,15		0,18	0,16		$KK_{L_4L_4}$
Asetik asit parçalanması							-1	-	-	-			0,03		0,40	0,40	$KK_{S_1S_1}$
Propiyonik asit parçalanması							0,81	-1	-	-		00,15		0,40	0,32		$KK_{S_2S_2}$
Bütirik asit parçalanması							0,36	-	-1	-		00,15		0,55			$KK_{S_3S_3}$
Valerik asit parçalanması							0,59	00,72	-	-1		00,15		0,47			$KK_{S_4S_4}$
Kaproik asit parçalanması							0,52		0-0,76		-1	00,15		0,41			$KK_{S_5S_5}$
Asidojen ve asetojen ölümü												-1					kk_{AX_A}
Metanojen ölümü													-1				kk_{MX_M}
H ₂ dönüşümü													0,03	-1		F_{G_3/G_1}	RR_{G_1}
CO ₂ dönüşümü															-1		RR_{G_2}
		WAS	Pr	A.n	Li	Ch	HAc	HPr	HBu	HVa	Hca	XX_A	XX_M	H ₂	CO ₂	CH ₄	

Çizelge 2.10. Shimizu vd (1993) modelinde önerilen kompozisyon değişkenleri sembol listesi

Sembol	Tanım
WAS	Atık aktif çamur konsantrasyonu
Pr	Protein konsantrasyonu
A.n.	Amino asit konsantrasyonu
Li	Lipid konsantrasyonu
Ch	Karbonhidrat konsantrasyonu
HAc	Asetik asit konsantrasyonu
HPr	Propiyonik asit konsantrasyonu
HBu	Bütirik asit konsantrasyonu
HVa	Valerik asit konsantrasyonu
HCa	Kaproik asit konsantrasyonu
L_i	Genel organik bileşik i konsantrasyonu
S_j	Genel uçucu organik asit j konsantrasyonu
G_k	Genel gaz k konsantrasyonu
X_A	Asidojenik ve asetonejik bakteri konsantrasyonu
X_M	Metanojenik bakteri konsantrasyonu
Alt simgeler	
i, j, k	L_i S_j G_k
0	Ham atık çamur
1	Protein (Pr) Asetik asit (HAc) H_2
2	Nukleik asitler (A.n.) Propiyonik asit (HPr) CO_2
3	Lipidler (Li) Bütirik asit (HBu) CH_4
4	Karbonhidratlar (Ch) Valerik asit (HVa)
5	Kaproik asit (HCa)

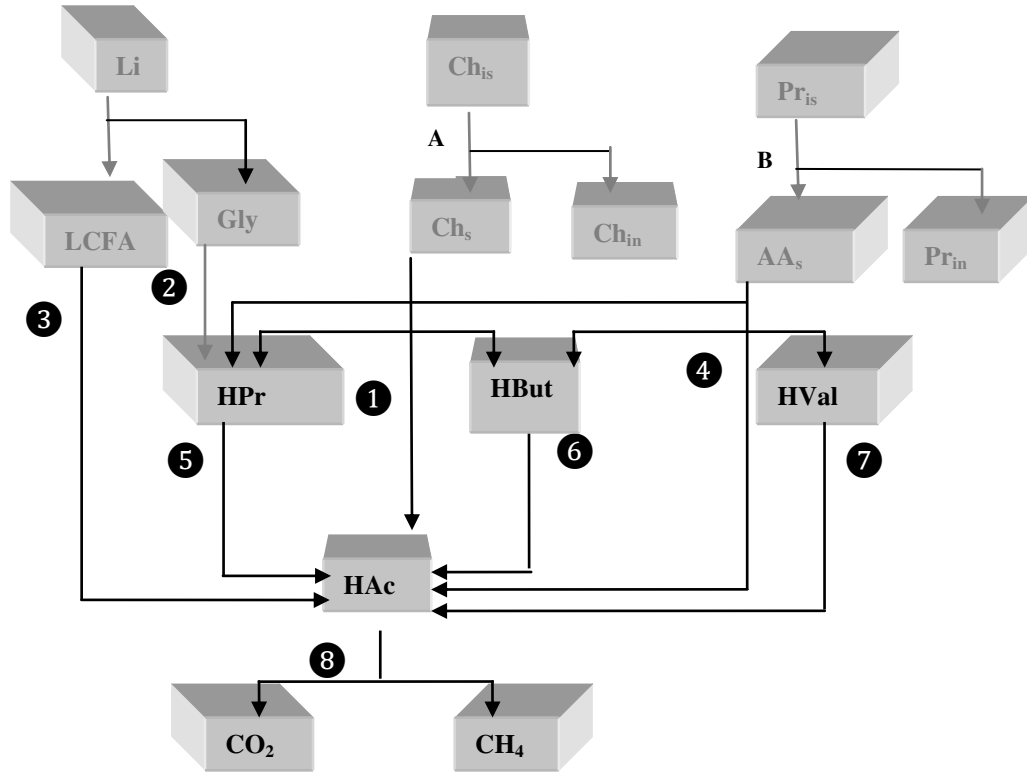
2.7.3. İleri düzey substrat karakterizasyon modelleri

2.7.3.1. Angelidaki vd modeli

Angelidaki vd tarafından geliştirilen dinamik model, geniş çapta deneysel çalışmaların sonucudur (Angelidaki ve Ahring 1992, 1993,1994, Angelidaki vd 1990) ve substrat karakterizasyonu organik atıkları karakterize etmede yaygın kullanılan analitik gruplar açısından ifade edildiği için farklı atıkların birlikte parçalanma proseslerinin simülasyonuna uygulanabilir niteliktedir. Substrat kompozisyonu temel organik bileşenler (karbonhidratlar, yağlar ve proteinler), inorganik bileşenler (amonyak, fosfat, katyonlar ve anyonlar) ve anaerobik parçalanma ara ürünleri (uçucu yağ asitleri [UYA]) ile tanımlanmaktadır.

Angelidaki vd (1999) tarafından sunulan modele dahil edilen metabolik yol izleri Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Reaksiyon şeması iki ana prosesten oluşmaktadır.

karbonhidratların ve çözünemeyen proteinlerin hidrolizi (A ve B adımları), ve farklı mikrobiyal gruplar yoluyla katalize edilen sekiz biyolojik reaksiyon: Glikozu fermente eden asidojenler (1), lipolitik bakteriler (2), LCFA parçalayan asetojenler (3), amino asit parçalayan asidojenler (4), propiyonat (5), bütirat (6), valerat parçalayan asetojenler (7), ve asetoklastik metanojenler (8).



Şekil 2.7. Angelidaki vd (1999) modelinin şematik sunumu

Kısaltmalar: Li: Lipid, Ch:Karbonhidrat, Pr:Protein, LCFA: Uzun zincirli yağ asitleri, Gly: Gliserol, AA: Amino asit, HAc:Asetik asit, HPr: Propiyonik asit, HBut: Bütirik asit, HVal: Valerik asit, is: Çözünmeyen, s:Çözünür, in: inert.

Angelidaki vd (1999) modele karbonhidratları, çözünür, çözünmeyen ve inert fraksiyon olarak dâhil etmişlerdir. Çözünmeyen fraksiyon karbonhidratlara enzimatik olarak hidrolize edilmekte ve daha sonra asidojenik bakteriler tarafından UYA'ne dönüştürülmektedir. Modelde gliserol triyolat (GTO) yoluyla sunulan lipid bileşenleri özel bir grup asidojenik bakteri tarafından gliserol ve LCFA'ya (uzun zincirli yağ asitleri) dönüştürülmektedir (Hanaki vd 1981). Daha sonra gliserol propiyonata dönüştürülmektedir (Schauder ve Schink 1989). Bu son adım kinetik olarak sınırlayıcı değildir, bu yüzden denklem sistemlerinde değerlendirilmemiş ve GTO hidrolizlerine dahil edilmişlerdir. LCFA, prosesdeki tüm reaksiyon adımlarında (Hanaki vd 1981, Koster ve Cramer 1986, Rinzeema vd 1989) inhibitördür ve asidojenik biyokütle yoluyla asetat ve H₂'e dönüşmektedir. Ayrıca, jelatin olarak modellenen proteinlerin çözünür ve inert fraksiyondan oluştuğu olarak kabul edilmiştir. Çözünmeyen protein bileşenleri, bir sonraki parçalanma adımında asetata, propiyonata, bütirata ve valerata dönüşen amino asitleri elde etmek için hidrolize edilmektedir.

Ayrıca, hidroliz adımı birinci derece bir denklem ile modellenmiştir. Yazarlar sistemin karmaşık kimyasal biyolojik hareketlerini tanımlamada en iyi araç olduğunu gösteren daha önceki çalışmaların (Noike vd 1985, Pavlostathis vd 1988) sonuçlarına göre bu kabulü yapmışlardır.

Basit birinci derece denklem, biyokütle ölümü modellemesi ve çürüme ürünleri olan karbonhidrat ve proteinlerin asidojenler için substrat olarak geri dönüştürüleceğini de kabul etmiştir. Biyolojik proseslerin tümü kinetik olarak Monod denklemi ile temsil edilmektedir ve biyokütle büyümesi için besleyici (eş substrat) amonyum azotu da sınırlayıcı terim olarak dahil edilmiştir.

LCFA rekabetçi olmayan inhibisyon terimleri, Haldane inhibisyon terimiyle modellenen asetojenler hariç tüm bakteriyel adımlar için dikkate alınmıştır. LCFA fermentasyonu asetat yoluyla inhibe olurken, hidrolitik adım UYA yoluyla inhibe olmaktadır. Amonyaksız Haldane inhibisyonu da ayrıca asetoklastik adım için dahil edilmiştir. Modelde değerlendirilen inhibisyon fonksiyonları Çizelge 2.11’de gösterilmiştir. Son olarak, pH ve sıcaklık etkisi proses kinetiklerinde hesaba katılmıştır. Çizelge 2.12 ’de araştırmacılar tarafından önerilen hız denklemleri matrisi ve Çizelge 2.13’de ise kinetik parametreler listelenmiştir. Kinetik parametreler ve kompozisyon değişkenlerinin sembolleri ise Çizelge 2.14’de verilmiştir.

Çizelge 2.11. Angelidaki vd (1999) modelinde ele alınan inhibisyon fonksiyonları

İnhibisyon koşulları	Kısıtlayıcı	Kısıtlama Tipi	Proses
$I_{UYA-T} = \left(\frac{K_{I,UYA}}{K_{I,UYA} + \sum UYA} \right)$	UYA	Rekabetçi olmayan	Hidroliz
$I_{NH_3-T} = \left(\frac{[T - NH_3]}{[T - NH_3] + K_{S,NH_3}} \right)$	Toplam Amonyak	Eş substrat	Tüm bakteriyel basamaklar
$I_{LCFA} = \left(\frac{K_{I,LCFA}}{K_{I,LCFA} + [LCFA]} \right)$	LCFA	Rekabetçi olmayan	Lipolitik basamak, asidojenesis, UYA, asetojenik basamak, asetoklastik metanojenik basamak
$I_{NH_3} = \left(\frac{K_{I,NH_3}}{K_{I,NH_3} + [NH_3]} \right)$	Serbest Amonyak	Rekabetçi olmayan	Asetoklastik metanojenik basamak
$I_{pH} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0,5(pK_j - pK_h)}}{1 + 10^{(pH - pK_h)} + 10^{0,5(pK_j - pH)}}$	pH	-	Hidroliz ve asidojenesis haricindeki tüm prosesler
$I_{LCFA} = \left(1 + \frac{K_{S,LCFA} + [LCFA]}{K_{I,LCFA}} \right)^{-1}$	LCFA	Haldane	LCFA asetojenik basamak
$I_{HAc} = \left(\frac{K_{I,HAc}}{K_{I,HAc} + [HAc]} \right)$	Asetik asit	Rekabetçi olmayan	UYA asetojenik basamak

Çizelge 2.12. Angelidaki vd (1999) modeli için stokiyometrik katsayı ($v_{i,j}$) ile spesifik hızlar (p_j).

Bileşen $i \rightarrow$ İşlem $j \downarrow$	Ch _{is}	Ch _{in}	Ch _s	Li	LCFA	Pr _{is}	Pr _{in}	AA	NH ₃ -N	Ac	Pr	Bu	Va	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	X	Hız p_j
A. Karbonhidrat enzimatik hidroliz	-1	0.5	0.5															$k_0 I_{VFA} -_T Ch_{is}$
B. Protein enzimatik hidrolizi						-1	0.2	0.8										$k_0 I_{VFA} -_T Pr_{is}$
1. Karbonhidrat asidojenesis			-12.86						-0.124	3.543	2.937	3.079			2.413		1	$\mu_{\max}(T) \left(\frac{[(C_6H_{10}O_5)_S]}{[(C_6H_{10}O_5)_S] + K_S} \right) I_{NH_3} -_T I_{LCFA} I_{pH}$
2. Lipoliziz				-192.16	183.90				-0.124		15.151				-0.278		1	$\mu_{\max}(T) \left(\frac{[GTO]}{[GTO] + K_S} \right) I_{NH_3} -_T I_{LCFA} I_{pH}$
3.LCFA asetojenesis					-9.837				-0.124	18.208				1.905	-6.267		1	$\mu_{\max}(T) I_{LCFA}^* I_{NH_3} -_T I_{pH}$
4. Amino asit asidojenesis								-14.493	2.061	9.282	1.178	1.045	0.705		1.723	0.018	1	$\mu_{\max}(T) \left(\frac{[AA]}{[AA] + K_S} \right) I_{NH_3} -_T I_{LCFA} I_{pH}$
5. Propiyonat asetojenesis									-0.124	8.006	-10.57			1.509	1.01		1	$\mu_{\max}(T) \left(\frac{[HPr]}{[HPr] + K_S} \right) I_{NH_3} -_T I_{LCFA} I_{HAc} I_{pH}$
6. Bütirat asetojenesis									-0.124	15.366	-	11.92		0.965	-3.303		1	$\mu_{\max}(T) \left(\frac{[HBu]}{[HBu] + K_S} \right) I_{NH_3} -_T I_{LCFA} I_{HAc} I_{pH}$
7. Valerat asetojenesis									-0.124	7.247	10.029		-13.82	0.966	-3.305		1	$\mu_{\max}(T) \left(\frac{[HVa]}{[HVa] + K_S} \right) I_{NH_3} -_T I_{LCFA} I_{HAc} I_{pH}$
8. Asetoklastik metanojenesis									-0.124	-24.135				6.082	16.726		1	$\mu_{\max}(T) \left(\frac{[HAc]}{[HAc] + K_S} \right) I_{NH_3} -_T I_{LCFA} I_{HAc} I_{pH}$
9. Hücre ölümü	0.18						0.82										-1	$k_{dec} X$

Çizelge 2.13. Angelidaki vd(1999) modeli için kinetik parametreler

Parametre Proses	k_0 (gün ⁻¹)	μ_{max} (gün ⁻¹)	K_S (g.L ⁻¹)	K_{S,NH_3} (g.L ⁻¹)*	$K_{L,UYA}$ (g.L ⁻¹)	$K_{L,HAc}$ (g.L ⁻¹)	K_{L,NH_3} (g.L ⁻¹)	$K_{L,LCFA}$ (g.L ⁻¹)†	pH _i	pK _h	k_{dec} (gün ⁻¹)
A		1			0,33†						
B		1			0,33†						
1		5,1	0,5	0,05				5			
2		0,53	0,01	0,05				5			
3		0,55	0,02	0,05				5			
4		6,38									
5		0,49	0,259	0,05		0,96		5	6	8,5	
6		0,67	0,176	0,05		0,72		5	6	8,5	
7		0,69	0,175	0,05		0,4		5			
8		0,60	0,120	0,05			0,26	5	6	8,5	
9											0,24

*Kullanılan tahmini değerler Angelidaki vd., (1993), Angelidaki ve Ahring (1994), Hashimoto (1983) ve Hashimoto vd. (1981) yayınlanan verilerden alınmıştır.

†UYA = Asetat

‡ Anaerobik parçalanmada hayvansal gübrenin aşısı olarak kullanıldığı deneysel verilerin değerlendirilmesi ile elde edilen inhibisyon sabiti büyüme için optimum sıcaklıkta değerlendirilmiştir.

Çizelge 2.14. Angelidaki vd (1999) modeli için sembol listesi

Sembol	Tanım	Birim
<i>Kinetik Parametreler</i>		
k_0	İnhibe olmamış hidroliz hızı	gün ⁻¹
K	İnhibe olmuş hidroliz hızı	gün ⁻¹
k_{dec}	Hücre ölüm hızı	gün ⁻¹
$\mu_{max}(T)$	Maksimum büyüme hızı	gün ⁻¹
K_S	Yarı doyumluk sabiti	g.L ⁻¹
K_{S,NH_3}	Toplam amonyak için yarı doyumluk sabiti	g.L ⁻¹
$K_{i,i}$	Substrat için inhibisyon sabiti	g.L ⁻¹
I_i	Substrat inhibisyon fonksiyonu	-
<i>Kompozisyon değişkenleri</i>		
$Ch_{is/in/s}$	Çözünmüş/Çözünmemiş inert karbonhidratlar	g.L ⁻¹
$Pr_{is/in}$	Çözünmemiş inert protein	g.L ⁻¹
L_i	Lipidler	g.L ⁻¹
AA_s	Çözünmüş amino asitler	g.L ⁻¹
Gly	Gliserol	g.L ⁻¹
X	Biyokütle	g.L ⁻¹
[VFA]	Toplam uçucu yağ asitleri	g.L ⁻¹
[GTO]	Gliserol triolat (lipidler)	g.L ⁻¹
[C ₆ H ₁₀ O ₆]	Glikoz (Karbonhidratlar)	g.L ⁻¹
[AA]	Aminoasitler	g.L ⁻¹
[LCFA]	Uzun zincirli yağ asitleri	g.L ⁻¹
[HAc]	Asetik asit	g.L ⁻¹
[HPr]	Propiyonik asit	g.L ⁻¹
[Hbu]	Bütirik asit	g.L ⁻¹
[Hva]	Valerik asit	g.L ⁻¹
[T-NH ₃]	Toplam amonyak	g.L ⁻¹
[NH ₃]	Serbest amonyak	g.L ⁻¹
pH	-log ₁₀ (H)	-
pK _i	Mikroorganizma %50 inhibisyonuna karşılık gelen düşük pH	-
pK _h	Mikroorganizma %50 inhibisyonuna karşılık gelen yüksek pH	-

2.7.3.2. Siegrist vd modeli

Siegrist vd (1993, 2002) tarafından geliştirilen model özellikle arıtma çamurunun mezofilik ve termofilik parçalanmasını incelemektedir. Gujer ve Zehnder (1983) tarafından önerilen reaksiyon şemasını temel kabul etmiştir. Bu model, çürütülmüş çamur ve biyogaz kompozisyonu değişimini, sıcaklık ve yük değişimine bağlı olarak gaz üretimi gelişimini ve endüstriyel atık ilavesi durumunda substrat kompozisyonunun değişebileceğini hesaba katarak CSTR reaktörü dinamik davranışının tanımlanmasına olanak sağlamaktadır.

Bu modele göre, anaerobik parçalanmada, biyogaz üretimi ve partiküler KOİ'nin hidrolizine ek olarak, 6 adet substrat biyodönüşüm işlemi dikkate alınmıştır; amino asit fermentasyonu, şeker fermentasyonu, anaerobik LCFA oksidasyonu, ara ürünlerin anaerobik oksidasyonu (örneğin, propiyonat), asetotropik metanojenesis ve hidrogenotropik metanojenesis. Şekil 2.8'de ana metabolik yollar şematik olarak gösterilmiştir.

Modelde ayrıca, biyodönüşüm işlemlerini katalize eden mikrobiyal grupların hücre ölümünü de 6 prosesle incelemiştir. Propiyonat, ara ürünler için bir referans bileşeni olarak alınmıştır. Ayrıca, bikarbonat, amonyum, asetik asit ve propiyonik asit çözünürlüğü için kimyasal denge pH değişiminin değerlendirilmesinde hesaba katılmıştır. Geçmişte en çok kullanılan modellere göre, Siegrist vd (2002), partiküler organik maddelerin ve biyokütle çürüme işlemlerinin hidroliz kinetiklerini tanımlamak için birinci derece denklemlerin kullanımını kabul ederken, protoliziz ve deprotoliziz reaksiyonları için birleşik baz ve asit olarak bahsedilen ikinci derece kinetikleri değerlendirmeye almışlardır.

Diğer kinetikler, inhibisyonu hesaba katmak için düzenlenmiş Monod denklemi ile ifade edilmişlerdir. Bu bağlamda araştırmacılar, tüm metabolik yolların pH tarafından etkilendiğini kabul etmişlerdir; amonyum azotu konsantrasyonuna bağlı olan asetat katabolizması, gaz hidrojen ve asetat tarafından sınırlandırılan uçucu asit dönüşümü ve propiyonat dönüşümünün tüm bu üç faktörden etkilendiğini kabul etmişlerdir. Siegrist vd (2002) modelinde ele alınan inhibisyon terimleri Çizelge 2.15'de özetlenmiştir.

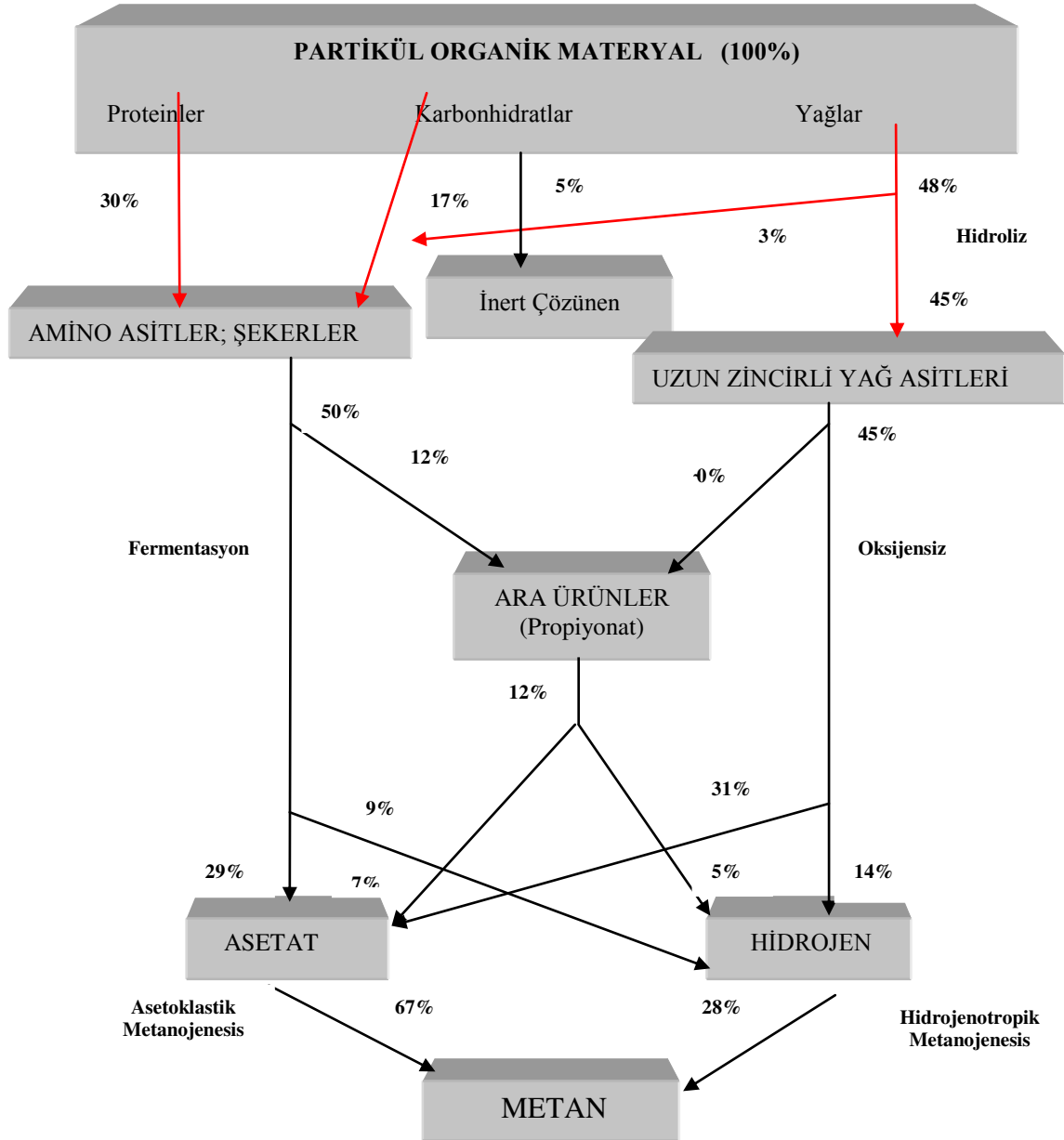
Sonuç olarak, gaz konsantrasyonu (sıvı fazdaki) ile lineer olarak korelasyonlu CH_4 , CO_2 ve H_2 'nin ayrılması olayı ve bu bileşenlerin kısmi basınçları dikkate alınmıştır. Çamurdaki gaz konsantrasyonu ile termodinamik olarak dengede olan çıkan gaz balonları da dikkate alınmıştır.

Siegrist vd (2002) modelinde, ele alınan hız denklemleri matrisi çözünmüş bileşenler için Çizelge 2.16'da, partikül bileşenler ve aktif biyokütle için ise Çizelge 2.17'de verilmektedir. Modelde yer alan kimyasal denge ile ilgili denklemler Çizelge 2.18'de sunulmuştur. Çizelge 2.19'da ise, araştırmacılar tarafından birincil, ikincil ve üçüncül çamur karışımları için önerilen kinetik parametreler verilmiştir.

Modelde, proses kinetiklerine (hücresel büyüme ve inhibisyona ilişkin olarak) sıcaklığın etkisi üstel fonksiyon ile ifade edilmiştir;

$$F(T) = e^{9(T-35)} \quad (2.8)$$

Sonuç olarak ilişki, mezofilik koşullardaki parametreler bilindiğinde termofilik koşullarda yürüten parametrelerin değerlendirilebilmesine izin vermektedir. Bütün kinetikler için sıcaklık katsayısı ve kimyasal sabitler Çizelge 2.20’de verilmiştir.



Şekil 2.8. Siegrist vd (2002) modelinin şematik sunumu

Çizelge 2.15. Siegrist vd (2002) modelinde kullanılan inhibisyon terimleri

Eşitlik	İnhibitör	Proses
$I_{ac,j} = \left(\frac{[K_{I,ac,j}]}{[K_{I,ac,j}] + S_{ac}} \right)$	Asetat	LCFA ve propiyonik asitin tüketilmesi
$I_{H_2,j} = \left(\frac{[K_{I,H_2,j}]}{[K_{I,H_2,j}] + S_{H_2}} \right)$	Hidrojen	LCFA ve propiyonik asitin tüketilmesi
$I_{NH_3,j} = \left(\frac{[K_{I,NH_3,j}^2]}{[K_{I,NH_3,j}^2] + S_{NH_3}^2} \right)$	Serbest Amonyak	Propiyonik asit parçalanması ve asetotropik metanojenesis
$I_{pH,j} = \left(\frac{[K_{I,pH,j}^2]}{[K_{I,pH,j}^2] + S_{pH}^2} \right)$	pH	Fermentasyon, aerobik oksidasyon ve metanojenesis

Siegrist vd modelinde kullanılan semboller ve ilgili birimlerin listesi ve altsimgelerin anlamları sırasıyla Çizelge 2.21 ve Çizelge 2.22’de verilmiştir.

Çizelge 2.16. Siegrist vd (2002) modeline göre çözünmüş bileşiklerin anaerobik parçalanmasında stokiyometrik katsayılar (v_{ij}) ve spesifik proses hızları (p_i)

Bileşen i → Proses j ↓	S_H mol.m ⁻³	S_{H_2} mgKOİ.m ⁻³	S_{CH_4} g.m ⁻³	S_{CO_2} mol.m ⁻³	S_{HCO_3} mol.m ⁻³	S_{NH_4} gN.m ⁻³	S_{NH_3} gN.m ⁻³	S_{ac} gKOİ.m ⁻³	S_{hac} gKOİ.m ⁻³	S_{pro} gKOİ.m ⁻³	S_{hpro} gKOİ.m ⁻³	S_{aa} gKOİ.m ⁻³	S_{su} gKOİ.m ⁻³	S_{fa} gKOİ.m ⁻³	S_m gKOİ.m ⁻³	Hız p_j (gKOİ(mol).m ⁻³ .gün ⁻¹)
1-CH ₄ sıyırma			-1													$k_L a_{CH_4} (S_{CH_4} - S_{S,CH_4})^1$
1. H ₂ sıyırma		-1														$k_L a_{H_2} (S_{H_2} - S_{S,H_2})^1$
1.CO ₂ sıyırma				-1												$k_L a_{CO_2} (S_{CO_2} - S_{S,CO_2})^1$
2. Hidroliz				0,0004	-5·10 ⁻⁴							0,30	0,20	0,45	0,05	$k_H X_S$
3.Aminoasitlerin fermentasyonu		0,96		0,043	-0,022	0,587		3,29		1,42		-6,67				$\mu_{max,3} \left(\frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} \right) I_{pH,3} X_{aa}$
4. Şeker fermentasyonu		0,96		0,091	-0,070	-0,08	3,29	3,29		1,42			-6,67			$\mu_{max,4} \left(\frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} \right) I_{pH,4} X_{su}$
5. Yağ asidi anaerobik oksidasyon		6,70		0,199	-0,202	-0,08	14,3	14,3						-22		$\mu_{max,5} \left(\frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} \right) I_{ac,5} I_{H_2,5} I_{pH,5} X_{fa}$
6. Propiyonat anaerobik oksidasyon		8,20		0,162	0,004	-0,08	10,8	10,8		-20						$\mu_{max,6} \left(\frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} \right) I_{ac,6} I_{H_2,6} I_{pH,6} I_{NH_3,6} X_{pro}$
7. Asetotropik metanojenesis			39,0	-0,006	0,618	-0,08	-40,0	-40,0								$\mu_{max,7} \left(\frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} \right) I_{pH,7} I_{NH_3,7} X_{ac}$
8. Hidrojenotropik Metanojenesis		-22,0	21,0	-0,353	-0,006	-0,08										$\mu_{max,8} \left(\frac{S_{H_2}}{K_{S,H_2} + S_{H_2}} \right) I_{pH,8} X_{H_2}$

Çizelge 2.16. (Devam) Siegrist vd (2002) modeline göre çözünmüş bileşiklerin anaerobik parçalanmasında stokiyometrik katsayılar (v_{ij}) ve spesifik proses hızları (p_i)

Bileşen i → Proses j ↓	S_H mol. m^{-3}	S_{H_2} mgKOl. m^{-3}	S_{CH_4} g. m^{-3}	S_{CO_2} mol. m^{-3}	S_{HCO_3} mol. m^{-3}	S_{NH_4} gN m^{-3}	S_{NH_3} gN. m^{-3}	S_{ac} gKOl. m^{-3}	S_{hac} gKOl. m^{-3}	S_{pro} gKOl. m^{-3}	S_{hpro} gKOl. m^{-3}	S_{aa} gKOl. m^{-3}	S_{su} gKOl. m^{-3}	S_{fa} gKOl. m^{-3}	S_{in} gKOl. m^{-3}	Hız p_j (gKOl(mol). $m^{-3}.gün^{-1}$)
<i>Asidojenik biyokütle ölümü</i>																
9. Aminoasitler					0,003	0,045										$k_{d,9} X_{aa}$
10. Şekerler					0,003	0,045										$k_{d,10} X_{su}$
11 Yağ asitleri					0,003	0,045										$k_{d,11} X_{fa}$
12. Propiyonat					0,003	0,045										$k_{d,12} X_{pro}$
<i>Metanojenik biyokütle ölümü</i>																
13. Asetat					0,003	0,045										$k_{d,13} X_{ac}$
14. Hidrojen					0,003	0,045										$k_{d,14} X_{H_2}$

Çizelge 2.17. Siegrist vd (2002) modeline göre partikül bileşikler ve aktif biyokütlenin anaerobik parçalanmasında stokiyometrik katsayılar ($v_{i,j}$) ve spesifik proses hızları (p_i)

Bileşen $i \rightarrow$ Proses $j \downarrow$	X_S gKOl.m ⁻³	X_{aa} gKOl.m ⁻³	X_{su} gKOl.m ⁻³	X_{fa} gKOl.m ⁻³	X_{pro} gKOl.m ⁻³	X_{ac} gKOl.m ⁻³	X_{H_2} gKOl.m ⁻³	X_{in} gKOl.m ⁻³	Oran p_j (gKOl(mol).m ⁻³ .gün ⁻¹)
1. CH ₄ sıyırma									$k_L a_{CH_4} (S_{CH_4} - S_{S,CH_4})^1$
1. H ₂ sıyırma									$k_L a_{H_2} (S_{H_2} - S_{S,H_2})^1$
1. CO ₂ sıyırma									$k_L a_{CO_2} (S_{CO_2} - S_{S,CO_2})^1$
2. Hidroliz	-1,00								$k_H X_S$
3.Aminoasitlerin fermentasyonu		1,00							$\mu_{max,3} \left(\frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} \right) I_{pH,3} X_{aa}$
4. Şeker fermentasyonu			1,00						$\mu_{max,4} \left(\frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} \right) I_{pH,4} X_{su}$
5. Yağ asitleri anaerobik oksidasyonu				1,00					$\mu_{max,5} \left(\frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} \right) I_{ac,5} I_{H_2,5} I_{pH,5} X_{fa}$
6. Propiyonat anaerobik oksidasyon					1,00				$\mu_{max,6} \left(\frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} \right) I_{ac,6} I_{H_2,6} I_{pH,6} I_{NH_3,6} X_{pro}$
7.Asetotropik metanojenesis						1,00			$\mu_{max,7} \left(\frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} \right) I_{pH,7} I_{NH_3,7} X_{ac}$
8.Hidrojenotropik metanojenesis							1,00		$\mu_{max,8} \left(\frac{S_{H_2}}{K_{S,H_2} + S_{H_2}} \right) I_{pH,8} X_{H_2}$

Çizelge 2.17. (Devam) Siegrist vd (2002) modeline göre partikül bileşikler ve aktif biyokütlenin anaerobik parçalanmasında stokiyometrik katsayılar ($v_{i,j}$) ve spesifik proses hızları (p_i)

Bileşen $i \rightarrow$ Proses $j \downarrow$	X_s gKOİ.m ⁻³	X_{aa} gKOİ.m ⁻³	X_{su} gKOİ.m ⁻³	X_{fa} gKOİ.m ⁻³	X_{pro} gKOİ.m ⁻³	X_{ac} gKOİ.m ⁻³	X_{H_2} gKOİ.m ⁻³	X_{in} gKOİ.m ⁻³	Oran p_j (gKOİ(mol).m ⁻³ .gün ⁻¹)
<i>Asidojenik biyokütle kullanımı çürümesi</i>									
9. Aminoasitler	0,80	-1,00						0,20	$k_{d,9} X_{aa}$
10. Şekerler	0,80		-1,00					0,20	$k_{d,10} X_{su}$
11. Yağ asitleri	0,80			-1,00				0,20	$k_{d,11} X_{fa}$
12. Propiyonat	0,80				-1,00			0,20	$k_{d,12} X_{pro}$
<i>Metanojenik biyokütle kullanım çürümesi</i>									
13. Asetat	0,80					-1,00		0,20	$k_{d,13} X_{ac}$
14. Hidrojen	0,80						-1,00	0,20	$k_{d,14} X_{H_2}$

Çizelge 2.18. Siegrist vd (2002) modeline göre çözünmüş bileşiklerin anaerobik parçalanmasında yer alan kimyasal proseslerin stokiyometrik katsayıları ($v_{i,j}$) ve spesifik proses hızları (p_i)

Bileşen $i \rightarrow$ İşlem $j \downarrow$	S_H mol.m ⁻³	S_{H_2} mgKOl.m ⁻³	S_{CH_4} g.m ⁻³	S_{CO_2} mol.m ⁻³	S_{HCO_3} mol.m ⁻³	S_{NH_4} gN.m ⁻³	S_{NH_3} gN.m ⁻³	S_{ac} gKOl.m ⁻³	S_{hac} gKOl.m ⁻³	S_{pro} gKOl.m ⁻³	S_{hpr} gKOl.m ⁻³	Hız, p_j (gKOl(mol).m ⁻³ .gün ⁻¹)
15. CO ₂ /HCO ₃ dengesi	-1			1	-1							$k_{eq,CO_2/HCO_3} (S_{HCO_3} S_H - S_{CO_2} K_{CO_2/HCO_3})$
16. NH ₄ /NH ₃ dengesi				-1	1	14	14					$k_{eq,NH_4/NH_3} (S_{NH_3} S_{CO_2} - S_{NH_4} S_{HCO_3} K_{NH_4/NH_3} / K_{CO_2/HCO_3})$
17. HAc/Ac dengesi				-1	1			-64	64			$k_{eq,hac/ac} (S_{ac} S_{CO_2} - S_{hac} S_{HCO_3} K_{hac/ac} / K_{CO_2/HCO_3})$
18. HPro/Pro dengesi				-1	1					-112	112	$k_{eq,hpro/pro} (S_{pro} S_{CO_2} - S_{hpro} S_{HCO_3} K_{hpro/pro} / K_{CO_2/HCO_3})$

Çizelge 2.19. Siegrist vd (2002) tarafından önerilen birincil, ikincil ve üçüncül arıtma çamur karışımı için kinetik parametreler

Parametre →		k_H gün ⁻¹	$\mu_{max,i}$ gün ⁻¹	$K_{S,i}$ gKOİ.m ⁻³	Y_i gKOİ.gKOİ ⁻¹	$k_{d,i}$ gün ⁻¹	$K_{L,ac,i}$ gKOİ.m ⁻³	$K_{L,H2,i}$ gKOİ.m ⁻³	$K_{L,H,i}$ mol.m ⁻³	$K_{L,NH3,i}$ gN.m ⁻³	$k_{eq,A/B}$ m ³ .mol ⁻¹ .gün ⁻¹	$K_{A/B}$ mol. m ⁻³
Proses j ↓	Bileşen i ↓											
2		0,25										
3	aa		4,0	50	0,15				0,01			
4	su		4,0	50	0,15				0,01			
5	fa		0,6	1000	0,045		1500	0,003	$5 \cdot 10^{-4}$			
6	pro		0,6	20	0,05		1500	0,001	$5 \cdot 10^{-4}$	25		
7	ac		0,37	40	0,025				$5 \cdot 10^{-4}$	17		
8	H ₂		2,0	0,001	0,045				$5 \cdot 10^{-4}$			
9						3,2						
10						3,2						
11						0,18						
12						0,18						
13						0,2						
14						1,2						
15											10,0	$7,1 \cdot 10^{-4}$
16											10,0	$1,0 \cdot 10^{-6}$
17											10,0	0,025
18											10,0	0,019

Çizelge 2.20. Siegrist vd (2002) tarafından önerilen sıcaklık katsayıları

Parametre Proses	Bileşen	k_H	$\mu_{\max,i}$	$K_{S,i}$	$K_{d,j}$	$K_{I,ac,j}$	$K_{I,H2,j}$	K_I NH _{3,j}	K_{eg} A/B	$K_{A/B}$
2		0,024								
3	Aa		0,069	0,069						
4	Su		0,069	0,069						
5	Fa		0,055	0,035		0	0,08			
6	Pro		0,055	0,1		0	0,08	0,061		
7	Ac		0,069	0,1				0,086		
8	H ₂		0,069	0,08						
9					0,069					
10					0,069					
11					0,055					
12					0,055					
13					0,069					
14					0,069					
15										0,004
16									0,063	
17									-0,04	
18									-0,04	

Çizelge 2.21. Siegrist vd (2002) modelinde kullanılan semboller ve ilgili birimlerin listesi

Sembol	Tanım	Birim
<i>Durum ve kompozisyon değişkenleri</i>		
S_i	Çözünmüş substrat konsantrasyonu	$gKOİ(mol).m^{-3}$
$S_{S,i}$	Sıvı-faz arayüzündeki gaz konsantrasyonu (i)	$gKOİ.m^{-3}_{gaz}$
X_S	Partikül biyopolimer konsantrasyonu	$gKOİ.m^{-3}$
X_i	Çözünmüş substrat olarak değerlendirilen biyokütle konsantrasyonu	$g_{BM}-KOİ.m^{-3}$
<i>Kinetik parametreler ve denge katsayıları</i>		
Y_i	I substratında gelişen i biyokütlesi için verim katsayısı	$g_{BM}-KOİ \ gKOİ^{-1}$
$k_{d,j}$	İçsel solunum katsayısı	$gün^{-1}$
k_H	Hidroliz sabiti	$gün^{-1}$
k_{La}	Gaz-sıvı kütle transfer katsayısı	$gün^{-1}$
$K_{S,i}$	I substratı için yarı doygunluk sabiti	$gKOİ.m^{-3}$
$I_{i,j}$	J prosesi için i substratının inhibisyon fonksiyonu	-
$K_{I,i,j}$	J prosesinde i substratına karşılık gelen inhibisyon katsayısı	$gKOİ.m^{-3}$
θ	Sıcaklık katsayısı	$^{\circ}C^{-1}$
$K_{A/B}$	Asit (A) –baz (B) çifti reaksiyonunda denge sabiti	$mol.m^{-3}$
$k_{eq,A/B}$	Asit (A) –baz (B) çifti reaksiyonunda kinetik sabiti	$m^3.mol^{-1}.gün^{-1}$

Çizelge 2.22. Siegrist vd (2002) modelinde kullanılan altsimgelerin anlamları

i	Partikül Bileşenler	Çözülmüş Bileşenler	Gaz Fazı Bileşenleri
S	Biyopolimerler		
in	İnert partikül		
BM	Biyokütle		
aa	Amino asitleri metabolize eden biyokütle	Amino asitler	
su	Şekerleri metabolize eden biyokütle	Monosakkaritler	
fa	Yağ asitlerini metabolize eden biyokütle	Uzun zincir yağ asitleri (LCFA)	
ac Hac	Asetatı metabolize eden biyokütle	Asetik asit	
Pro hpro	Propiyonatı metabolize eden biyokütle	Propiyonat Propiyonik asit	
H ₂	Hidrojen+ metabolize eden biyokütle	Hidrojen	Hidrojen
CH ₄ CO ₂		Metan	Metan
HCO ₃		Bikarbonat	Karbondiyoksit
NH ₄		Amonyum	
NH ₃		Amonyak	
In		İnert	

2.8. ADM1 Modeli

Anaerobik arıtıma proseslerinin modellenmesi çalışmaları uzun yıllardır birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Laboratuvarda yapılan deneysel çalışmalarda harcanan fazla zaman ve yüksek maliyetler göz önüne alınarak, anaerobik reaktörlerin dinamik davranışlarının araştırılmasında bu tip engellerden kaçınmak, verimli bir işletme ve proses tasarımı gerçekleştirmek amacıyla son 40 yılda birçok matematiksel model geliştirilmiştir. Anaerobik arıtmanın modellenmesi konusunda geliştirilen en son model IWA Anaerobik Digestion Model No.1 (ADM1) (Batstone vd 2002)'dir. ADM1 modelinin kurulmasındaki amaç anaerobik proseslerin modellenmesi çalışmalarının ortak bir platforma oturtulmasıdır. ADM1 genel kullanıma hitap etmesi nedeniyle atık çamur arıtımından, endüstriyel ve evsel atıksuların anaerobik arıtımına kadar çok farklı atık türlerinde başarıyla uygulanabilmektedir.

ADM1, dezentegrasyon ve hidroliz, asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesis basamaklarından oluşturulmuş bir yapısal modeldir. Biyokimyasal kinetik matris Çizelge 2.29 ve 2.30'da sunulmuş ve model yapısının genel görünümü Şekil 2.9'da verilmiştir. Hücre dışı çözünabilirlik basamakları dezentegrasyon ve hidroliz olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır ve ilk aşama biyolojik olmayan basamaktır. Bu basamakta kompozit partiküler substratlar, inert maddelere, partiküler karbonhidratlar, protein ve yağlara dönüştürülmektedir. İkinci basamak ise partiküler karbonhidratların, proteinlerin ve yağların sırasıyla monosakkaritlere, amino asitlere ve uzun zincirli yağ asitlerine enzimatik hidrolizle dönüşmesidir. Hidroliz nispeten saf substratların (selüloz,

nişasta ve protein gibi) parçalanması olarak tanımlanırken, dezentegrasyon asıl olarak, kompozit ve yığın (topak) haldeki partiküler maddenin (atık aktif çamur ya da ön çökeltme çamuru) parçalanmasıdır. Bütün parçalanma ve hidroliz prosesleri birinci derece kinetikle tanımlanmaktadır.

Asidojenlerin iki ayrı grubu, monosakkaritleri ve amino asitleri, karışık organik asitlere, hidrojene ve karbon dioksit'e parçalamaktadır. Akabinde organik asitler, LCFA'yı, bütiratı, valeratı (iki substrat için bir grup) ve propiyonatı kullanan asetojenik grup tarafından asetatlara, hidrojen ve karbon dioksit'e dönüştürülmektedir. Bu organizmalar tarafından üretilen hidrojen, hidrojen kullanan metanojenik grup ve asetat, asetiklastik metanojenik grup tarafından tüketilmektedir. Bütün temel hücre içi biyokimyasal reaksiyonlar için substrat alımı Monod tip kinetik ile tanımlanmıştır. Biyokütlenin ölümü birinci derece kinetik reaksiyonla ifade edilmektedir ve ölü biyokütle kompozit partikül olarak sistemde tutulmaktadır. İnhibisyon fonksiyonları pH (bütün gruplarda), hidrojen (asetojenik gruplarda) ve serbest amonyak (asetiklastik metanojenlerde) içermektedir. Hidrojen ve serbest amonyak inhibisyonu yarışmalı olmayan fonksiyonla tanımlanırken, hidrojen inhibisyonu iki ampirik eşitlikten birisiyle tanımlanmaktadır. Azotun sınırlı ve bu iki organik asiti kullanan grup tarafından bütirat ve valeratın yarışmalı alımı olduğunda büyümeyi sınırlamak amacıyla inorganik azot için (amonyak, amonyum) diğer alım-düzenleme fonksiyonları ikinci derece Monod kinetikleri ile ifade edilmektedir.

Fiziko kimyasal prosesleri tanımlamak için modele dahil edilen mekanizmalar asit baz reaksiyonları (hidrojen iyonu, serbest amonyak ve karbondioksit konsantrasyonlarını hesaplamak için) ve dengede olmayan sıvı gaz transferidir. Katı madde çökmesi modele dahil edilmemiştir. Modelde diferansiyel ve cebirsel eşitlik setleri olarak bir reaktör için 26 dinamik durum konsantrasyon değişkeni, 19 biyokimyasal kinetik proses, 3 gaz-sıvı transfer kinetik proses ve 8 adet örtülü cebirsel değişken bulunmaktadır. Modelde diferansiyel eşitlik setleri olarak bir reaktör için 32 adet dinamik durum konsantrasyon değişkeni ve ilave 6 adet asit-baz kinetik proses değişkeni bulunmaktadır.

2.8.1. Anaerobik parçalanma ve jenerik proses modellerin önemi

Yüksek organik yükleme hızları ve düşük çamur üretimi, anaerobik proseslerin diğer biyolojik proseslere oranla sahip olduğu avantajlardan birkaçıdır. Fakat anaerobik prosesin içerdiği en önemli özelliklerden biri enerji üretimidir. Pozitif net enerji üretiminin yanı sıra üretilen biyogaz fosil yakıtların yerini almakla beraber küresel ısınmaya etki eden sera gazlarının azalmasına da pozitif etkide bulunmaktadır. Bu gelişmelerin devamında gelecekte atık arıtımı için anaerobik parçalanma proseslerinin popülaritesi artacaktır. Anaerobik parçalanmanın ilk genelleştirilmiş modelinden tahminen elde edilecek olan yararlar aşağıda verilmiştir;

- Büyük ölçekli tesis dizaynı, işletim ve optimizasyon için model uygulamalarını arttırmak,
- Büyük ölçekli tesislerde direkt uygulamayı amaçlayan proses optimizasyonu ve kontrolünde ileri çalışmaları geliştirmek,

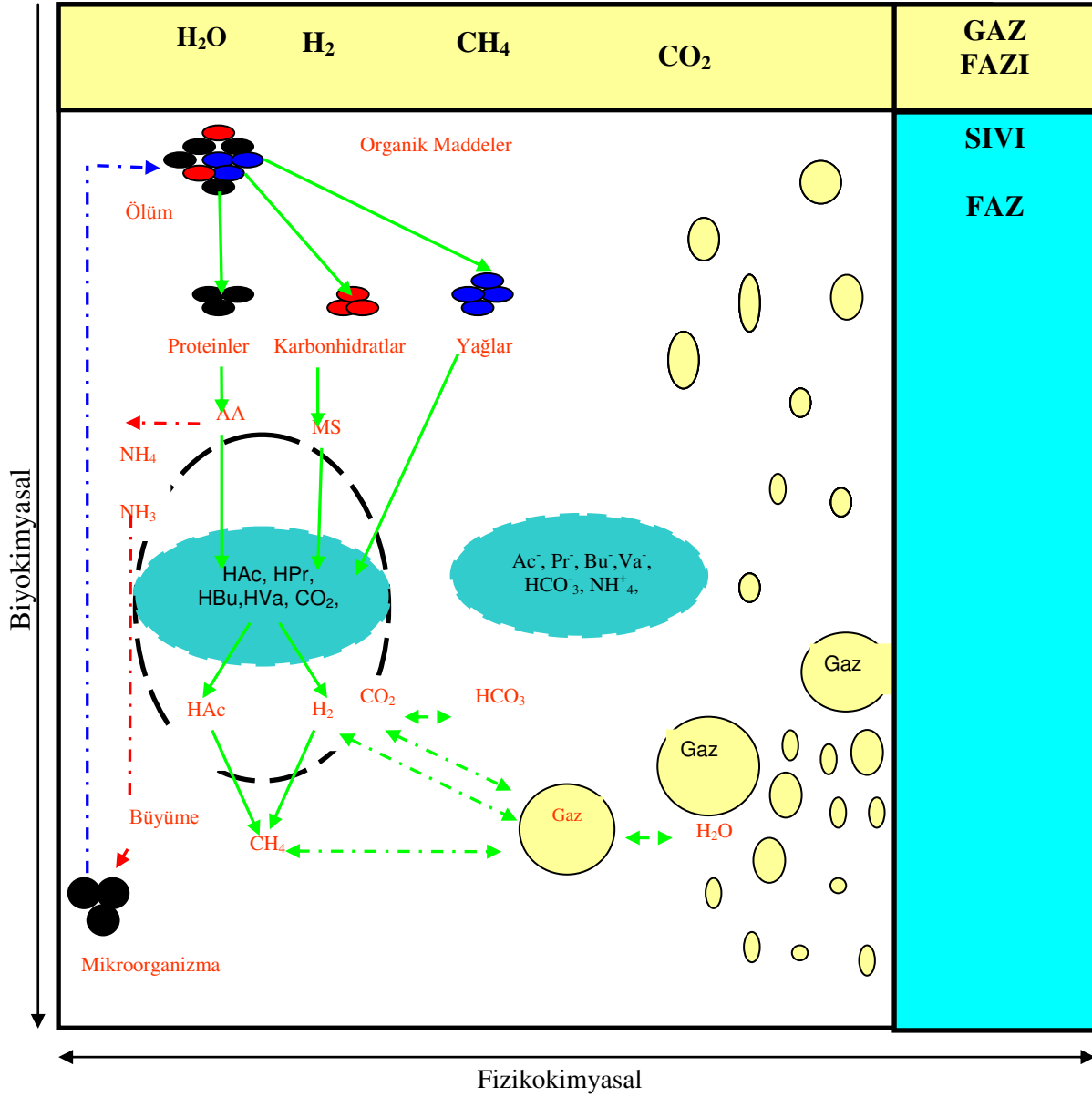
- Modelin daha çok geliştirilmesi ve validasyon çalışmaları için genel sonuçların karşılaştırılabilir ve uyumlu yapılmasını sağlamak,
- Araştırmadan endüstriye teknoloji transferine yardımcı olacaktır.

Yukarıda verilen noktaların çoğu pratik ve endüstriyel uygulamalarla ilgilidir. Gerçekten, bu generik (genel durum) proses modelinin uygulamasından elde edilen yararların kazanılabildiği alanlardan biridir. Yıllar boyunca geliştirilen farklı anaerobik modellerin mühendisler, proses teknoloji tedarikçisi ve operatörler tarafından kullanımı sınırlı sayıda gerçekleşmiştir. Modellerde bulunan değişkenlerin geniş aralıkta bulunması ve bu değişkenlerin spesifik yapısı bu modellerin kullanımını sınırlayan iki önemli faktördür.

2.8.2. Anaerobik parçalanmadaki dönüşüm prosesleri

Anaerobik parçalanma dönüşüm prosesleri Şekil 2.9’da sunulduğu üzere iki bölüme ayrılabilir.

- (1) Biyokimyasal: Bu reaksiyonlar normal olarak hücre içi ya da hücre dışı enzimler tarafından katalizlenmektedir ve uygun organik madde bulunduğunda gerçekleşmektedir. Kompozitlerin (ölü biyokütle) partiküler dezentegrasyonu ve sonrasındaki çözünür monomerlere enzimatik hidrolizi hücre dışı prosestir. Çözünebilir materyallerin organizmalar tarafından parçalanması hücre içi proseslerdir ve bu prosesin sonucunda biyokütle artması ve ölümü gerçekleşmektedir.
- (2) Fiziko-kimyasal: Bu prosesler biyolojik olarak gerçekleşmezler ve harici iyon birleşmesi/ayrılması ve gaz-sıvı transferi gibi prosesleri içermektedir. Çökelme fizikokimyasal bir prosestir ancak bu modelin içeriğinde bulunmamaktadır.



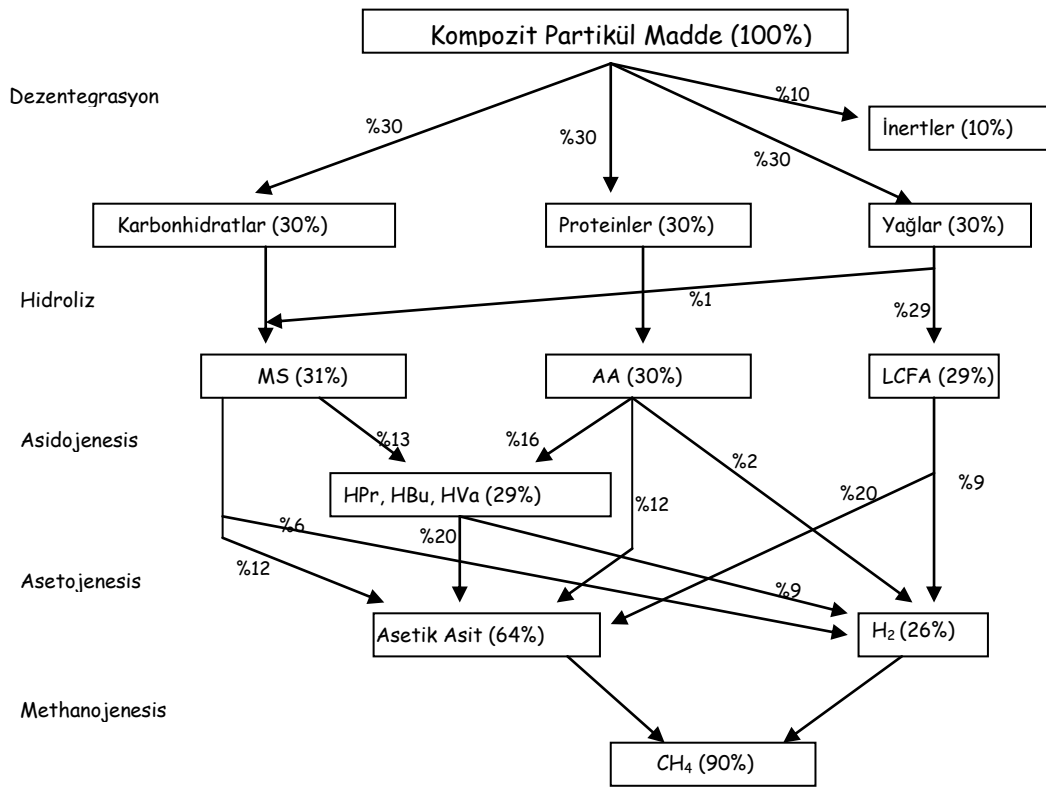
Şekil 2.9. Modelde kullanılan anaerobik parçalanma dönüşüm prosesleri

(Anaerobik parçalanmadaki biyokimyasal reaksiyonlar tersinmeden gerçekleşirken, fizikokimyasal reaksiyonlar tersinir olarak gerçekleşmektedir. Kısaltmaların içerikleri MS (monosakkaridler), AA (aminoasitler), LCFA (uzun zincirli yağ asitleri), LCFA⁻ (uzun zincirli yağ asitlerinin temel eşdeğeri), HVa (valerik asit), Va⁻ (valerat), HBu (bütirik asit), Bu⁻ (bütirat), HPr (proponik asit), Pr⁻ (propionat), HAc (asetik asit), Ac⁻ (asetat))

Giren KOİ'nin önemli bir bölümünün anaerobik olarak parçalanabilir fraksiyona sahip olmaması durumunda (Gosset ve Belser 1982), mevcut parçalanabilir substrat ve toplam giren kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) arasındaki farkın tanımlanması çok önemlidir. Nihai biyolojik parçalanabilirlik faktörü (D), temel olarak bütün basamakları ve KOİ akışını etkileyen giriş KOİ'sinin önemli bir karakteristiğidir. Girişte D=1 yani tamamıyla parçalanabilir organik içeriğe sahip giriş değeri nadiren bulunmaktadır. Genel olarak substrat KOİ'nin parçalanabilir içeriğini ifade etmek için kullanılırken, inert fraksiyon (1-D) çözünür (S₁) ve partikül halde (X₁) inertleri tanımlamaktadır.

Biyokimyasal eşitlikler birçok modelin esasıdır ve anaerobik sistemlerde sadece bu eşitliklerin kullanılması uygundur. Bununla birlikte, biyokimyasal reaksiyonların fizikokimyasal durumlarının (pH ve gaz konsantrasyonu gibi) biyokimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkilerini tanımlamak için fizikokimyasal dönüşümler modele dahil edilmiştir.

Bu modelde kullanılan KOİ akısı Şekil 2.10'da verilmiştir. KOİ akısı tanımında kompozit maddenin %10'unun inert olduğu ve kalan kısmın ise eşit olarak karbonhidratlardan, proteinlerden ve yağlardan oluştuğu varsayımı yapılmıştır. KOİ akısı monosakkarit ve amino asitlerin asidojenesis nedeniyle farklı başlangıç materyalleri ve farklı ürün fraksiyonları için önemli derecede değişiklik gösterebilmektedir.



Şekil 2.10. %10 inert, %30 karbonhidrat, %30 protein ve %30 yağdan oluşan partikül kompozit için KOİ akısı

2.8.3. Adlandırma, durum değişkenleri ve ifadeler

Biyokütleyi tanımlamak için $C_5H_7O_2N$ 'in ampirik formülü kullanılmıştır (Henze vd 1987). KOİ ($kgKOİm^{-3} \equiv gKOİm^{-1}$) temel birim seçilmiştir. Çünkü konsantrasyonlarda atıksu karakteristiğinin ölçüsünü belirlemekte, yukarı akımlı ve gazdan faydalanan endüstrilerde kullanıldığında, karbon oksidasyon durum dengesinde ve IWA aktif çamur modeliyle birlikte kısmi uyumu sağlamak için KOİ kullanılmaktadır (Henze vd 1987). Molar temel ($kmol m^{-3} \equiv M$), inorganik karbon (CO_2 ve HCO_3^-) ve inorganik azot (NH_4^+ ve NH_3) gibi KOİ değeri bulunmayan bileşenler için kullanılmaktadır.

Fizikokimyasal eşitlikler için M ve kgKOİm^{-3} birimleri logaritmik tabana çevrimi kolaylaştırmak için seçilmiştir. kgKOİm^{-3} kullanımı aktif çamur modelleri ile ve gKOİm^{-3} (mgKOİl^{-1}) yaygın olarak aerobik arıtma genel pratiği ile uyuşmamaktadır. Buna rağmen mgKOİl^{-1} kullanımı nispeten basittir ve sadece K_s değerinin değiştirilmesi ve pK_a ve K_a değerlerinin modifikasyonu gerekmektedir. Çizelge 2.23’de ADM1’de kullanılan birimler verilmiştir.

Çizelge 2.23. ADM1’de kullanılan birimler

Ölçümler	Birimler
Konsantrasyon	kgKOİm^{-3}
Konsantrasyon (KOİ yokluğunda)	KmolC m^{-3}
Konsantrasyon (KOİ ve azot yokluğunda)	KmolN m^{-3}
Basınç	Bar
Sıcaklık	K
Mesafe	m
Hacim	m^3
Enerji	J (Kj)
Zaman	D (gün)

Parametreler ve değişkenler; stokiyometrik katsayılar, denge katsayıları, kinetik parametreler ve dinamik durum ve cebirsel değişkenler olmak üzere dört ana gruba ayrılmaktadır. Çizelge 2.24’de stokiyometrik katsayılar, Çizelge 2.25’de denge katsayıları ve sabitler, Çizelge 2.26’da kinetik parametreler ve hızlar ve Çizelge 2.27’de dinamik durum ve cebirsel değerler (türetilmiş değişkenler) verilmiştir.

Çizelge 2.24. Stokiyometrik katsayılar

Sembol	Tanımlamalar	Birimler
C_i	<i>i</i> elemanının karbon içeriği	KmolC kgKOİ^{-1}
N_i	<i>i</i> elemanının azot içeriği	KmolN kgKOİ^{-1}
$V_{i,j}$	<i>j</i> prosesindeki <i>i</i> elemanının hız katsayısı	kgKOİm^{-3}
$f_{\text{ürün, besin}}$	Substrattan ürün verimi (sadece katabolik)	kgKOİ kgKOİ^{-1}

Çizelge 2.25. Denge katsayıları ve sabitler

Sembol	Tanımlamalar	Birimler
H_{gas}	Gaz yasası sabiti (K_H^{-1} e eşit)	$\text{Bar M}^{-1}(\text{bar m}^3 \text{ kmol}^{-1})$
$K_{a, \text{asit}}$	Asit baz denge katsayısı	$\text{M}(\text{kmol}^{-3})$
K_H	Henry yasası sabiti	$\text{M bar}^{-1}(\text{kmol}^{-3} \text{ bar}^{-1})$
pK_a	$-\log_{10}[K_a]$	
R^1	Gaz yasası sabiti ($8.314 \cdot 10^{-2}$)	$\text{bar M}^{-1} \text{ K}^{-1}(\text{bar m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1})$
ΔG	Serbest enerji	Jmol^{-1}

Çizelge 2.26. Kinetik parametreler ve hızlar

Sembol	Tanımlamalar	Birimler
$k_{A/Bi}$	Asit baz kinetik parametresi	$M^{-1}g^{-1}$
K_{dec}	Birinci derece ölüm hızı	$gün^{-1}$
$I_{inhibitör, proses}$	İnhibisyon fonksiyonu	
k_{proses}	Birinci derece parametre (hidroliz için normal)	$gün^{-1}$
k_{La}	Gaz sıvı transfer katsayısı	$gün^{-1}$
$K_{I, inhibitör, besin}$	%50 inhibe eden konsantrasyon	$kgCODm^{-3}$
$k_{m, proses}$	Monod maksimum spesifik alım hızı (μ_{max}/Y)	$kgCOD_S\ kgCOD_X^{-1}\ gün^{-1}$
$K_{S, proses}$	Yarı doygunluk değeri	$kgCOD_S\ m^{-3}$
ρ_j	Proses J 'nin kinetik j 'nin hızı	$kgCOD_S\ m^{-3}\ gün^{-1}$
Y_{besin}	Besinden biyokütle verim sabiti	$kgCOD_X\ kgCOD_S^{-1}$
μ_{MAX}	Monod maksimum spesifik çoğalma hızı (μ_{max}/Y)	$gün^{-1}$

Çizelge 2.27. Dinamik durum ve cebirsel değerler (Türetilmiş değişkenler)

Sembol	Tanımlamalar	Birimler
pH	$-\log_{10}[H^+]$	
$p_{gaz, i}$	i gazının basıncı	Bar
P_{gaz}	Toplam gaz basıncı	Bar
S_i	Ayrışabilir i bileşeni	$Kg\ KOI\ m^{-3}$
$t_{res, X}$	Katıların uzatılmış alıkonma süresi	$gün$
T	Sıcaklık	K
V	Hacim	m^3
X_i	i partikül bileşeni	$kgKOIm^{-3}$

Dinamik durum değişkenleri; ADM1 proses hızları, proses konfigürasyon modeli, girdiler ve başlangıç koşulları tanımlanarak diferansiyel eşitliklerin çözümüyle belirlenmiş zamanlar için hesaplanmaktadır. Diferansiyel ve cebirsel eşitlikler (DAE) kullanıldığında, t anındaki sistem durumu 26 durum değişkeni yardımıyla her bir tankta tam olarak tanımlanmıştır. Asit baz reaksiyonlarının hızlı dinamikleri nedeniyle 32 adet durum değişkeninin bulunduğu diferansiyel eşitlikler kullanıldığında da doğrudur. Çizelge 2.28’de dinamik durum değişken karakteristikleri verilmiştir.

2.8.4. ADM1 biyokimyasal reaksiyonlarının yapısı

Geliştirilen son anaerobik parçalanma modelleri ara ürünleri içermektedir. Yapısal modellerin bilimsel ve uygulamaya yönelik avantajları mevcuttur. Model, asidojenesis (fermantasyon), asetojenesis (organik asitlerin anaerobik oksidasyonu) ve metanojenesis olmak üzere üç temel biyokimyasal (hücresel) basamak ve hücre dışı (kısmi olarak biyolojik olmayan) dezentegrasyon basamağını içermektedir. Proseslerden üçü (hidroliz, asidojenesis ve asetojenesis) paralel reaksiyonlara sahiptir.

Çizelge 2.28. Dinamik durum değişken karakteristikleri (DAE)

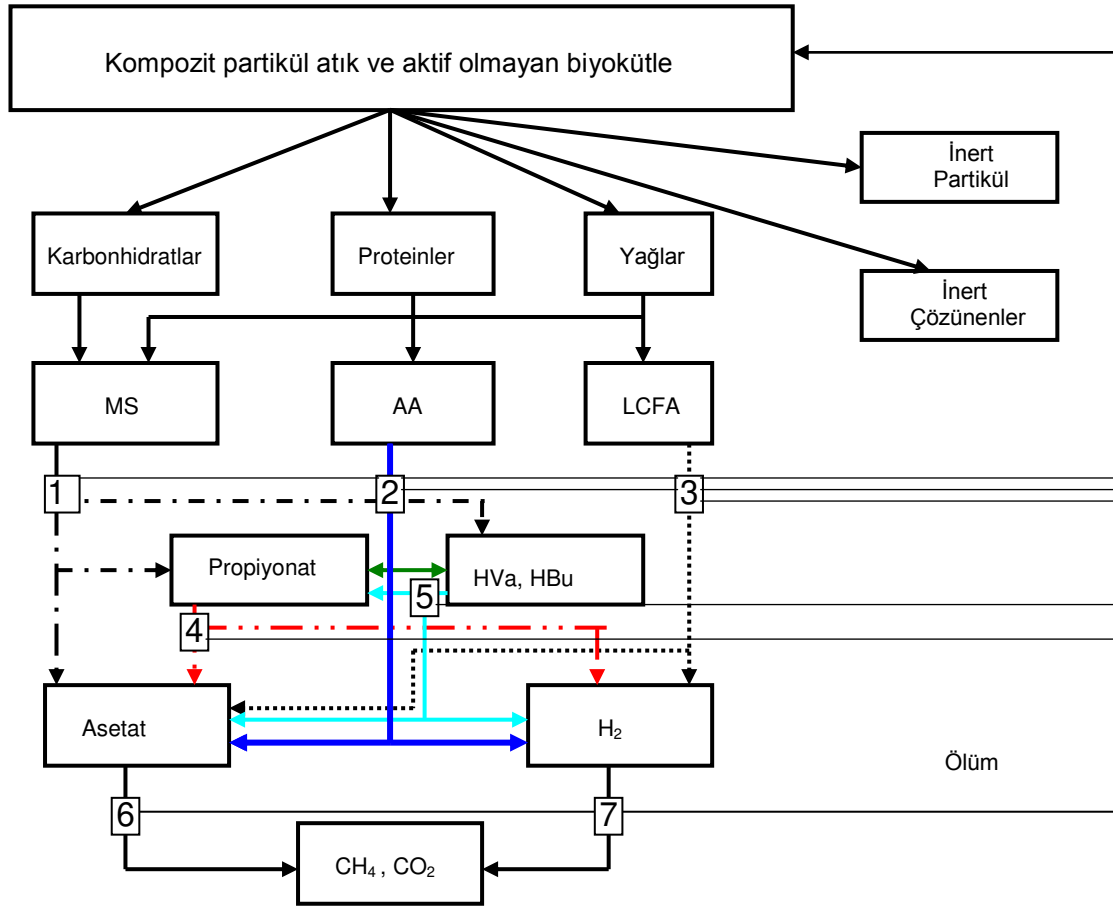
İsim	İ ¹	Tanımlama	Birimler ²	Moleküler Ağırlık	gKOİ.mol ⁻¹	Karbon İçeriği (C _i)	Azot İçeriği (N _i)
X _c	13	Kompozit		Değişken	Değişken	Değişken	Değişken
X _{ch}	14	Karbonhidratlar		Değişken	Değişken	0.0313	0
X _{pr}	15	Proteinler		Değişken	Değişken	Değişken	Değişken
X _{li}	16	Yağlar		806	2320	0.0220	0
X _l	24	Partikül inertler		Değişken	Değişken	Değişken	Değişken
S _l	12	Çözünebilir inertler		Değişken	Değişken	Değişken	Değişken
S _{su}	1	Monosakkaritler		180	192	0.0313	0
S _{aa}	2	Amino asitler		Değişken	Değişken	Değişken	Değişken
S _{fa}	3	Toplam LCFA		256	736	0.0217	0
S _{va}	4	Toplam valerate		102	208	0.0240	0
S _{bu}	5	Toplam butirat		88	160	0.0250	0
S _{pro}	6	Total propiyonat		74	112	0.0268	0
S _{ac}	7	Toplam asetat		60	64	0.0313	0
S _{h2}	8	Hidrojen		2	16	0	0
S _{ch4}	9	Metan		16	64	0.0156	0
S _{IC}	10	İnorganik karbon	M	44	0	1	0
S _{IN}	11	İnorganik azot	M	17	0	0	1
X _{su-h2}	17-23	Biyokütle		113	160	0.0313	0.00625
S _{cat}		Katyonlar	M	Değişken	0	0	0
S _{an}		Anyonlar	M	Değişken	0	0	0

1. Proses kinetikleri ve sitokiyometrik matris Çizelge 2.29. ve 2.30'da görülmektedir.
2. Aksi belirtilmedikçe, kgKOİm⁻³

Karbonhidratlara, proteinlere ve yağ partiküler substratlara dezentegre olan kompleks kompozit partiküler atıkların homojen olduğu varsayılmaktadır. Böylece atık aktif çamur parçalanmasının modellenmesi kolaylaştırılmaktadır. Bununla beraber, birincil substratın, substratın tümü için kabul edilen kinetik ve biyolojik parametreler ile ifade edilebilmesi de bu sayede gerçekleşmektedir (Pavlostathis ve Gossett 1988). Aynı zamanda kompleks partiküler madde havuzu, ölen biyokütlenin sisteme geri dönmesini sağlamak için bir basamak rolü de görmektedir. Böylece dezentegrasyon adımı birçok işlevi (liziz, enzimatik olmayan ölüm, faz ayrımı, ön arıtma) birden yerine getirmektedir.

Modeldeki bütün hücre dışı reaksiyonlar birinci derece kinetikle ifade edilmektedir. Bu yaklaşımın biyokimyasal proseslerin tümünün toplam etkisini yansıtan deneysel bir ifade olduğu kabul edilmektedir (Eastman ve Ferguson 1981). Hücre içinde gerçekleşen reaksiyonlar ise 3 şekilde ifade edilmektedir. Bunlar; substratın mikroorganizmalar tarafından kullanılması, mikroorganizmaların büyümesi ve ölmesi reaksiyonlarıdır. Modelde, Monod tipi kinetiğine dayanan substratın mikroorganizmalar tarafından kullanılması anahtar hız ifadesidir. Çoğalma ve substrat kullanımı olaylarının birbirinden ayrılması ve değişken verimlere imkan sağlanması nedeniyle substrat temelli kinetik kullanılmıştır. Modelde, Michaelis-Menten olarak adlandırılan temel kinetikler kullanılabilir, fakat bu otokataliz için genel kullanım olarak adlandırılmamıştır. Speece'in (1996) yaptığı gibi modelde Monod tip adlandırma kullanılmıştır. Biyokütle çoğalması substrat alım hızıyla orantılıdır. Biyokütle ölümü (kompozit partikül materyal) birinci derece kabul edilmiş ve bağımsız bir set denklik ile

ifade edilmiştir. Şekil 2.11’de biyokimyasal reaksiyonları içeren anaerobik model verilmiştir.



Şekil 2.11. Biyokimyasal prosesleri içeren anaerobik model

(1) Şekerlerden asidojenesis; (2) Amino asitlerden asidojenesis; (3) LCFA’dan asetojenesis; (4) Propiyonattan asetojenesis; (5) Bütirat ve valerattan asetojenesis; (6) Asetiklastik metanojenesis ve (7) Hidrogenotrophik metanojenesis.

2.8.5. Hız eşitlik matrisleri

Biyokimyasal reaksiyonlar için proses hızları ve sitokiyometrik matrisler Çizelge 2.29’da (çözünmüş bileşenler) ve Çizelge 2.30’da (partikül kompozit) verilmiştir. Bu çizelgelerde fizikokimyasal (sıvı-gaz transferi gibi) hız eşitlikleri bulunmamaktadır. Hız denklemi matrisi, model içeriğinde bulunan bileşenlerin (indeks i) ve işlemlerin (indeks j) kolay bir şekilde görselleşmesini sağlamaktadır: bileşenler ve işlemler ilk satır ve sütunda göreceli olarak gösterilmekte, böylece ilerleyen satırlar bileşenleri değiştirirken, ilerleyen sütunlar prosesi değiştirmektedir. Son sütunda proses hızı (ρ_j) gösterilmekte ve her satır-sütun kesişmesinde karşısındaki proses (satırdaki) için bileşenin (sütundaki) katsayısı ($v_{i,j}$) verilmektedir. Bu şekilde, ürünlerin toplamından (katsayı oranı) verilen toplam reaksiyon oranı ($\sum_j v_{i,j}, \rho_j$) her bileşen için değerlendirilmektedir.

Çizelge 2.29. Çözünebilir bileşenler için biyokimyasal hız katsayıları ($v_{i,j}$) ve kinetik hız eşitlikleri (ρ_j) ($i=1-12$; $j=1-8$)

Bileşen →	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Hız (ρ_j , kgCODm ⁻³ d ⁻³)
j	Proses ↓	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{h2}	S_{ch4}	S_{IC}	S_{IN}	S_I	
1	Dezenteegrasyon												$f_{sl,xc}$	$k_{dis}X_c$
2	Karbonhidratların hidrolizi	1												$k_{hyd,ch}X_{ch}$
3	Proteinlerin hidrolizi		1											$k_{hyd,pr}X_{pr}$
4	Yağların hidrolizi	$1 - f_{fa,li}$		$f_{fa,li}$										$k_{hyd,li}X_{li}$
5	Şekerlerin alımı	-1				$(1 - Y_{su})f_{bu,su}$	$(1 - Y_{su})f_{pro,su}$	$(1 - Y_{su})f_{ac,su}$	$(1 - Y_{su})f_{h2,su}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,5}$	$-(Y_{su})N_{bac}$		$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Amino asitlerin alımı		-1		$(1 - Y_{aa})f_{va,aa}$	$(1 - Y_{aa})f_{bu,aa}$	$(1 - Y_{aa})f_{pro,su}$	$(1 - Y_{aa})f_{ac,aa}$	$(1 - Y_{aa})f_{h2,aa}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,6}$	$N_{aa} - (Y_{aa})N_{bac}$		$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	LCFA alımı			-1				$(1 - Y_{fa})0.7$	$(1 - Y_{fa})0.3$			$-(Y_{fa})N_{bac}$		$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Valerat alımı				-1		$(1 - Y_{c4})0.54$	$(1 - Y_{c4})0.31$	$(1 - Y_{c4})0.15$			$-(Y_{c4})N_{bac}$		$k_{m,c4} \frac{S_w}{K_s + S_w} X_{c4} \frac{1}{1 + S_w/S_w} I_2$
		Monosakaritler (kgCOD m ⁻³)	Amino asitler (kgCOD m ⁻³)	Uzun Zincirli Yağ Asitleri (kgCOD m ⁻³)	Toplam valerar (kgCOD m ⁻³)	Toplam bütirat (kgCOD m ⁻³)	Toplam Propiyonat (kgCOD m ⁻³)	Toplam asetat (kgCOD m ⁻³)	Hidrojen gazı (kgCOD m ⁻³)	Metan gazı (kgCOD m ⁻³)	İnorganik karbon (kmolC m ⁻³)	İnorganik azot (kmolN m ⁻³)	Çözünebilir inertler (kgCOD m ⁻³)	İnhibisyon faktörleri (3.7): $I_1 = I_{Ph} I_{N,lim}$ $I_2 = I_{Ph} I_{N,lim} I_{h2}$ $I_3 = I_{Ph} I_{N,lim} I_{NH3,Xac}$

Çizelge 2.29. (Devam) Çözünebilir bileşenler için biyokimyasal hız katsayıları ($v_{i,j}$) ve kinetik hız eşitlikleri (ρ_j) ($i=1-12$; $j=9-19$)

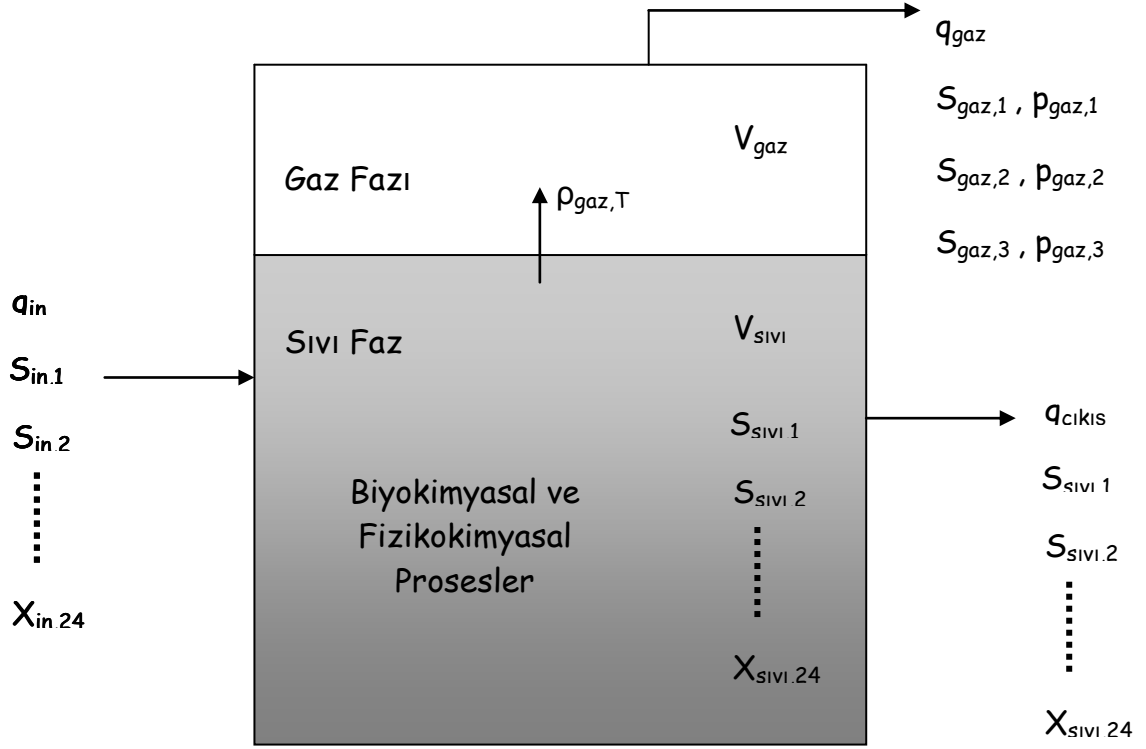
Bileşen →	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Hız (ρ_j , kgCODm ⁻³ d ⁻³)
j	Proses ↓	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{h2}	S_{ch4}	S_{IC}	S_{IN}	S_I	
9	Bütirat alımı					-1		$(1-Y_{c4})0.8$	$(1-Y_{c4})0.2$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,12}$	$-(Y_{c4})N_{bac}$		$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} \frac{X_{c4}}{1 + S_{bu}/S_{bu}} I_2$
10	Propiyonat alımı						-1	$(1-Y_{pro})0.57$	$(1-Y_{pro})0.43$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,10}$	$-(Y_{pro})N_{ba}$		$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} \frac{X_{pro} I_2}{c}$
11	Asetat alımı							-1		$(1-Y_{aa})$	$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,11}$	$-(Y_{ac})N_{bac}$		$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} \frac{X_{ac} I_3}{c}$
12	Hidrojen alımı								-1	$(1-Y_{aa})$				$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} \frac{X_{h2} I_1}{c}$
13	X_{su} ölümü													$k_{dec,Xsu} X_{su}$
14	X_{aa} ölümü													$k_{dec,Xaa} X_{aa}$
15	X_{fa} ölümü													$k_{dec,Xfa} X_{fa}$
16	X_{c4} ölümü													$k_{dec,Xc4} X_{c4}$
17	X_{pro} ölümü													$k_{dec,Xpro} X_{pro}$
18	X_{ac} ölümü													$k_{dec,Xac} X_{ac}$
19	X_{h2} ölümü													$k_{dec,Xh2} X_{h2}$
		Monosakkaritler (kgCOD m ⁻³)	Amino asitler (kgCOD m ⁻³)	Uzun Zincirli Yağ Asitleri (kgCOD m ⁻³)	Toplam valerlar (kgCOD m ⁻³)	Toplam bütirat (kgCOD m ⁻³)	Toplam Propiyonat (kgCOD m ⁻³)	Toplam asetat (kgCOD m ⁻³)	Hidrojen gazı (kgCOD m ⁻³)	Metan gazı (kgCOD m ⁻³)	İnorganik karbon (kmolC m ⁻³)	İnorganik azot (kmolN m ⁻³)	Çözünür inerte (kgCOD m ⁻³)	İnhibisyon faktörleri (3.7): $I_1 = I_{Ph} I_{IN,lim}$ $I_2 = I_{Ph} I_{IN,lim} I_{h2}$ $I_3 = I_{Ph} I_{IN,lim} I_{NH3,Xac}$

Çizelge 2.30. Partiküler bileşenler için biyokimyasal hız katsayıları ($v_{i,j}$) ve kinetik hız eşitlikleri (ρ_j) ($i=13-24$; $j=1-9$)

Bileşen →	i	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Hız (ρ_j , kgCODm ⁻³ d ⁻³)
j	Proses ↓	X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_I	
9	Bütirat alımı								Y_{c4}					$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} \frac{X_{c4}}{1 + S_{su}/S_{bu}} I_2$
10	Propiyonat alımı									Y_{pro}				$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Asetat alımı										Y_{ac}			$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Hidrojen alımı											Y_{h2}		$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	X_{su} ölümü	1				-1								$k_{dec,Xsu} X_{su}$
14	X_{aa} ölümü	1					-1							$k_{dec,Xaa} X_{aa}$
15	X_{fa} ölümü	1						-1						$k_{dec,Xfa} X_{fa}$
16	X_{c4} ölümü	1							-1					$k_{dec,Xc4} X_{c4}$
17	X_{pro} ölümü	1								-1				$k_{dec,Xpro} X_{pro}$
18	X_{ac} ölümü	1									-1			$k_{dec,Xac} X_{ac}$
19	X_{h2} ölümü	1										-1		$k_{dec,Xh2} X_{h2}$
		Monosakkaritler (kgCOD m ⁻³)	Amino asitler (kgCOD m ⁻³)	Uzun Zincirli Yağ Asitleri (kgCOD m ⁻³)	Toplam valerlar (kgCOD m ⁻³)	Toplam bütirat (kgCOD m ⁻³)	Toplam Propiyonat (kgCOD m ⁻³)	Toplam asetat (kgCOD m ⁻³)	Hidrojen gazı (kgCOD m ⁻³)	Metan gazı (kgCOD m ⁻³)	İnorganik karbon (kmolC m ⁻³)	İnorganik azot (kmolN m ⁻³)	Çözünbilir inceeriler (kgCOD m ⁻³)	İnhibasyon faktörleri(3.7): $I_1=I_{Ph}I_{N,lim}$ $I_2=I_{Ph}I_{N,lim}I_{h2}$ $I_3=I_{Ph}I_{N,lim}I_{NH3,Xac}$

2.8.6. Tek aşamalı CSTR’da model uygulaması

İlk aşamada model diferansiyel ve cebirsel eşitliklerinin (DAE) çözülmesi amacıyla kullanılan programlara ihtiyaç duymaktadır. İkinci aşamada sadece diferansiyel eşitlik (DE) çözülmesi amacıyla kullanılan programlara gerek duyulmaktadır, fakat diferansiyel eşitlik setleri sabittir (katıdır) ve artan sayıda hata ile tanımlanmaktadır. Anaerobik tank sabit hacimli tam karışımli sistemdir ve Şekil 2.12 sunulmuştur.



Şekil 2.12. Tipik tek-tanklı çürütücü

q =debi, m^3g^{-1} ; V =hacim, m^3 ; $S_{akım,i}$ = çözünebilir bileşenlerin konsantrasyonu; $X_{akım,i}$ = partikül haldeki bileşenlerin konsantrasyonu (hepsi $kgKOİm^{-3}$); i bileşendir.

2.8.6.1. Sıvı faz eşitlikleri

Her bir durum bileşeni için kütle dengesi Eşitlik 2.9.’daki gibi yazılabilmektedir;

$$\frac{dV S_{sıv,i}}{dt} = q_{giriş} S_{giriş,i} - q_{çıkış} S_{sıv,i} + V \sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j} \quad (2.9)$$

Burada $\sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j}$ terimi, j prosesi için spesifik kinetik hızların $v_{i,j}$ ile çarpımının toplamıdır.

Eğer hacim sabit kabul edilirse ($q = q_{giriş} = q_{çıkış}$), Eşitlik 2.9., Eşitlik (2.10) $S_{sıv,i}$ deki gibi yazılabilmektedir. Eğer hacim zamanla sabit değilse, bu dinamik durum

değişkenidir ve $dS_{siv,i}/dt$ eşitliklerindeki dinamik durum konsantrasyonunu tanımlamak için zincir kuralı kullanılmalıdır.

$$\frac{dS_{siv,i}}{dt} = \frac{qS_{giriş,i}}{V_{siv}} - \frac{qS_{siv,i}}{V_{siv}} + \sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j} \quad (2.10)$$

Eğer konsantrasyon durumu alıkonma süresi ile değişiyorsa, örneğin, biyofilm sistemindeki katılar ya da yüksek hızlı reaktörlerde alıkonma süresi Eşitlik 2.11'deki ikinci terim (çıkış kütleli akış) değiştirilerek yazılabilmektedir.

$$\frac{dX_{siv,i}}{dt} = \frac{qX_{giriş,i}}{V_{siv}} - \frac{X_{siv,i}}{t_{tutunma,x} + V_{siv}/q} + \sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j} \quad (2.11)$$

Burada $t_{alıkonma, x}$ katıların alıkonmasını (d) simule etmek için hidrolik alıkonma süresinin üzerinde katı bileşenlerin bekleme süresidir (eğer $t_{alıkonma,x} = 0$ 'da, bütün katıların alıkonma süresi (SRT) V_{siv}/q 'dur). Bu mükemmel bir uygulama değildir, biyofilm sistemler oldukça komplekstir ve daha teorik katı alıkonma modelleri Bolle vd (1986) ve Buffiere vd (1998) tarafından yayınlanmıştır.

Çizelge 2.29'da ve 2.30'de ki hız eşitliklerine ilaveten, S_{H_2} , S_{CH_4} ve S_{IC} (yada S_{CO_2} uygulamaya bağlı) için sıvı/gaz transfer kinetik hızları (sıvı hacim-spesifik) eklenmelidir;

$$\rho_{T,H_2} = k_L a (S_{siv,H_2} - 16 K_{H,H_2} p_{gaz,H_2}) \quad (2.12)$$

$$\rho_{T,CH_4} = k_L a (S_{siv,CH_4} - 64 K_{H,CH_4} p_{gaz,CH_4}) \quad (2.13)$$

$$\rho_{T,IC} = k_L a (S_{siv,CO_2} - K_{H,CO_2} p_{gaz,CO_2}) \quad (2.14)$$

Burada $\rho_{T,i}$ i gazının transfer hızı ve S_{siv,CO_2} CO_2 'de olduğu gibi inorganik karbonun fraksiyonudur.

2.8.6.2. Gaz fazı eşitlikleri

Gaz faz hız eşitlikleri, sıvı faz eşitliklerine benzemektedir, fakat yatay akım giriş debisi mevcut değildir ve sadece dinamik durum bileşenleridir. Dinamik durumlar basınç (bar) veya konsantrasyon (M yada $kgKOİm^{-3}$) olabilmektedir. Modelde ideal gaz denklemini $p = SRT$ temel alan konsantrasyonlardan basınçların hesaplanmasıyla elde edilen gaz konsantrasyonu kullanılmaktadır. Burada S, M'deki konsantrasyondur. Sabit bir gaz hacmiyle gaz fazı için diferansiyel eşitlikler aşağıda verilmiştir;

$$\frac{dS_{gaz,i}}{dt} = -\frac{S_{gaz,i}q_{gaz}}{V_{gaz}} + \rho_{T,i}\frac{V_{siv}}{V_{gaz}} \quad (2.15)$$

V_{siv}/V_{gaz} terimi, gaz transfer kinetik hızı sıvı hacimde spesifik olduğunda gereklidir. Üç gaz için her gaz bileşeninin basıncı ideal gaz denklemi kullanılarak hesaplanabilmektedir (Paydalarındaki faktörler gazların KOİ eşdeğerleridir).

$$p_{gaz,H2} = S_{gaz,H2}RT/l \quad (2.16)$$

$$p_{gaz,CH4} = S_{gaz,CH4}RT/64 \quad (2.17)$$

$$p_{gaz,CO2} = S_{gaz,CO2}RT \quad (2.18)$$

Reaktör tepe boşluğunun su buharına doymuş olduğu kabul edilmektedir. Su buhar basıncının sıcaklıkla değişimi Eşitlik 2.19'da tanımlanmıştır. Eşitlikte su buhar basıncının yerine 0.013 barda 298K ve ΔH°_{vap} 43,980 J mol⁻¹ konulduğunda Eşitlik elde edilmektedir.

$$p_{gaz,H2O} = 0.0313 \exp\left(5290\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (2.19)$$

Burada T, K cinsinden sıcaklıktır. Gaz debisini hesaplamanın en temel yolu Eşitliği toplam gaz transferine eşitlemek, su buharı için düzeltmektir (Eşitlik 2.20).

$$q_{gaz} = \frac{RT}{P_{gaz} - p_{gaz,H2O}} V_{siv} \left(\frac{\rho_{T,H2}}{16} - \frac{\rho_{T,CH4}}{64} + \rho_{T,CO2} \right) \quad (2.20)$$

Burada P_{gaz} tepe boşluğu toplam basıncıdır (normalde 1.013 bar). Eğer tepe boşluğu basıncı değişirse, ya da gazın yukarı akışı varsa, gaz debisi basıncın kontrol döngüsüyle hesaplanabilmektedir. Bu yapılırken, gaz fazının basıncı, kısmi basınçtan hesaplanmalıdır (Eşitlik 2.21) ve debi, orifis boyunca kısıtlı debi için hesaplanmaktadır.

$$P_{gaz} = p_{gaz,H2} + p_{gaz,CH4} + p_{gaz,CO2} + p_{gaz,H2O} \quad (2.21)$$

$$q_{gaz} = k_p(P_{gaz} - P_{atm}) \quad (2.22)$$

Burada k_p borudaki kayıp katsayısı (m⁻³gün⁻¹bar⁻¹) ve P_{atm} dış (atmosferik) basınçtır. Bu fonksiyon, hidrolik nedeniyle gaz basıncının laboratuvarındaki reaktörlere oranla yüksek olabildiği uzun reaktörlerde avantaja sahiptir.

2.8.7. Önerilen biyokimyasal parametre değerleri, hassasiyet ve tahmin

Yapısal modellerin kompleksliğinden kaynaklı anahtar eleştiri parametrelerin çok fazla olmasıdır. Bazı önerilmiş sitokiyometrik katsayılar Çizelge 2.31'de verilmiştir. Yüksek hızlı mezofilik sistemler, mezofilik katı ve termofilik katı çürütücüler için niteliksel varyasyon ve hassasiyet gibi önerilmiş kinetik parametre değerleri Çizelge 2.32'de verilmiştir.

Anaerobik modeller için biyokimyasal parametre hesaplanması için metotlar literatürlerde az bulunan bir alandır. Parametre hesaplamak için strateji genellikle nümerik olarak optimize olması için biyokimyasal parametrelerin sayılarını minimize etmektir: (a) düşük seviyede çeşitlilikle parametreleri literatür değerlerinden almak, K_1 ve Y' 'de olduğu gibi; (b) benzer reaktör tasarımı ve besleme matrisine sahip çalışmalardan değişken parametreleri almak ve (c) hassasiyet, korelasyon ve tanımlanabilirlik nümerik analizleriyle parametreleri azaltmaktır. Bu azaltma prosesi genellikle asetojenik ve asetiklastik biyolojik grupların her biri için ya da optimal tahmin için hidrolizin bir yada iki parametresinin gereken nümerik hesaplamalarıyla sonuçlanmaktadır. Nümerik optimizasyon gerektiren parametreler genellikle yüksek değişkenliği ve model çıktılarına etki eden büyük değişikliklerin her ikisine de sahiptir.

Çizelge 2.31. Önerilen stokiyometrik parametreler ve kalitatif esneklik ile değişkenlik (Batstone vd 2002)

Parametre(ölçülebilir)	Tanımlama	Değer	Değişim	Not
$f_{sl,xc}$	Kompozitlerden çözünebilir inertler	0.1	2	1
$f_{xl,xc}$	Kompozitlerden partikül inertler	0.25	2	1
$f_{ch,xc}$	Kompozitlerden karbonhidratlar	0.2	2	1
$f_{pr,xc}$	Kompozitlerden proteinler	0.2	2	1
$f_{li,xc}$	Kompozitlerden yağlar	0.25	2	1
N_{xc}, N_i	Kompozitlerin ve inertlerin azot içeriği	0.002	2	1
$f_{fa,li}$	Yağlardan yağ asitleri	0.95	1	2
$f_{h2,su}$	Şekerlerden hidrojen	0.19	3	3
$f_{bu,su}$	Şekerlerden bütirat	0.13	3	3
$f_{pro,su}$	Şekerlerden propiyonat	0.27	3	3
$f_{ac,su}$	Şekerlerden asetat	0.41	3	3
$f_{h2,aa}$	Amino asitlerden hidrojen	0.06	2	3
N_{aa}	Amino asitlerdeki ve proteinlerdeki azot	0.007	2	3
$f_{va,aa}$	Amino asitlerden valerat	0.23	2	3
$f_{bu,aa}$	Amino asitlerden bütirat	0.26	2	3
$f_{pro,aa}$	Amino asitlerden propiyonat	0.05	2	3
$f_{ac,aa}$	Amino asitlerden asetat	0.40	2	3

Değişim = parametrenin değişkenliği 1 = prosesler arasında çok küçük değişim; 2= prosesler ve substratlar arasındaki değişim; 3= proses dahilindeki dinamik değişimler.

1. Genişlikçe değişim; aktif çamurda inertlerin tahmini için, Gosset ve Besler (1982)
2. Burada Palmitat trigliserit dayanmaktadır. Değişim %91-98 arasında LCFA zincir uzunluğuna bağlıdır.
3. Şekerlerden ve amino asitlerden ürün tahmini IWA ADM1 raporu Ek D'de verilmiştir.

Çizelge 2.32. Önerilmiş parametre değerleri ve kalitatif esneklik ile değişkenlik (Batstone vd 2002)

Parametre	Yüksek Hızlı Mezofilik (35°C)	Mezofilik Katı (35°C)	Termofilik Katı (55°C)	S	Var	Not
k_{dis} (gün ⁻¹)	0.4	0.5	1	3	3	1
k_{hyd_CH} (gün ⁻¹)	0.25	10	10	3	2	2
k_{hyd_PR} (gün ⁻¹)	0.2	10	10	3	2	2
k_{hyd_LI} (gün ⁻¹)	0.1	10	10	2	3	2
$t_{res,x}$ (d)	40	0	0	3	2	
$k_{dec_bütün}$ (gün ⁻¹)	0.02	0.02	0.04	2	2	3
$K_{S_NH3_bütün}$ (M)	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1	1	4
pH _{UL} asetat/asit	5.5	5.5	5.5	1	2	4
pH _{LL} asetat/asit	4	4	4	1	2	4
k_{m_su} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	30	30	70	1	2	
K_{S_su} (kgKOİm ⁻³)	0.5	0.5	1	1	2	
Y_{su} (KOİKOİ ⁻¹)	0.1	0.1	0.1	1	1	
k_{m_aa} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	50	50	70	1	2	
K_{S_aa} (kgKOİm ⁻³)	0.3	0.3	0.3	1	1	
Y_{aa} (KOİKOİ ⁻¹)	0.08	0.08	0.08	1	1	
k_{m_fa} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	6	6	10	1	3	
K_{S_fa} (kgKOİm ⁻³)	0.4	0.4	0.4	1	3	
Y_{fa} (KOİKOİ ⁻¹)	0.06	0.06	0.06	1	1	
K_{LH2_fa} (kgKOİ ⁻³)	5.10^{-6}	5.10^{-6}	n/a	1	1	
k_{m_C4+} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	20	20	30	1	2	
K_{S_C4+} (kgKOİm ⁻³)	0.3	0.2	0.4	1	3	
Y_{C4+} (KOİKOİ ⁻¹)	0.06	0.06	0.06	1	1	
K_{LH2_C4+} (kgKOİ ⁻³)	1×10^{-5}	1×10^{-5}	3×10^{-5}	1	1	
k_{m_pro} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	13	13	20	2	2	
K_{S_pro} (kgKOİm ⁻³)	0.3	0.1	0.3	2	2	
Y_{pro} (KOİKOİ ⁻¹)	0.04	0.04	0.05	1	1	
K_{LH2_pro} (kgKOİ ⁻³)	3.5×10^{-6}	3.5×10^{-6}	1×10^{-5}	2	1	
k_{m_ac} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	8	8	16	3	2	
K_{S_ac} (kgKOİm ⁻³)	0.15	0.15	0.3	3	2	
Y_{ac} (KOİKOİ ⁻¹)	0.05	0.05	0.05	1	1	
pH _{UL} ac	7	7	7	3	1	5
pH _{LL} ac	6	6	6	2	1	5
K_{L_NH3} (M)	0.0018	0.0018	0.011	2	1	
k_{m_h2} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	35	35	35	1	2	
K_{S_h2} (kgKOİm ⁻³)	2.5×10^{-5}	7×10^{-6}	5×10^{-5}	2	2	
Y_{h2} (KOİKOİ ⁻¹)	0.06	0.06	0.06	1	1	
pH _{UL} h2	6	6	6	2	2	5
pH _{LL} h2	5	5	5	1	1	5

S= Ortalama parametre değerlerindeki parametreler için önemli çıkış değerlerinin hassasiyeti
1 = parametreler için tüm çıktı değerlerinin düşük yada mevcut olmayan hassasiyeti, 2=dinamik şartlar altındaki orta yada büyük hassaslık, 3= yatışkın durum altında önemli hassaslık yada dinamik koşullar altında kritik hassaslık, Var= parametrelerin değişkenliği, 1= %30 kapsamında değişimler, 2= %100 değişimler, 3= %300 değişimler

1. Katı çürütücülerde önemli

2. Saf yada yarı ayrılmış katı substratlar için önemli (nişasta yada mezbaha atıkları). Aktif çamur çürütmede kullanıldığında k_{dis} hız sınırlayıcıdır.

3. Ölüm hızları ilk tahmin olarak eşit set edilebilir. Bir çok durumda, asidojenler ve asetiklastik methanojenler gibi kesin gruplar için k_{dec} değeri için verilen değer iki katı kullanılabilir.

4. Bütün asidojenik ve asetojenik bakteri için pH_{asetat/asit} inhibasyon faktörleri.

5. Hariç tutulan değerler spesifik methanojenler içindir.

2. 9. ADM1 Uygulamaları ve Modifikasyonları

ADM1 model yapısı bazı eksiklikleri içermektedir ve bu eksiklikler ADM1’de tanımlanarak tartışılmıştır. Glukoz fermentasyonundan laktat üretimi, sülfat indirgenmesi ve sülfid inhibisyonu, nitrat indirgenmesi, zayıf asit baz inhibisyonu, LCFA inhibisyonu, asetat oksidasyonu, homoasetojenesis, yüksek alkalinite ve diğer kimyasal çökelme reaksiyonları nedeniyle katı partiküllerin çökmesi gibi konular ADM1 modeline dahil edilmemiştir.

Bununla birlikte orijinal ADM1 yapısı, modeli geliştirmek için değişiklik yapılmasına uygun bir platform sunmaktadır. ADM1 modelinin geliştirilmesi amacıyla yapılan farklı modifikasyon çalışmaları literatürde bulunmaktadır. Stokiyometrinin termodinamik bağıllığı gibi bazı modifikasyonlar genel olarak uygulanabilir olmasına rağmen, çoğu değişiklikler belli durumlara ya da belli substratlara göre yapılmıştır (örneğin; siyanür yada sodyumun yüksek konsantrasyonlu oluşumları) (Kleerebezem ve van Loosdrecht 2006, Rodríguez vd 2006).

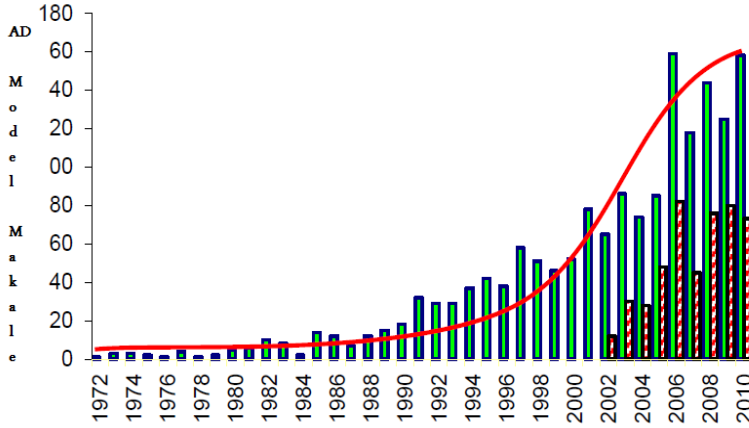
Katıların ve özel bazı atıkların parçalanması konularında modelleme çalışmaları için önemli eforlar harcanmıştır. Modifikasyonlar genellikle hidroliz kinetiklerine odaklanmıştır. ADM1 modelinin geliştirilmesi amacıyla yapılan adaptasyon ve modifikasyonları içeren ve literatürde bulunan modelleme çalışmalar Çizelge 2.33’te sunulmuştur.

Çizelge 2.33. ADM1 uygulamaları ve modifikasyonları

Kaynak	ADM1 eklenti/modifikasyon	Uygulama
Batstone ve Keller (2003)	CaCO ₃ çökmesi	Çeşitli
Batstone vd (2003)	İzovaleratın asetojenitesi	Proteinçe zengin substrat
Fedorovich vd (2003)	Propiyonat, asetat, bütirat/valerat ve hidrojenin biyokütle ile oksitlenmesiyle sülfatın H ₂ S'e indirgenmesi	Sülfatça zengin substrat
de Gracia vd (2009), Wett vd (2006)	Partiküler madde ile ölü biyokütellerin ayrılması Etkisiz bozunma ürünlerinin dahil edilmesi	Çeşitli
Parker vd (2006)	Metoksile edilmiş aromatik bileşikler, metil merkaptan, dimetilsülfidin hidrojen sülfite çevrimi (mikrobiyal) Metal sülfid çökmesi	Kükürtçe zengin substrat
Tugtas vd (2006)	Nitratın nitrik oksit, nitro oksit ve azota propiyonat ve bütirat/valerat indirgeyenler ile oksitlenmesi Azot okside edenler tarafından yarışmalı olmayan inhibisyon	Çeşitli
Rodríguez vd (2006)	Karbonhidrat fermentasyon stokiyometresinin hidrojen ve pH bağı	Çeşitli
Peiris vd (2006)	Laktat ve etanol ara ürünleri	Biyo-hidrojen üretimi
Fountoulakis vd. (2006)	Dietileksil fitalat parçalanması (Kinetiğe bağlı sorbsiyon-desorbsiyon)	Çamur
Kleerebezem ve van Loosdrecht (2006)	Asetojenitesi ve hidrojen tüketen metanojenitesi için hidrojen inhibisyonu	Çeşitli
Zaher vd (2009)	Siyanür hidrolizi ve alımı. Asetojenitesi'in siyanür inhibisyonu. Siyanüre dirençli ve dirençsiz metanojenlerin sınıflandırılması	Siyanür içeren atıklar Diğer tehlikeli atıklar için genellenebilir
Shimada vd (2007)	Rezerv polimerlerin mikroorganizmalar tarafından depolanması	Hızlı değişen koşullar ile parçalanma
Myint vd (2007)	Partiküler ve çözünür selüloz ve hemiselüloz Yüzey kolonizasyonları ve biyolojik olarak parçalanmayı dikkate alan hidroliz kinetikleri	Selüloz ve hemiselüloz içeren partiküller
Ramirez vd (2009)	Dezenteegrasyon ve hidroliz için Contois kinetiklerinin kullanılması, amonyak inhibisyonu için Hill fonksiyonunun kullanımı	Çamur
Yasui vd (2008)	Parçalanma özelliklerinde substrat sınıflandırılması	Çamur
Penumathsa vd (2008)	Rodriguez vd göre değişken stokiometri. Laktat'ın biyolojik parçalanması (mikrobiyal).	Biyohidrojen üretimi
Fezzani ve Ben Cheick (2008)	Toplam UYA tarafından asetojenik metanogenlerin inhibisyonu	Çeşitli
Fezzani ve Ben Cheick (2009)	Partiküler ve çözünür fenoller. Hidroliz (1.derece) ve asidojenitesi (Haldane) yoluyla biyolojik parçalanabilirlik	Fenolce zengin substrat
Palatsi vd (2010)	LFCA alımı (Haldane). Asetojenitesi ve hidrogenotrofik metanojenlerin LCFA inhibisyonu (yarışmalı olmayan) ya da adsorbsiyon temelli inhibisyon	Lipitçe zengin substrat
Bollon vd (2011)	Dezenteegrasyon, hidroliz ve asidojenitesinin birlikte modellenmesi	Kuru parçalama
Mairet vd (2011)	Hidroliz için Contois kinetikleri	Partiküler atık
Esposito vd (2011)	Hidroliz için yüzey temelli kinetikler	Partiküler atık
Hierholtzer ve Akunna (2012)	Ek bir değişken olarak sodyum. Sodyumun asetoklastik metanojenler üzerinde yarışmalı olmayan inhibisyonu	Sodyumca zengin substrat

2.10. Evsel Arıtma Çamurlarının ADM1 ile Modellenmesi

Anaerobik parçalanma proseslerinin modellenmesi konusundaki çalışmalar geniş uygulama alanı bulmuştur. Farklı substratlar için anaerobik proseslerin farklı modellerle ve ADM1 ile modellenmesi konusunda literatürde mevcut çalışmalar Şekil 2.13’de verilmiştir.



Şekil 2.13. Farklı substratlar için anaerobik proseslerin farklı modellerle ve ADM1 ile modellenmesi konusunda literatürde mevcut çalışmalar (Yeşil: Bütün modeller, Kırmızı: ADM1 model)

ADM1’in bir çok uygulaması farklı organik atıklar için yapılmıştır. Literatürde, evsel arıtma çamuru ve yağlı restaurant atıklarının (Razaviarani vd 2015), katı organik atıkların (Liotta vd 2015), nişasta atıksuyunun (Hinken vd 2014), şarap atıksularının (Dieguez vd 2011), çim, mısır, yeşil silaj ve endüstriyel gliserinin (Biernacki vd 2013), belediye katı atıkları organik fraksiyonunun (El-Fadel vd 2012), asitlendirilmiş tatlı sorgumun (Antonopoulou vd 2012), mikroalglerin (Mairet vd 2011), domuz gübresinin (Girault vd 2011), çim silajının (Thamsiriroj ve Murphy 2011), haşhaş alkoloid işleme atıksuyunun (Dereli vd 2010), çim silajının (Koch vd 2010), tarımsal atıkların (Gali vd 2009), tıbbi atık suyun (Chen vd 2009), zeytin işleme atıksularının ve zeytin katı atıklarında fenolik bileşiklerin (Fezzani ve Cheikh 2009), zeytin yağı atıksuları ve zeytin katı atıklarının (Baubaker vd 2008) ve inek gübresinin (Page vd 2008) anaerobik parçalanmasının ADM1 ile modellendiği çalışmalar bulunmaktadır.

ADM1 yapısal modeli kullanılarak arıtma çamurlarının anaerobik parçalanmasının modellenmesi konusunda yapılan çalışmalar ve detayları Çizelge 2.34’te sunulmuştur.

Çizelge 2.34. ADM1 yapısal modeli kullanılarak arıtma çamurlarının anaerobik parçalanmasının modellenmesi konusunda yapılan çalışmalar

Kaynak	Substrat	Model	Kalibrasyon /Validasyon	Kullanılan Program	Tahmin Edilen Değişkenler
Parker (2005)	Ön Çökeltme Çamuru Aktif Çamur	ADM1			KOİ, UYA, NH ₄ /NH ₃ -N, pH, QCH ₄
Blumensaat & Keller (2005)	Ön Çökeltme Çamuru Aktif Çamur	Modifiye ADM1	60 gün verisi kalibrasyon ve 140 gün verisi validasyonda kullanılmıştır.	Matlab/Simulink Aquasim	Qgaz, %CH ₄ , %CO ₂ , KOİ, UYA,
Derbal vd (2009)	Aktif Çamur ve Organik Atık	ADM1			Qgaz, %CH ₄ , %CO ₂ , Çıktı IC ve IN, tKOİ, sKOİ, tUYA
Ozkan Yücel & Gökçay (2013)	Ön Çökeltme Çamuru Aktif Çamur	Modifiye ADM1	150 gün verisi kalibrasyon ve 215 gün verisi validasyonda kullanılmıştır.	Aquasim	OLR, Qgaz, pH, KOİ, UYA
Souza vd (2013a)	Aktif Çamur Ön İşlem Görmüş Aktif Çamur	Modifiye ADM1	Sürekli sistem verisi ile çapraz validasyon	Matlab/Simulink	QCH ₄ , KOİ
Souza vd (2013b)	Aktif Çamur Ön İşlem Görmüş Aktif Çamur	Modifiye ADM1		Matlab/Simulink	QCH ₄
Mottet vd (2013)	Aktif Çamur Ön İşlem Görmüş Aktif Çamur	Modifiye ADM1	Kalibrasyonda kesikli test sonuçları, validasyonda sürekli sistem sonuçları kullanılmıştır.		Qgaz, %CH ₄ , %CO ₂ , pH, tKOİ, asetat, propiyonat
Astals vd (2013)	Arıtma Çamuru	Modifiye ADM1		Matlab	BMP
Mendes vd (2015)	Arıtma Çamuru	ADM1		Matlab/Simulink	Qgaz, %CH ₄ , %CO ₂ , pH, asetat, propiyonat

3. MATERYAL METOD

3.1. Sistem Tanımı

Antalya Su ve Atıksu İdaresi Genel Müdürlüğü'ne (ASAT) ait Hurma Atıksu Arıtma Tesisi Antalya batı bölgesinde oluşan atıksuların arıtıldığı aerobik atıksu arıtma üniteleri ve atıksuyun arıtımı sonucunda oluşan arıtma çamurunun stabilizasyonunun yapıldığı anaerobik çamur çürütme ünitesinden oluşmaktadır. Anaerobik çamur çürütme ünitesi; mekanik yoğunlaştırma ünitesi, çamur çürütücü reaktörler, gaz tankları, atık gaz yakma bacası, gaz temizleme ve elektrik üretim sisteminden oluşmaktadır.

Anaerobik çamur çürütme ünitesi sistem tasarım verileri Çizelge 3.1'de, sistem bileşenleri teknik özellikleri Çizelge 3.2'de ve sistem akış diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Anaerobik çamur çürütme ünitesi sistem tasarım verileri

Parametre	Değer
Çamur çürütücü tipi	Yüksek hızlı, tam karışimli
Sıcaklık	Mezofilik, 35-37°C
Hidrolik bekleme süresi	22,5 gün
Giderilen uçucu katı madde verimi	%50
Biyogaz muhtevası	%60-65 CH ₄ , %35-40 CO ₂
Çamurun uçucu katı madde muhtevası	%62
Giriş çamur katı madde oranı	%5
Giriş çamur akış hızı (Debi)	400 m ³ /gün (Tek tank için)

Çizelge 3.2. Anaerobik çamur çürütme ünitesi sistem bileşenleri teknik özellikleri

Ünite	Özellik
Çamur çürütücü	4 adet, 9000 m ³ Betonarme/ Konik Tabanlı Silindirik
Çamur sirkülasyon pompası	Monopomp 4+1 adet, 165m ³ /h, 27mmSS, 18,5 kW
Eşanjör	Boru tip 4 adet, 6.25 kWh
Mikser	Reaktör için şaftlı karıştırıcı 4 adet, 9.2 kW
Sıcak su sirkülasyon pompası	Yatay milli santrifüj 4+1 adet, 55 m ³ /h, 16 mSS, 4 kWh
Boiler kazan	1+1 adet, 1250 kWh, 25 kW
Biyogaz depolama tankı	Çelik saçtan silindir/Kauçuk membran 2 adet, 2600 m ³
Biyogaz yakıcı	1+1 adet, 1000 Nm ³ /h

Şekil 3.1. Anaerobik çamur çürütme ünitesi sistem akış diyagramı

3.1.1. Mekanik yoğunlaştırma ünitesi

Evsel nitelikli gerçek ölçekli atıksu arıtma tesisinde oluşan çamur;

- Ön çöktürme tanklarından gelen ön çöktürme çamuru ve,
- Uzun havalandırılmalı aktif çamur prosesinde oluşan ve uzaklaştırılması gereken atık aktif çamurdan oluşmaktadır.

Tesiste bulunan anaerobik çamur çürütme tanklarının tasarımı %5 katı madde içeriğine sahip (50.000 mg/L) arıtma çamurunun anaerobik parçalanması ön görülerek yapılmıştır. Ön çöktürme çamuru ortalama %4 katı madde içeriğine sahiptir ve direkt olarak çürütücü besleme tankına alınmaktadır. Atıksuyun biyolojik olarak arıtılması sonucu oluşan aktif çamur ise ortalama %1 katı madde içeriğine sahiptir. Biyolojik çamur katı madde içeriği mekanik yoğunlaştırma ünitesinde polielektrolit kullanılarak %5'ya getirilmekte ve çürütücü besleme tankına aktarılmaktadır. Çürütücü besleme tankında karışan ön çöktürme ve atık aktif çamur birlikte anaerobik çamur çürütücülere beslenmektedir.

3.1.2. Çamur çürütücü reaktörler

Ön çöktürme ve yoğunlaştırılmış atık aktif çamur, çamur transfer pompaları ile çürütücü tanklara beslenmektedir. Gerçek ölçekli atıksu arıtma tesisinin çamur çürütme üniteleri, her biri 9.000 m³ kapasiteli 4 adet çürütme tankından oluşmaktadır. Çürütme tanklarının orta kısmı silindirik, üst ve alt kısımları koni şeklindedir. Ham çamur, çamur çürütme reaktörlerinde, anaerobik proses koşulları altında ve yaklaşık 36°C mezofilik sıcaklık aralığında biyolojik olarak stabilize edilmektedir. Stabilizasyon prosesi vasıtasıyla çamur, yaklaşık % 65 oranında metan (CH₄) ve % 35 oranında karbondioksit (CO₂) içeren biyogaza dönüşmektedir. Burada, organik katı madde oranı yaklaşık % 50 oranında ve toplam katı madde oranı yaklaşık % 35 oranında azalmaktadır. Reaktörde üretilen gaz, reaktör tepesindeki emniyet ekipmanlarından (köpük tutucu, kondens tutucu, alev kesici) geçirilerek alınmakta ve gaz depolama tanklarına sevk edilmektedir. Gaz depolama tanklarından ve reaktör tepesinden alınan biyogaz desülfürizasyon (gaz temizleme) ünitesinde H₂S'inden arındırılarak reaktörün ısıtılmasında kullanılan su ısıtma kazanlarına ya da gaz basınçlandırma kompresörlerinden geçirilerek gaz motoruna sevk edilmektedir. Atık gaz yakma bacası, biyogazın yakılarak elektrik üretilen gaz yakma ekipmanlarında arıza meydana gelmesi durumunda, ortaya çıkan gazın, çürütücülerde ısıtma amaçlı kullanılan biyogazdan daha fazla olması durumunda, biyogazın acilen yakılması için kullanılmaktadır.

Çamur çürütme tankları, sürekli reaktör şeklinde çalışmaktadır. Yani, tanklara sevk edilen ham çamur oranına eşit oranda çürütülmüş çamur taşkandan atılmaktadır. Çürütme tanklarından çıkan çürütülmüş çamur cazibe ile çamur susuzlaştırma ünitesine gönderilmektedir.

Her çürütme tankı, bir adet çamur sirkülasyon pompasına sahiptir. Çürütme tankının dibinden tank içerisindeki stabilize çamuru çeken çamur sirkülasyon pompaları, çektikleri stabilize çamuru, beslenen ham çamurla (ön çöktürme çamuru ve atık aktif çamur) birlikte ısı eşanjörü üzerinden çürütme tankına geri göndermek için

kullanılmaktadır. Çamur sirkülasyon pompaları tankın en altından aldıkları çamuru, hat üzerinde gelen çamur ile karıştıktan sonra, eşanjörlere ve aynı hat üzerinden tankın üst noktasına iletmektedirler. Bu sayede hem karıştırma işlemi gerçekleşmiş, hem de beslenen çamur istenilen mezofilik şartlardaki sıcaklığa ulaştıktan sonra tanka girmiş olmaktadır. Çamur sirkülasyonu 24 saat sürekli bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Ham çamur, ısı eşanjöründe proses sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır.

3.1.2.1. Çürütme tankının karıştırılması

Kararlı bir çürütme prosesinin temin edilebilmesi için çürütme tankı içeriğinin yeterince karıştırılması/sirküle edilmesi gerekmektedir. Karıştırma her çürütme tankının sahip olduğu şaftlı mikser sistemiyle sağlanmaktadır. Mikser ünitesi tankın üst kısmında küçük ve tankın alt kısmında büyük kanatlı olmak üzere iki pervaneden oluşmaktadır. Tankın üst tarafından beslenen çamur, mikserin kanatları ile aşağıya doğru ittirilmektedir. Aşağı doğru oluşan basıncın etkisi ile çamur tankın tabanından ve kenarlarından üst tarafa ilerlemektedir. Aynı zamanda çürütücü içerisinde karşılıklı olarak yerleştirilen dört adet plaka ile de çürütücü içerisinde iyi bir karışımın olması sağlanmaktadır. Çürütücü üst tarafındaki kanatlar çürütücüde oluşabilecek köpüğü dağıtmaktadır. Karıştırıcı saat yönünde dönmektedir. Üretici firmanın yönlendirmesi ile mikser kanatlarının temizlenmesi için mikser belli bir süre saat yönünde çalıştırılmakta, sonra belirli bir süre saat yönünün tersine çalıştırılmaktadır.

3.1.2.2. Çürütme tankı içeriğinin ısıtılması

Çürütücü içeriğinin ısıtılması için biri yedek iki adet su ısıtıcı kazan sistemi bulunmaktadır. Su kazanları çürütücünün devreye alınması aşamasında LNG ile ve sonrasında ise biyogaz ile çalışabilecek özellikte çift yakıtlı sistemdir. Kazanda ısıtılan sıcak su, biri yedek olan beş adet sıcak su sirkülasyon pompası ile boru tip eşanjöre gönderilmektedir. Eşanjöre giren çamur ve su ile çıkan çamur ve suyun sıcaklıkları takip edilmektedir. Su ısıtıcı kazan biyogaz ile çalıştırıldığında gazı temizlemek ve kondensatların ayrıştırılması amacıyla gaz, çakıl filtre, kondens tutucu ve siklon seperatörden geçirilmektedir.

3.1.2.3. Gaz çekme bacası

Her çürütme tankı, gaz çıkış hattının bağlı olduğu bir gaz toplama kubbesiyle donatılmıştır. Üretilen biyogaz, gaz hattı vasıtasıyla kaba temizlenme ve su buharının ayrıştırılması amacıyla bir köpük kapanı ile bir kondens tutucu üzerinden gaz depolama tankına ve desülfürizasyon (gaz temizleme) ünitesine gönderilmektedir. Her bir çürütücü gaz hattında, gaz debisini ölçmek için akış ölçer bulunmaktadır. Gaz miktarı (Nm^3/h) gaz akış hızı ölçer vasıtasıyla ölçülmektedir.

3.1.2.4. Yüksek gaz basıncı emniyet ventil sistemi

Çürütme tanklarının içinde izin verilmeyen seviyedeki basınç oluşumunun engellenebilmesi için her çürütme tankında tankı yüksek basınç koşullarından korumak üzere yüksek gaz basıncı emniyet ventili sistemi bulunmaktadır. Emniyet ventili çürütücüde basınç arttığı zaman gazı tahliye etmektedir.

3.1.3. Gaz tankları ve atık gaz yakma bacası

Üretilen biyogaz ve tüketilen biyogaz arasındaki dengenin sağlanabilmesi, üretilen biyogazın depolanması ve gaz sistemi içinde sistem basıncının sağlanabilmesi için her biri 2.600 m³ kapasiteli iki adet gaz depolama tankı bulunmaktadır. Gaz tankı tarafından oluşturulan sistem basıncı 20 mbar'dır. Bu basınç, gaz motorlarının beslenebilmesi için yeterli olmamaktadır. Bu nedenle, biyogazı bu iki tanktan çeken ve gaz motorlarına gerekli olan akış sağlamak için gaz basıncını yükselten gaz fanları bulunmaktadır.

Sistem, çürütme tanklarında üretilen biyogaz miktarının gaz tüketiminden fazla olması durumunda ve depolama olanağının olmaması durumunda yaklaşık 2.000 m³/h azami gaz yakabilen bir acil durum gaz yakma bacası sistemiyle donatılmıştır. Atık gaz yakma bacası sistemi, gaz tanklarının içlerindeki seviye kontakları üzerinden kontrol edilmektedir. Örneğin: gaz tanklarının doluluk seviyeleri % 95'e ayarlandığında, bu seviyeye ulaşıldığında yakma bacasının ateşleyicisi aktifleşmekte ve biyogazın yakma bacasına giden yolu bir manyetik valf üzerinden açılmaktadır. Aynı şekilde gaz tankları % 60 seviyesinde bir kapanma seviyesine ayarlandığında, yakma bacası bu seviyede kapanmaktadır.

3.1.4. Gaz temizleme ve elektrik üretim sistemi

Biyogaz, içeriğindeki H₂S'in giderilmesi için desülfürizasyon (gaz temizleme) ünitesinde kostik çözeltisi ile yıkandıktan sonra yaklaşık üretilen gazın 1/3'lük kısmı çürütme tankı kazanlarında mezofilik şartların korunması için yakıt olarak kullanılmaktadır. Oluşan fazla gaz ise kojenerasyon ünitesinde yakıt olarak kullanılmaktadır. Kojenerasyon ünitesinde 1950 kW gücünde Doğalgaz/Biyogaz gaz motoru ile elektrik üretimi yapılmaktadır.

3.2. Tesis Proses Kontrolü

Tesis kontrolü için programlanabilir mantıksal kontrolcü (PLC, Programmable Logic Controller) ve PLC verilerinin değerlendirilmesi için Schneider Vijeo Citect denetim gözlem programı (SCADA, Supervisory Control and Data Acquisition) kullanılmaktadır.

Anaerobik çamur çürütme ünitesi kontrolünde; giren çamur ($Q_{giriş}$) ve çıkan çamur ($Q_{çıkış}$) debileri, üretilen biyogaz debisi (Q_{gaz}), biyogaz içerisindeki CH₄ ve CO₂ bileşenleri, basınç, pH, tank sıcaklığı ve sıvı-çamur seviyesi on-line olarak ölçülmektedir. Anaerobik çamur çürütme ünitesi izlenmesinde kullanılan ölçüm cihaz ve modelleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Anaerobik çamur çürütme ünitesi izlenmesinde kullanılan ölçüm cihaz ve modelleri

Ekipman Adı	Ekipman Özellikleri
pH Ölçer	İmalatçı: Hach Lange Model: SI792xP, Atex-zone1 + pHretpt100-Ex-proof Tipi: Saplamalı
Sıcaklık Ölçer	İmalatçı: Krohne Model: TT 10°C Tipi: Saplamalı
Debimetre (Çamur)	İmalatçı: Krohne Model: Optiflux 2100 W/D - Optiflux 2000F Primer gövde ve IFC 100 W/D sinyal konvertörden (duvar tipi) oluşmaktadır. Tipi: Flanşlı
Debimetre (Biyogaz)	İmalatçı: Hoentzsch Model: VA40 GE 40 m/s P3 Zg8 Ex-d Tipi: Saplamalı
Biyogaz Analizörü	İmalatçı: Geotech Model: AEMS model On-line Biyogaz Analizörü
Basınç, Manometre	İmalatçı: Pakkens Model: 063 13 001 Altan Bağlantılı Ölçü Birimi: mbar Ölçü Aralığı: 0-60
Tank İçi Seviye Ölçer (Köpük-Çamur Seviyesi)	İmalatçı: Pulsar Model: Pulsar - dB 3 Remote Tipi: Ultrasonik - Exproof

3.3. Arıtma Çamuru Karakteristiği

Bu tez kapsamında yapılan modelleme çalışmalarında kullanılan veriler Hurma AAT, anaerobik çamur çürütme prosesine ait verilerdir. Modelleme çalışmalarında kullanılan arıtma çamurunun 2014 yılı minimum, ortalama ve maksimum değerleri Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Modelleme çalışmalarında kullanılan arıtma çamurunun 2014 yılı minimum, ortalama ve maksimum değerleri

Reaktör (Çamur Çürütücü) Giriş			
Parametre	Minimum Değer	Ortalama Değer	Maksimum Değer
Toplam Katı Madde (TKM, kg/m ³)	27,3	52,4	79,3
Uçucu Katı Madde (UKM, kg/m ³)	21,9	40,6	57,9
Alkalinite (mg/L)	381	1342	2797
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ, kg/m ³)	31,1	57,6	82,3
Günlük Beslenen Çamur (m ³ /gün)	0	301	592
Reaktör içi			
Parametre	Minimum Değer	Ortalama Değer	Maksimum Değer
Sıcaklık	33,8	36,7	37,7
pH	6,8	7,2	7,6
Reaktör Çıkışı (Taşkan)			
Parametre	Minimum Değer	Ortalama Değer	Maksimum Değer
pH	6,8	7,3	7,6
Sıcaklık	11,9	20	33,4
Toplam Katı Madde (TKM, kg/m ³)	23,9	31,6	37,2
Uçucu Katı Madde (UKM, kg/m ³)	15,6	21,3	28,9
Askıda Katı Madde (AKM, kg/m ³)	17,2	26,9	36,4
Uçucu Organik Asit (UYA, mg/L)	84	270	650
Alkalinite (mg/L)	2637	3911	4843

3.4. Analiz Yöntemleri

Anaerobik çamur çürütme ünitesi sistem performansının izlenmesi için yapılan analizlere ait yöntemler Çizelge 3.5’de verilmiştir. Bu analizlerde analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır.

Çizelge 3.5. Kullanılan analiz yöntemleri

Parametre	Analiz Yöntemleri
pH	Standart Metod, 4500 H
Toplam Katı Madde (TKM mg/L)	Standart Metod, 2540-D
Askıda Katı Madde (AKM, mg/L)	Standart Metod, 2540-D
Uçucu Katı Madde (UKM, mg/L)	Standart Metod, 2540-E
Uçucu Yağ Asitleri (UYA, mg/L)	Kapp Metodu, Üç Noktalı Titrasyon
Toplam Alkalite (TA, mg CaCO ₃ /L=	Standart Metod 2320
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ, mg/L)	Spektrofotometrik Yöntem
Toplam Azot (N _{tot} , mg/L)	Spektrofotometrik Yöntem
Toplam Fosfat Fosforu (P _{tot} , mg/L)	Spektrofotometrik Yöntem

3.5. Sistem Performans Değerlendirme Kriterleri

Anaerobik çamur çürütme ünitesi sistem performansının değerlendirilmesinde kullanılan kriterler ve açık formülleri aşağıda verilmiştir;

- 1) Anaerobik çamur çürütme ünitesi organik yükleme (UKM bazında);

$$OrganikYükleme(kgUKM / gün) = [Q_{girdi} * UKM_{girdi}] \quad (3.1)$$

- 2) Anaerobik çamur çürütme ünitesi hacimsel yükleme (UKM bazında);

$$HacimselYükleme(kgUKM / m^3 gün) = [(Q_{girdi} * UKM_{girdi}) / V_{reaktör}] \quad (3.2)$$

$$V_{reaktör} = 9000m^3$$

- 3) Metan verimi;

$$Y_{CH_4/UKM} (m^3 CH_4 / kgUKM_{giderilen}) = \frac{Q_{biyogaz} * \%CH_4}{[(UKM_{girdi} - UKM_{çıktı}) * Q_{girdi}]} \quad (3.3)$$

- 4) Metan üretim hızı, R;

$$R(m^3 CH_4 / m^3 gün) = \frac{Q_{biyogaz} * \%CH_4}{[V_{reaktör}]} \quad (3.4)$$

3.6. ADM1 Model Kabulleri ve ADM1 Model Denklikleri

Anaerobik çamur çürütme ünitesi ADM1 ile modellenmiştir. ADM1 yapısal bir modeldir. ADM1, biyokimyasal adımları (dezentegrasyon, hidroliz, asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesis) ve fiziko kimyasal prosesleri (iyon ayrışması/birleşmesi ve gaz – sıvı transferi) içermektedir. Anaerobik çamur çürütme ünitesinin ADM1 ile modellenmesinde aşağıda verilen varsayımlar ve gözlemler dikkate alınmıştır;

- 1) Anaerobik reaktörün; ön çöktürme çamuru ve atık aktif çamurun 1:1 oranındaki karışımı ile beslendiği kabul edilmiştir.
- 2) Bütün biyolojik ve fiziko-kimyasal tepkimelerin yalnızca anaerobik reaktörlerde gerçekleştiği kabul edilmiştir.

- 3) Dezentegrasyon, hidroliz, asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesis'in gerçekleştiği anaerobik reaktör 9000 m³ sabit hacimli ve tam karışımıdır.
- 4) Anaerobik reaktör tank sıcaklığının 35±2°C olduğu ve tepkimelerin bu sıcaklıkta gerçekleştiği kabul edilmiştir.
- 5) Anaerobik reaktörün anaerobik koşullarda çalıştığı ve çözünmüş oksijen içermediği kabul edilmiştir.
- 6) Anaerobik reaktörün tam karışmalı olması nedeniyle tank içinde biyokütlenin üniform dağıldığı kabul edilmiştir.
- 7) Yüksek iyon derişimi ve sıcaklık nedeniyle anaerobik tankta metan çözünürlüğünün yaklaşık sıfır olduğu kabul edilmiştir.
- 8) Geri döngü çamurunda hidroliz, asidojen, asetojen ve metanojen mikroorganizma popülasyonları oranının anaerobik reaktörde olduğu oranda olduğu kabul edilmiştir.
- 9) Hurma anaerobik çamur ürütme reaktöründen alınan girdi ve çıktı verileri arıtma amurunun UKM değerini içermektedir. ADM1 modelinde bütün terimler KOİ dengesine göre kurulduğundan, UKM değerlerinin KOİ değerine çevrilmesi gerekmektedir. UKM ve KOİ arasındaki ilişki ön çöktürme çamuru için 2 g KOİ/g UKM ve atık aktif çamur için 1,4 g KOİ/g UKM olarak verilmiştir (Parker 2005). KOİ/UKM oranı sisteme beslenen çamurun karakteristiğine göre değişmektedir. Bu modelleme çalışmasında KOİ/UKM oranı, biyokütle (C₅H₇O₂N) dönüşüm oranı temel alınarak 1,42 olarak kabul edilmiştir. Bu oran, sabit kabul edilmiş ve hesaplamalarda kullanılmıştır.
- 10) ADM1 modelinde arıtma çamuru kompozit partiküler madde olarak tanımlanmakta ve kompozitten karbonhidrat ($f_{ch,xc}$), kompozitten protein ($f_{pr,xc}$), kompozitten lipid ($f_{li,xc}$) ve kompozitten partiküler ve çözünmüş inert ($f_{xl,xc}$ ve $f_{sl,xc}$) bileşenlerinden oluştuğu kabul edilmektedir. ADM1 modelinde $f_{ch,xc}$, $f_{pr,xc}$, $f_{li,xc}$, $f_{xl,xc}$ ve $f_{sl,xc}$ standart değerleri sırasıyla 0,20, 0,20, 0,25, 0,25 ve 0,1 olarak önerilmiştir. Modelleme alışmasında, ADM1 modelinde önerilen değerler kullanılmıştır.
- 11) Anaerobik reaktöre beslenen çamur miktarı sürekli değişmekte ve üretilen biyogaz miktarı da besleme ile ilişkili olarak değişmektedir. Sistemin dinamik ve yatışkın olmayan durumda çalıştığı kabul edilmiştir.

ADM1 modelinde kullanılan çözünür ve partiküler durum değerkenleri için kütle denklikleri sırasıyla Eşitlik 3.5 ve 3.6'da verilmiştir.

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{Q_{giriş}}{V_{reaktör}} (S_{i_girdi} - S_i) + \sum_{j=1}^{19} \rho_j v_{i,j} \quad (3.5)$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{Q_{giriş}}{V_{reaktör}} (X_{i_girdi} - X_i) + \sum_{j=1}^{19} \rho_j v_{i,j} \quad (3.6)$$

3.7. ADM1 Modelinde Kullanılan Girdi Değişkenleri ve Tahmin Edilen Değişkenler

ADM1 modelleme için girdi ve çıktılara ait verileri içeren dosyalar Excel 2010 programında hazırlanmıştır. Öncelikle, anaerobik ünite modellenmesi amacıyla seçilen girdi ve çıktı değişkenlerine ait verileri içeren orijinal ham veri tabanı dosyaları Excel yardımı ile oluşturulmuştur. Daha sonra her bir girdinin verileri için belirtilen yapı ve formatta model çalışmalarında kullanılacak olan orijinal veri tabanı dosyaları yine Excel yardımıyla oluşturulmuştur.

ADM1 modelinde kullanılan girdi değişkenleri $Q_{çamur}$, sıcaklık, uçucu katı maddedir.

ADM1 modeli yardımıyla tahmin edilen çıktı değişkenleri ise Q_{gaz} , Q_{metan} , %CH₄, pH, uçucu organik asit, alkalite ve uçucu katı maddedir.

3.8. ADM1 Modelinde Kullanılan Kinetik Parametreler ve Model Kalibrasyonu

ADM1 modelinde Batstone vd (2002) tarafından önerilen ve Çizelge 2.29 ve 2.30'da sunulan parametre değerleri seçilerek model kalibrasyonuna başlanılmıştır. Ölçülen ve simüle edilen veriler arasındaki minimum hata ve maksimum tahmin gücü elde edilerek en iyi tahmin performansını sunan kinetik parametreler seçilmiştir.

3.9. Model Performansının Değerlendirilme Kriterleri

Model kalibrasyonu tamamlandıktan sonra, tespit edilen parametrelerin doğruluklarının tahmin edilebilmesi ve sonuç modelinin tahmin performansının tespit edilebilmesi gereklidir. Bu, modele olan güveni ortaya koyacak ve modelin revize edilmesini mümkün kılacaktır. Bir çok adımı da içeren bütün proses model doğrulanması ve/veya model validasyonu olarak isimlendirilmektedir. Model validasyonu; direkt validasyon ya da çapraz validasyon ile yapılabilmektedir (Donoso-Bravo vd 2011).

Direkt validasyonda, model doğruluğunun tespit edilmesinde farklı yöntemler bulunmaktadır. Bunlardan ilki, herhangi matematiksel formülle ifade edilmese bile gözle incelemidir. Modelin veri oluşumunu/gelişimini iyi bir şekilde takip ettiği ve hatayı azalttığı gözle izlenilmektedir.

Model performansının gözle izlenmesi anaerobik parçalanma sistemlerinin modellenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve birçok örnekte uygulanan tek yöntemdir (Donoso-Bravo vd 2011).

Daha matematiksel temelde, en iyi doğrulama yöntemi hata analizidir. Model verileri iyi tahmin ediyorsa hata düşüktür. Determinasyon katsayısı (Determination coefficient, R^2), korelasyon katsayısı (Correlation Coefficient, R), varyans analizi, rastlantısallık analizi gibi farklı hata analizleri model doğruluğu hakkında bilgi sağlamaktadır. Gerçekte, R^2 ve R birçok çalışmada model uyumunu tespit etmek amacıyla kullanılmıştır (Redzwan ve Banks 2004; Flotats vd 2006; Palatsi vd 2010). Fisher testi (Aceves-Lara vd 2005), normalize edilmiş hatalar toplamı (Bhunja ve Ghangrekar 2008) ve R^2 (Donoso-Bravo vd 2010) gibi matematiksel araçlar model doğruluğunun tespit edilmesinde kullanılmıştır.

ADM1 model performansları, çıktı değişkeni için tahmin edilen değerler ile gerçek değerler arasındaki R , R^2 ve RMSE (Root Mean Square Error, Ortalama Hata Kareleri Karekökü) kullanılarak değerlendirilmiştir. Model tarafından tahmin edilen değerler ile ölçülen değerler arasındaki R , R^2 ve RMSE değerleri Microsoft Excel 2010 paket programı kullanılarak regresyon analizi yoluyla yapılmıştır.

Korelasyon katsayısı, iki karakter (girdi – çıktı) arasındaki ilişkinin yani bunların beraber değişme derecesinin bir ölçüsüdür. Bir başka deyişle korelasyon, iki karakter arasındaki iki yönlü ilişkinin ortalamasıdır (Yurtsever, 1984). Korelasyon katsayısı aşağıda verilen formüle göre hesaplanmaktadır.

$$R_{x,y} = \frac{\sum d_x d_y}{\sqrt{\sum d_x^2 \sum d_y^2}} \quad (3.7)$$

Burada x ve y değişkenlerdir.

Ortalama hata kareleri karekökü RMSE, bir çeşit genelleştirilmiş standart sapmadır. Alt gruplar arasındaki farklara veya değişkenler arasındaki ilişkileri veya diğer etkileri gözlemlemek için kullanılmaktadır. Ortalama karesel hata kare kökü aşağıda verilen formüle göre hesaplanmaktadır (Perendeci, 2004).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (t_i - td_i)^2} \quad (3.8)$$

Burada t_i ; çıktının gözlenen gerçek değeri, td_i ; tahmin edilen değeri ve N ise değer sayısıdır.

3.10. ADM1 Modelinin Çalıştırılması için Kullanılan Modelleme Aracı ve Parametre Tahmini

ADM1 simülasyonu Aquasim 2.0 (Reichert vd 1998) programı kullanılarak yapılmıştır. Aquasim programı modeli tanımlamakta kullanılan proseslerin transformasyonuna izin vermesi ve fleksibilitesi nedeniyle modelleme aracı olarak seçilmiştir.

Kullanılan deneysel verilere uyan en iyi modelin bulunması için model parametre vektörünün optimal çözümü için en uygun kriterin seçilmesi gerekmektedir. Parametre tanımlanması için anaerobik parçalanma modellerinde örneğin model çıktısı ve gerçek veriler arasındaki sapmayı ölçen çıktı hata kriteri formunda farklı objektif fonksiyonları (objective/cost function) (minimizasyon) kullanılmaktadır. Seçilen fonksiyonun tipi optimizasyon prosedürünün nasıl davranacağını ve parametreleri nasıl ayarlayacağını etkileyebilmektedir (Batstone vd 2003). En yaygın objektif fonksiyonu en küçük kareler toplamıdır (Sum of Least Square) (Eşitlik 3.8.) (Noykova ve Gyllenberg 2000, Bhunia ve Ghangrekar 2008, Batstone vd 2009, Donoso-Bravo vd 2010; Lopez ve Borzacconi 2010). Bu yöntem, bilinen ya da bilinmeyen ölçüm hatalarının standart sapmasının sabit olduğunu dolaylı olarak kabul etmektedir.

$$j(\theta) = \min \sum_{t=1}^N (v_{deneyse\ell}(t) - v_{simulasyon}(t, \theta))^2 \quad (3.9)$$

J objektif fonksiyonu, $v_{deneyse\ell}$ ölçülen değerler, $v_{simulasyon}$ model tarafından tahmin edilen değerler, θ tespit edilecek parametre (stokiyometrik, kinetik parametreler ve bilinmeyen başlangıç koşulları olabilir) ve N ölçüm sayısıdır. Objektif fonksiyonunun minimize edilmesi proses stabilitesi veya tahmin amaçları için önemli bir konudur (Batstone vd 2003).

Ölçüm hataları sabit standart sapmaya sahip olmadığında, ağırlık faktörünün kullanımı genellikle gerekli olmaktadır. Ağırlıklandırılmış en küçük kareler kriteri Eşitlik 3.8'e dahil edilerek Eşitlik 3.9 elde edilmektedir.

$$j(\theta) = \min \sum_{t=1}^N \omega_t (v_{deneyse\ell}(t) - v_{simulasyon}(t, \theta))^2 \quad (3.10)$$

Sayısal formu ile daha genel olarak ölçümler vektör olarak dikkate alınırsa Eşitlik 3.10 elde edilmektedir.

$$j(\theta) = \min \sum_{t=1}^N (v_{deneyse\ell}(t) - v_{simulasyon}(t, \theta))^T W (v_{deneyse\ell}(t) - v_{simulasyon}(t, \theta)) \quad (3.11)$$

Burada W seçilecek olan $N \times N$ ağırlık matrisidir. Ölçüm hataları normal dağılım

sergiliyorsa örneğin $\varepsilon \sim N(0, Q)$ ise, ağırlıklı matris W için en iyi seçim maksimum benzerlikte ölçüm gürültüsünün kovaryans matrisinin tersidir, örneğin $W=Q^{-1}$ (Donoso-Bravo vd 2011).

Aquasim programı parametre tahminini ağırlıklı en küçük kareler yöntemine göre yapmaktadır. Model, parametreleri deneysel ölçümler ve model tarafından tahmin edilen değerler arasındaki ağırlıklı en küçük kareler toplamını minimize ederek tahmin etmektedir.

$$\chi^2(p) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{ölçülen,i} - y_i(p)}{\sigma_{ölçülen,i}} \right)^2 \quad (3.12)$$

Burada; $y_{ölçülen,i}$ ölçüm sonucunu, $\sigma_{ölçülen,i}$ standart sapmayı, $y_i(p)$ ölçülen değere karşılık gelen ve model tarafından hesaplanan sonucu, p ($p_1, \dots, p_m$) model parametreleri ve n veri sayısını ifade etmektedir.

Deneme yoluyla hatanın tespit edilmesi yorucu bir süreçtir ve bu sürecin optimize edilmesi amacıyla farklı algoritmalar geliştirilmiştir. Bu algoritmalar araştırma ve tespit teknikleridir ve nümerik olarak objektif fonksiyonunu optimize ederek optimum parametrelere yaklaşımı sağlamaktadırlar. Bu algoritmalar lokal ya da global algoritmalar olabilmektedir. Lokal metodlar; basit ve rahat optimizasyon, non-lineer rahat optimizasyon çoklu yakalama ve direkt metodlar olmak üzere dört bölümde incelenmektedir. Yaygın olarak kullanılan basit ve rahat optimizasyon teknikleri; en dik azalma (steepest descent), Gauss – Newton ve Levenberg Marquard yöntemleridir. En dik azalma yöntemi eğim yönünde inişe doğru hareket etmek için birinci derece bilgisini kullanan iteratif bir tekniktir. Yakınsamada başarılı olabilmek için çok sayıda iterasyon gereklidir. Gauss – Newton yöntemi hata kareleri toplamını minimize etmek için oldukça uygun bir metoddur. Levenberg Marquard (LMA) yöntemi ise her iki tekniğin (en dik azalma ve Gauss – Newton) bileşimidir. LMA genellikle en dik azalma ile başlamakta ve optimum değere daha çok yakınsama yapabilmek için Gauss – Newton’a geçmektedir. Bu yolla, algoritma Gauss – Newton’dan daha güçlü ve en dik azalma’dan ise daha iyi yakınsama yapmaktadır (Donoso-Bravo vd 2011).

Aquasim programı parametre tahmininde toplam hatanın nümerik minimizasyonu için programda tanımlı iki nümerik minimizasyon algoritmasından bir tanesini seçmek durumundadır. Aquasim program içerisinde Simplex algoritması (Nelder ve Mead 1965) ve Secant algoritması (Ralston ve Jennrich 1978) bulunmaktadır (Aquasim 2.0 User Manual 1998).

Modelleme çalışmasında Secant algoritmasını içeren optimizasyon tekniği kullanılmıştır. Maksimum iterasyon için sıfır değeri tanımlaması bulunan χ^2 değerini düzeltme girişiminde bulunmadan hesaplama yapmaktadır. Modelleme çalışmasında maksimum iterasyon sayısının belirlenmesi gerekmektedir. Maksimum iterasyon sayısı 1000 olarak seçilmiştir.

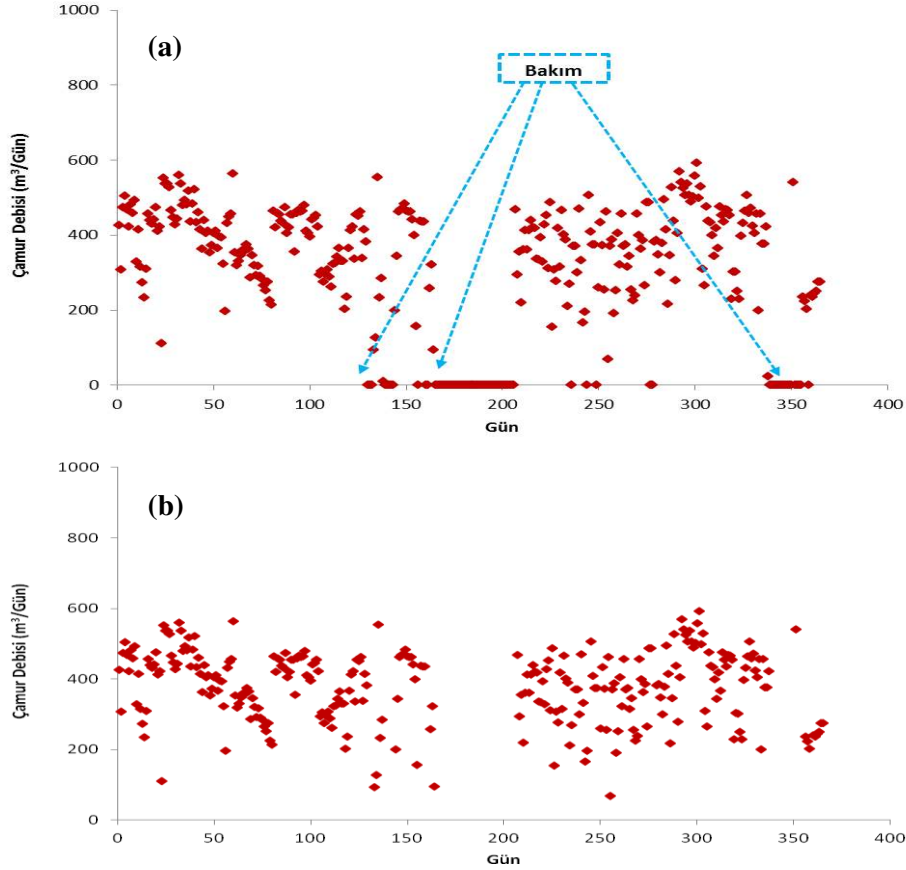
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Anaerobik Çamur Çürütme Ünitesi Sistem Performansının Değerlendirilmesi

Hurma AAT anaerobik çamur çürütme ünitesi 2011 yılında devreye alınmıştır. Modelleme çalışmalarında sürekli çamur beslemesinin yapıldığı 2014 yılı verileri kullanılmış ve aynı döneme ait sistem performans değerlendirmesi yapılmıştır.

4.1.1. Giriş çamur debisi

Anaerobik çamur çürütme sistemi tasarımında çamur besleme debisi $400 \text{ m}^3/\text{gün}$ olarak belirlenmiş ve tesis boyutlandırılmıştır. Şekil 4.1a'da çamur çürütme sistemi giriş debilerinin zamanla değişimi (365 güne ait tüm veriler) ve Şekil 4.1b.'de arıza-bakım günlerinin hesaplamalarda dikkate alınmadığında çamur çürütme sistemi giriş debilerinin zamanla değişimi (290 gün ait veriler) verilmiştir.



Şekil 4.1. Çamur çürütme sistemi giriş debilerinin zamanla değişimi (365 güne ait tüm veriler) (a), Arıza-bakım günlerinin hesaplamalarda dikkate alınmadığında çamur çürütme sistemi giriş debilerinin zamanla değişimi (290 gün ait veriler) (b)

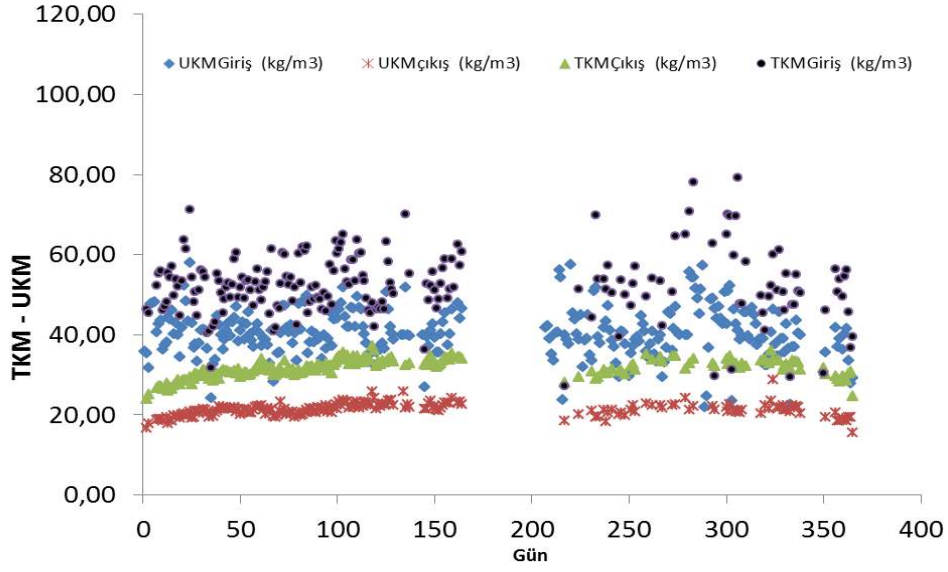
Şekil 4.1(a).’dan görüleceği üzere çamur çürütme tankı besleme debisi 0-592 m³/gün aralığında değişmiş ve ortalama çamur besleme debisi 301 m³/gün olarak gerçekleşmiştir. Arıza-bakım günleri dikkate alınmadığında (Şekil 4.1.(b)) ise ortalama çamur debisi 380 m³/gün olarak tasarım debi değerine yakın hesaplanmıştır. 2014 yılı tüm besleme debi verileri kullanıldığında gerçekleşen ortalama çamur besleme debisinin tasarım debisine ulaşamamasın temel sebebi tesiste bulunan çamur kurutma tesisinde arızaların yaşanması ve onarım ile bakımın uzun sürmesidir. Çamur kurutma tesisinin çalışmadığı dönemlerde anaerobik çürütme sistemine çamur beslemesi yapılmamıştır. Ayrıca, tesiste bulunan biyogaz iletim hatlarında tadilatlar yapılmış ve bu süreçte de anaerobik çürütme tanklarına çamur beslenememiştir. 2014 yılında çamur çürütme tanklarına 290 gün çamur beslemesi gerçekleşmiş ve 75 gün besleme yapılmamıştır. Sisteme çamur beslemesi yapılamayan dönemlerde, tank içinde mezofilik sıcaklık koşulunun sağlanması amacıyla çamurun ısıtılması ve tank içerisinde çökelmelerin engellenmesi için tankın karıştırılması işlemlerine devam edilmiştir.

2014 yılında anaerobik çamur çürütme sistemine toplam 109.873 m³ arıtma çamuru beslenmiş ve organik madde giderimiyle arıtma çamurlarının stabilizasyonu sağlanmıştır.

4.1.2. Anaerobik tank giriş ve çıkış TKM ve UKM konsantrasyonları, TKM ve UKM yüklemesi ile UKM giderim verimi

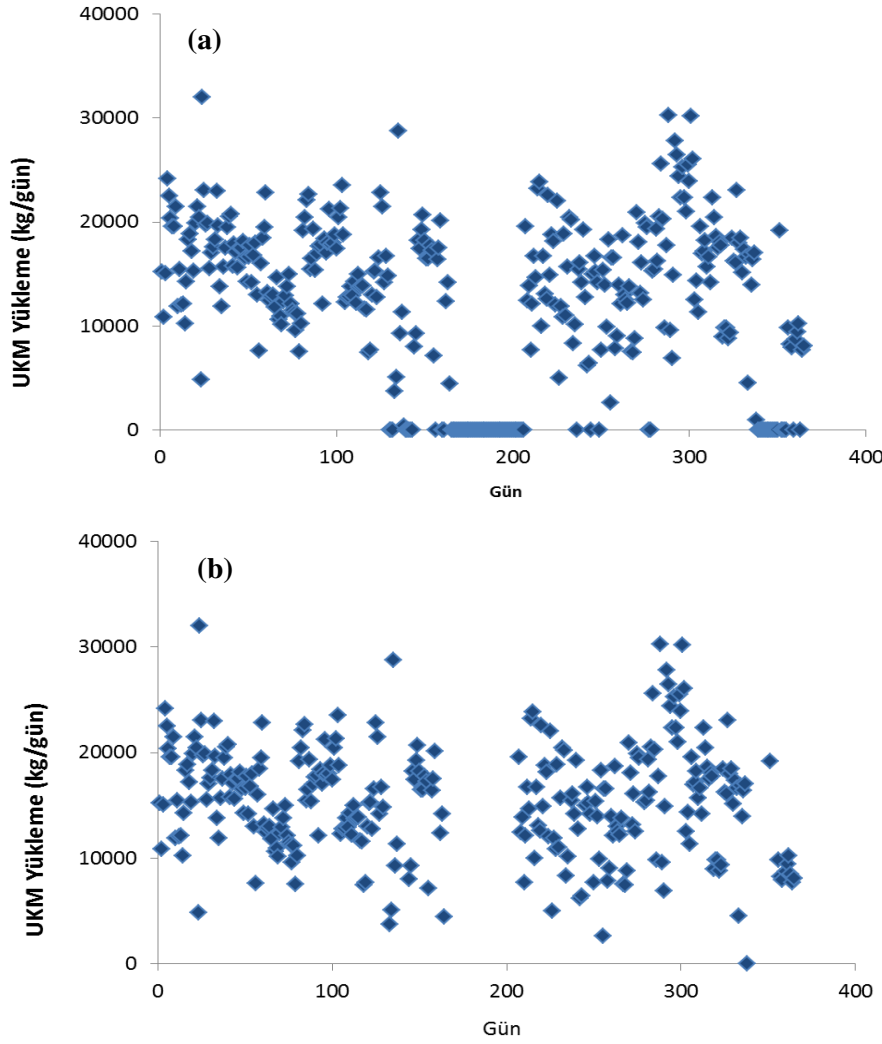
Atıksu arıtma tesislerinin işletilmesinde karşılaşılan temel sorunların başında arıtma çamurlarının bertarafı gelmektedir. Anaerobik arıtım prosesinin arıtma çamurlarına uygulanmasının en önemli sebebi arıtma çamurunda bulunan organik madde içeriğinin azaltılması ve çamur stabilizasyonunun sağlanması gerekliliğidir. Anaerobik arıtma ile çamur içeriğindeki organik maddenin parçalanmasıyla arıtma çamuru miktarı azalmakta, çamur stabilize edilmekte, aynı zamanda çamurun nihai bertarafında oluşabilecek koku oluşumu engellenmekte ve biyogaz üretimi yoluyla enerji üretimi sağlanmaktadır.

Anaerobik çamur çürütme sistemi tasarımında çamur çürütücü TKM giriş konsantrasyonu 50 g/L ve çamurun uçucu katı muhtevası %62 kabul edilmiş ve tasarım yapılmıştır. Bu durumda tasarımda UKM giriş konsantrasyonu 31 g/L olarak kabul edilmiş olmaktadır. Şekil 4.2.’de çamur çürütme sistemi giriş ve çıkış TKM ve UKM konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 4.2.’den görüleceği üzere çamur çürütücü giriş akımında TKM ve UKM değerleri sırasıyla 27,3-79,3 g/L ve 21,9-57,9 g/L aralığında değişim göstermiştir. 2014 yılı çalışma döneminde giriş ortalama TKM ve UKM konsantrasyonları sırasıyla 52,4 g/L ve 40,6 g/L olarak gerçekleşmiş ve tasarım değerleri sağlanmıştır. Çamur çürütme sistemi çıkışında ortalama TKM değeri 31,6 g/L ve ortalama UKM değeri 21,3 g/L olarak tespit edilmiştir.



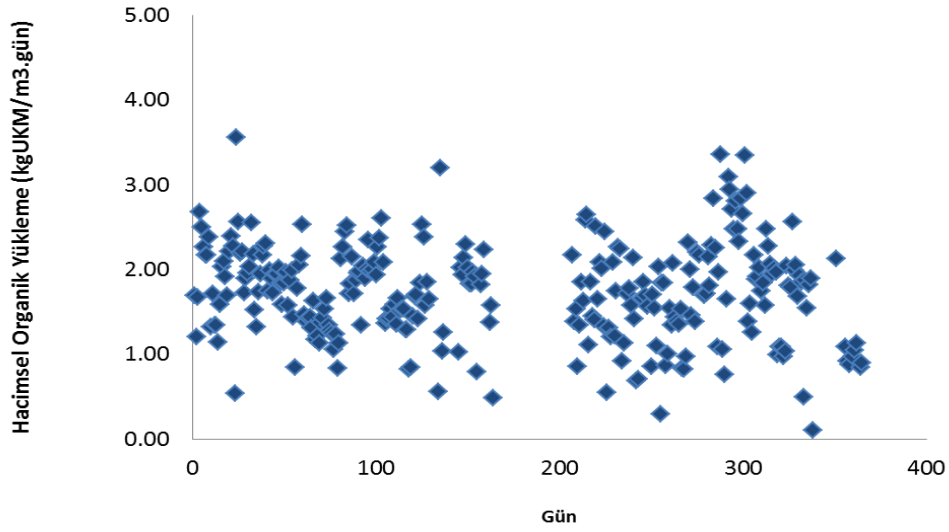
Şekil 4.2. Çamur çürütme sistemi giriş ve çıkış TKM ve UKM konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi

Anaerobik çamur çürütme sistemi tasarımında çamur giriş debisi $400\text{m}^3/\text{gün}$ ve giriş TKM ve UKM konsantrasyonları 50 kg/m^3 ve 31 kg/m^3 olarak alındığında, çamur çürütme sistemi tasarım TKM ve UKM yükleme değerleri sırasıyla 20000 kg/gün ve 12400 kg/gün olarak hesaplanmaktadır. Şekil 4.3a'da çamur çürütme sistemine yüklenen UKM miktarlarının zamanla değişimi (365 güne ait tüm veriler) ve Şekil 4.3b.'de arıza-bakım günlerinin hesaplamalarda dikkate alınmadığında çamur çürütme sistemine yüklenen UKM miktarlarının zamanla değişimi (290 gün ait veriler) verilmiştir. 2014 çalışma döneminde çamur çürütme tankına yüklenen minimum, ortalama ve maksimum UKM miktarları sırasıyla 0, 12273 ve $31985,6\text{ kg UKM/gün}$ olarak hesaplanmıştır. 2014 çalışma döneminde anaerobik çamur çürütme sistemine toplam 4479677 kg UKM yüklemesi yapılmış ve çamur stabilize edilmiştir. Arıza-bakım günleri dikkate alınmadığında hesaplanan ortalama UKM yüklemesi ise 15528 kgUKM/gün olarak bulunmuştur.



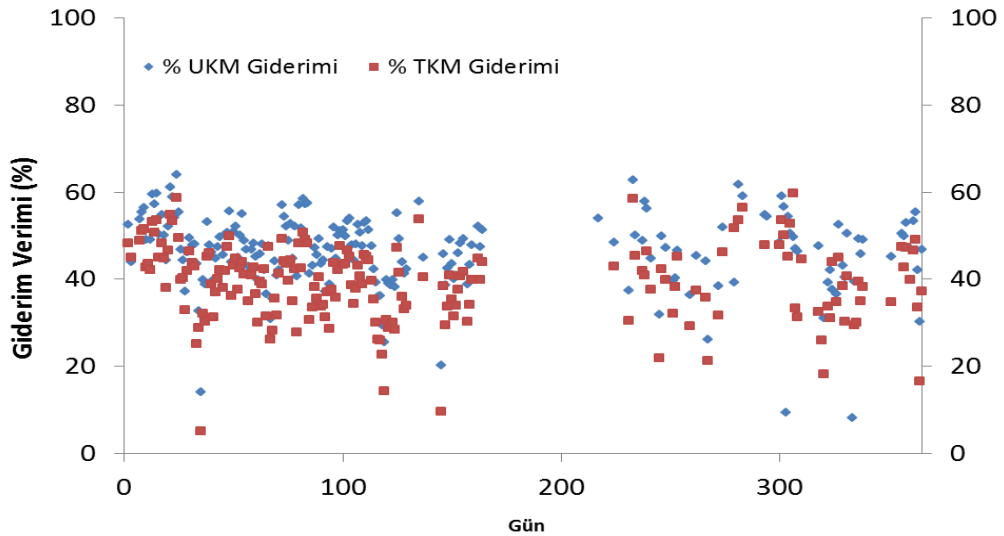
Şekil 4.3. Çamur çürütme sistemi UKM yükleme değerlerinin zamanla değişimi (365 güne ait tüm veriler) (a), Arıza-bakım günlerinin hesaplamalarda dikkate alınmadığında çamur çürütme sistemi UKM yükleme değerlerinin zamanla değişimi (290 gün ait veriler) (b)

Hacimsel organik yükleme, birim zamanda birim tank hacmi başına yüklenen organik madde miktarı olarak tanımlanmaktadır. Arıtma çamurları için organik madde uçucu katı madde olarak tanımlandığında, organik yükleme $\text{kgUKM/m}^3\text{gün}$ şeklinde ifade edilmektedir. Şekil 4.4.'de anaerobik tank hacimsel organik yükleme miktarının zamanla değişimi verilmiştir. Hacimsel organik yükleme değerlerinin hesaplanmasında arıza ve bakım günleri dikkate alınmamıştır. 2014 çalışma döneminde hacimsel organik yükleme minimum, ortalama ve maksimum değerleri sırasıyla 0,11, 1,74 ve 3,55 $\text{kgUKM/m}^3\text{gün}$ olarak hesaplanmıştır. Literatürde Hollanda'da çalışan ve arıtma çamuru işleyen anaerobik tanklar için hesaplanan hacimsel organik yükleme 0,53-4,66 $\text{kgTKM/m}^3\text{gün}$ aralığındadır (De Mes vd 2003). Hurma AAT, çamur çürütme sistemi anaerobik tank için hesaplanan hacimsel organik yükleme değerleri, literatürde verilen gerçek ölçekli tesisler için hesaplanan değer aralığına uymaktadır.



Şekil 4.4. Anaerobik tank hacimsel organik yükleme miktarının zamanla değişimi

Anaerobik arıtım uygulamalarında, yüksek BOİ yüklü endüstriyel atıksuların arıtılmasında BOİ giderimi esas alınırken, arıtma çamurunun arıtılmasının performans değerlendirmesi organik madde (UKM) giderimi baz alınarak yapılmaktadır. Şekil 4.5'te 2014 çalışma döneminde çamur çürütme ünitesinde elde edilen % TKM ve UKM giderim verimlerinin zamanla değişimi sunulmuştur. % TKM ve UKM giderim verimlerinin hesaplanmasında arıza ve bakım günleri dikkate alınmamıştır. Anaerobik çamur çürütme sistemi tasarımında UKM giderim verimi %50 olarak kabul edilmiştir. 2014 çalışma döneminde çamur çürütme tankında minimum, ortalama ve maksimum UKM giderim verimleri sırasıyla %8,1, 46,4 ve 64,1 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen ortalama %46.4 UKM giderim verimi tasarım değerine oldukça yakındır.

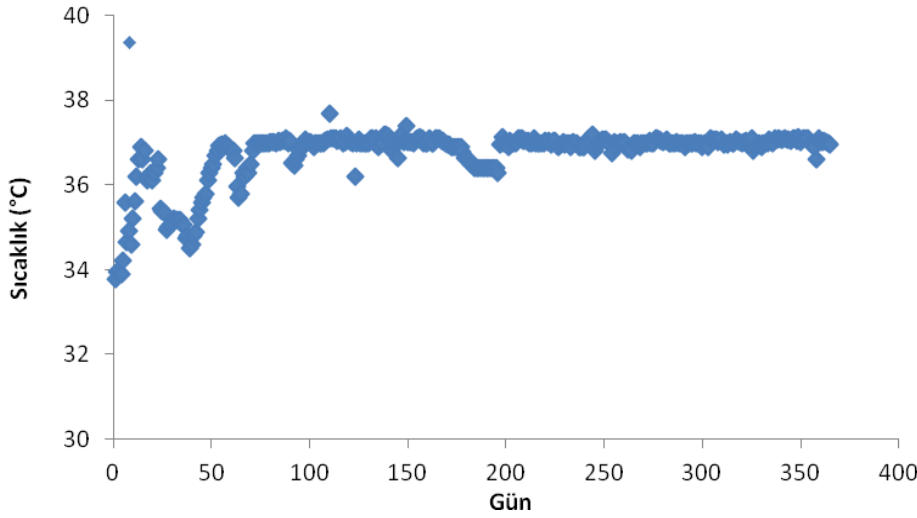


Şekil 4.5. Çamur çürütme sistemi % TKM ve UKM giderim verimlerinin zamanla değişimi

4.1.3. Sıcaklık

Biyokimyasal reaksiyonlarda sıcaklık reaksiyon hızını etkilemektedir. Anaerobik prosesler, aerobik prosese göre sıcaklık değişimlerine daha hassastır. Anaerobik arıtmada reaksiyon hızı belirli aralıkta (20-60°C) sıcaklık arttıkça artacağından, sıcaklığın etkisi önemlidir (Perendeci, 2004).

Arıtma çamuru içinde bulunan organik maddeleri tüketerek metana dönüştüren anaerobik mikroorganizmaların talep ettiği sıcaklığı sağlamak için anaerobik çamur çürütme sistemi mezofilik ($37 \pm 2^\circ\text{C}$) koşullarda mikrobiyal faaliyet gerçekleşecek şekilde tasarlanmıştır. Anaerobik parçalanma çevresel koşulları sağlandığında oldukça kararlı bir prosestir. Şekil 4.6'da çamur çürütme sistemi anaerobik tank sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.6. Çamur çürütme sistemi anaerobik tank sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi

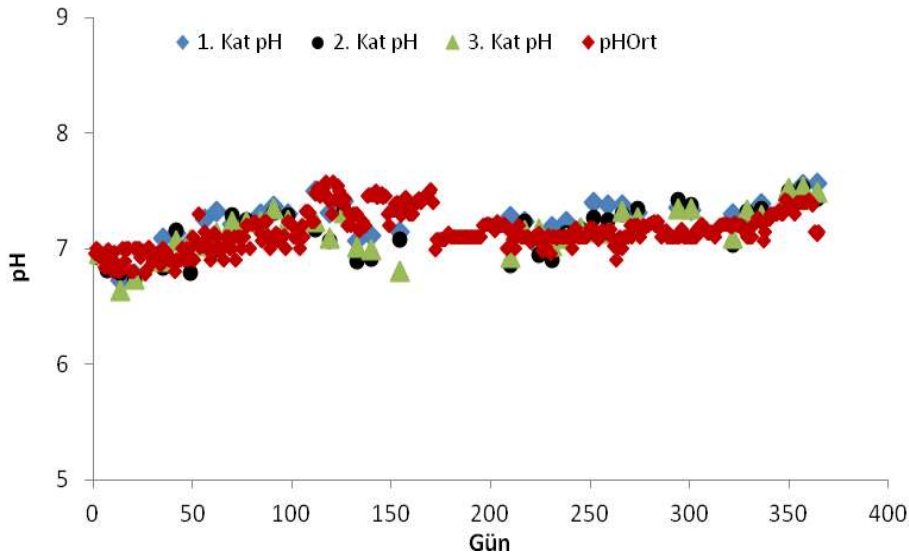
Şekil 4.6'dan görüleceği üzere 2014 çalışma döneminde çamur çürütme sistemi anaerobik tank sıcaklığı ilk 55 gün 33-37°C aralığında değişim göstermiş ve optimum sıcaklık değeri tam olarak sağlanamamıştır. Ayrıca, çamur çürütme sistemi anaerobik tank'a çamur beslemesi yapılamayan arıza döneminde de (160-207 gün aralığı) tank sıcaklığı düşmüştür. 2014 çalışma döneminde minimum, ortalama ve maksimum anaerobik tank sıcaklık değerleri sırasıyla 33,8, 36,7 ve 37,7°C olarak gerçekleşmiştir. Üretilen biyogazın anaerobik sistemde bulunan brülörde yakılması ile optimum sıcaklık seviyeleri istenilen düzeyde tutulmuş ve çalışma dönemi boyunca anaerobik arıtım prosesini etkileyecek düzeyde bir sıcaklık değişimi gerçekleşmemiştir. Genel olarak 2014 çalışma döneminde sağlanan ortalama sıcaklık değeri tasarımda kabul edilen değer aralığındadır.

4.1.4. pH

Organik maddelerin uçucu yağ asitlerine dönüşümünü sağlayan hidrolitik fermentatif ve asidojenik bakterilerin optimum pH istekleri 6 - 6,5 civarında iken metan üreten metanojenik arkelerin optimum pH istekleri 7 civarındadır. pH'nın anaerobik tankta 6,5'in altına düşmesi, sistemde metanojenik faaliyetin azaldığını ve dolayısıyla sistemde asit birikiminin olduğunu göstermektedir (Perendeci, 2004).

Şekil 4.7'de çamur çürütme sistemi anaerobik tank pH değerlerinin (1. Kat, 2.Kat, 3.Kat ve ortalama) zamanla değişimi verilmiştir. 2014 çalışma döneminde anaerobik tank minimum, ortalama ve maksimum pH değerleri sırasıyla 6,8, 7,2 ve 7,6 olarak ölçülmüştür.

Anaerobik sisteme beslenen arıtma çamurları evsel nitelikli atıksu arıtımı sonucu olduğundan arıtma çamuru içeriğinde hidrolitik fermentatif bakterileri, asidojenleri, asetojenleri ve metanojenleri etkileyecek ve anaerobik sistem pH'sının hızlı bir şekilde düşmesine sebep olabilecek toksik maddeler bulunmamaktadır. 2014 yılı süresince anaerobik tank pH değerlerinin 6,8-7,6 aralığında değişmesi sistemin optimum pH aralığında çalıştırıldığını göstermektedir.



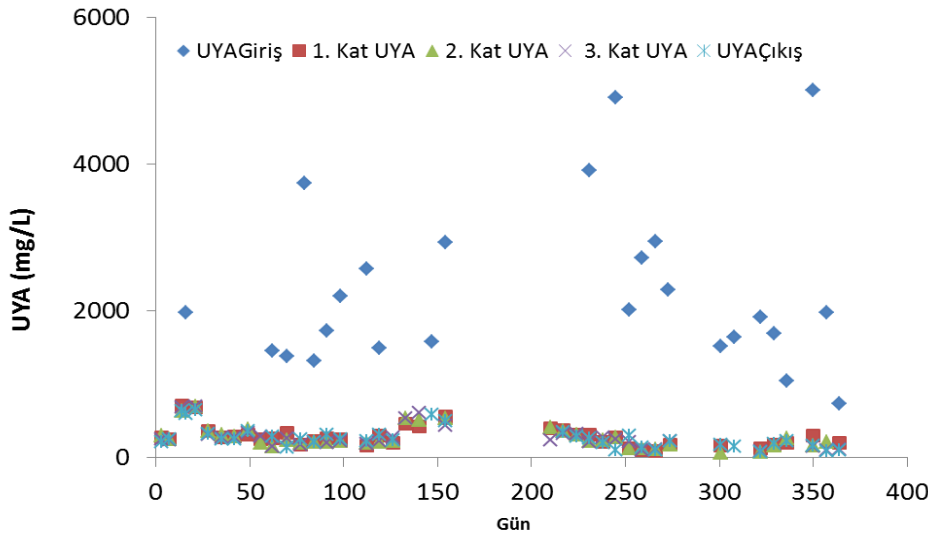
Şekil 4.7. Çamur çürütme sistemi anaerobik tank pH değerlerinin (1. Kat, 2. Kat, 3. Kat ve ortalama) zamanla değişimi

Toplam yüksekliği 30 metre olan anaerobik tankın 8 m (1. Kat), 15 m (2. Kat) ve 22 m (3.Kat) yüksekliklerinden numune alımını sağlayacak numune alma muslukları bulunmaktadır. Bu numune alma noktalarından haftalık periyotlarda alınan numunelerde ölçülen pH değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.7.'den görülmektedir. 2014 çalışma döneminde anaerobik tankın 8 m (1. Kat), 15 m (2. Kat) ve 22 m (3.Kat) yüksekliğindeki numune alma noktalarından alınan numunelerde ölçülen pH

değerlerinin hesaplanan ortalama değerleri sırasıyla 7,2, 7,1 ve 7,1'dir. Tank profilinde ölçülen pH değerleri optimum işletim aralığındadır.

4.1.5. Anaerobik tank giriş ve çıkış uçucu yağ asitleri (UYA) ve toplam alkalite (TA) konsantrasyonları ile UYA/TA oranı

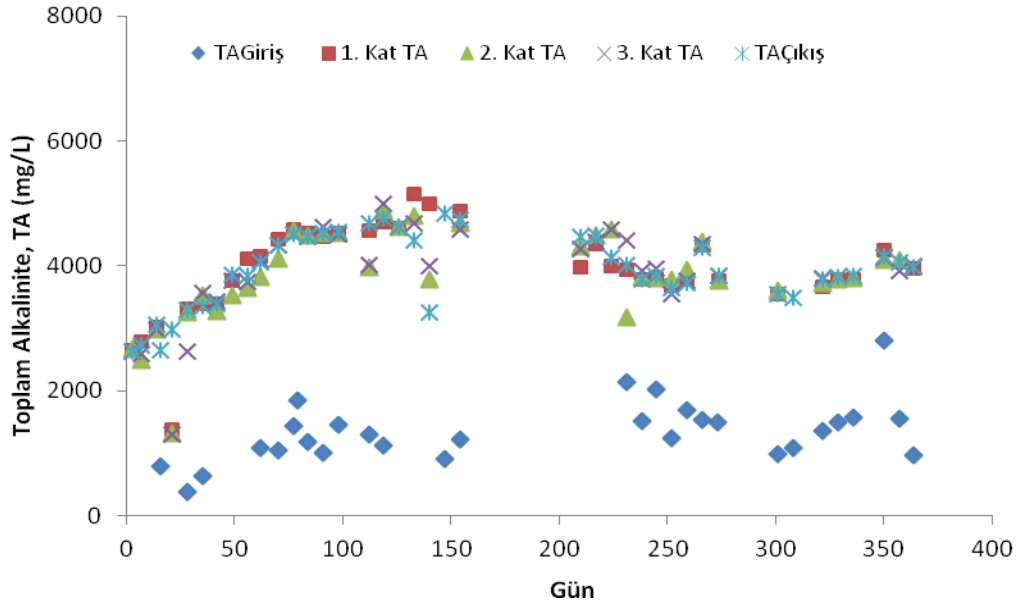
Uçucu yağ asitleri (asetik, bütirik, propiyonik, valerik vb.) asidojenik mikroorganizmalar tarafından organik maddelerin parçalanması sonucu oluşmaktadır. Uçucu yağ asitlerinin miktarı anaerobik arıtmada önemli proses kontrol parametrelerinden birisidir. Anaerobik tank UYA değerinin 50-500 mgHAc/L aralığında olması istenmektedir. Şekil 4.8'de arıtma çamuru giriş ve stabilize edilmiş çamur çıkış UYA konsantrasyonları ile anaerobik tankın 8 m (1. Kat), 15 m (2. Kat) ve 22 m (3.Kat) yüksekliğindeki numune alma noktalarından alınan numunelerde ölçülen UYA konsantrasyonlarının zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.8. Çamur çürütme sistemi anaerobik tank giriş ve stabilize çamur çıkış UYA konsantrasyonları ile anaerobik tankın farklı yüksekliklerinde ölçülen UYA konsantrasyonlarının zamanla değişimi

2014 çalışma döneminde anaerobik tank giriş akımı minimum, ortalama ve maksimum UYA konsantrasyonları sırasıyla 737, 2268 ve 5012 mgHAc/L olarak ölçülmüştür. 2014 çalışma döneminde anaerobik tank çıkış akımı minimum, ortalama ve maksimum UYA konsantrasyonları ise sırasıyla 84, 270 ve 650 mgHAc/L olarak tespit edilmiştir. Anaerobik tankın 8 m (1. Kat), 15 m (2. Kat) ve 22 m (3.Kat) yüksekliğindeki numune alma noktalarından alınan numunelerde ölçülen UYA konsantrasyonlarının çıkış UYA konsantrasyonları ile benzerlik gösterdiği Şekil 4.8'den görülmektedir.

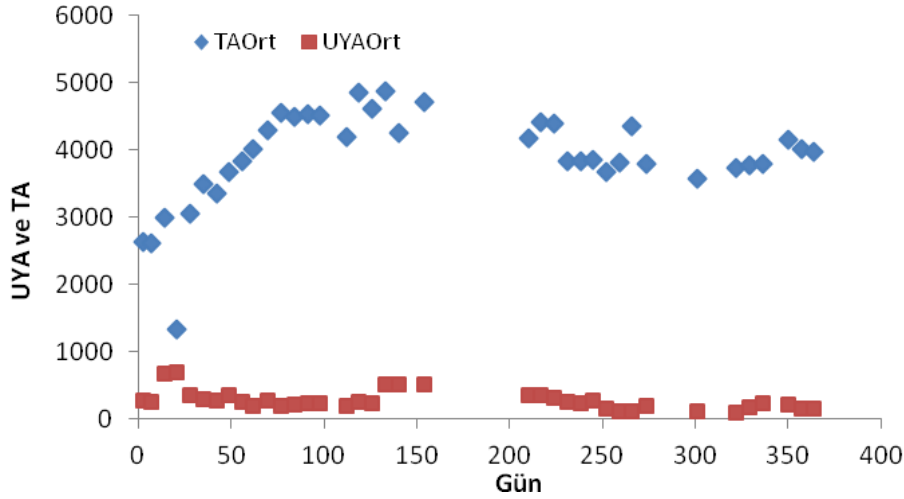
Bir suyun alkalitesi onun asit nötrale etme kapasitesidir. Anaerobik arıtmada uçucu yağ asitlerinin ani artışında pH'nın korunabilmesi için sistemde yüksek alkalite sağlanması istenilmektedir. Anaerobik arıtma sistemlerinde anaerobik tank alkalitesinin 1500 mg CaCO₃/L değerinin üzerinde olması olası uçucu asit birikiminin ve dolayısıyla pH'nın tamponlanması için oldukça önemlidir. İyi işleyen anaerobik arıtma proseslerinde toplam alkalinite 2000-5000 mg CaCO₃/L aralığındadır (Tchobanoglous ve Burton 2004). Anaerobik çamur çürütme sistemi tasarımında alkalite aralığı 1000-4000 mg CaCO₃/L olarak kabul edilmiştir. Şekil 4.9'da arıtma çamuru giriş ve stabilize edilmiş çamur çıkış TA konsantrasyonları ile anaerobik tankın 8 m (1. Kat), 15 m (2. Kat) ve 22 m (3.Kat) yüksekliğindeki numune alma noktalarından alınan numunelerde ölçülen TA konsantrasyonlarının zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.9. Çamur çürütme sistemi anaerobik tank giriş ve stabilize çamur çıkış TA konsantrasyonları ile anaerobik tankın farklı yüksekliklerinde ölçülen TA konsantrasyonlarının zamanla değişimi

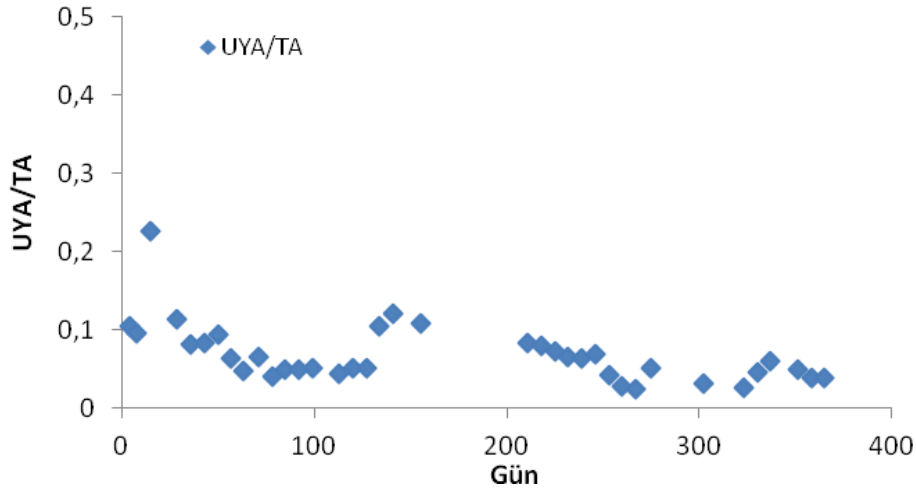
2014 çalışma döneminde anaerobik tank giriş akımı minimum, ortalama ve maksimum TA konsantrasyonları sırasıyla 381, 1342 ve 2797 mg CaCO₃/L olarak ölçülmüştür. 2014 çalışma döneminde anaerobik tank çıkış akımı minimum, ortalama ve maksimum TA konsantrasyonları ise sırasıyla 2637, 3912 ve 4843 mg CaCO₃/L olarak tespit edilmiştir. Anaerobik tankın 8 m (1. Kat), 15 m (2. Kat) ve 22 m (3.Kat) yüksekliğindeki numune alma noktalarından alınan numunelerde ölçülen TA konsantrasyonlarının çıkış TA konsantrasyonları ile benzerlik gösterdiği Şekil 4.9'dan görülmektedir. Anaerobik parçalanma prosesinde parçalanmış gr çamurdan 0,44 gr CaCO₃ alkalinite üretilmektedir. Bu artış protein ve hücre kaynaklı organik azotun NH₄⁺ya mineralize olmasından kaynaklanmaktadır (Van Haandel ve van der Lubbe, 2007).

Şekil 4.10'da anaerobik tank ortalama UYA ve TA konsantrasyonlarının zamanla değişimi sunulmuştur. 2014 çalışma döneminde anaerobik tankta ölçülen UYA ve TA konsantrasyonlarının ortalaması sırasıyla 275 mgHAc/L ve 3898 mg CaCO₃/L olarak hesaplanmıştır. Ortalama UYA ve TA konsantrasyonları anaerobik sistem proses kontrolü için önerilen aralıklar içerisindeydir.



Şekil 4.10. Anaerobik tank ortalama UYA ve TA konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Uçucu yağ asitlerinin toplam alkaliteye oranı (UYA/TA), anaerobik arıtmanın işleyişinin kontrolünde önemli bir proses kontrol parametresidir. Toplam uçucu yağ asitlerinin toplam alkaliteye oranının 0,1'den az olması tavsiye edilmektedir (Frostell, 1985). Şekil 4.11'de anaerobik tank UYA/TA oranlarının zamanla değişimi verilmiştir. 2014 çalışma döneminde anaerobik tankta minimum, ortalama ve maksimum UYA/TA oranları sırasıyla 0,02, 0,08, 0,52 olarak tespit edilmiştir. 0,1 değerinin altında seyreden ve 0,08 olarak hesaplanan ortalama UYA/TA oranı anaerobik tankta UYA miktarının artmadığının bir diğer göstergesidir.

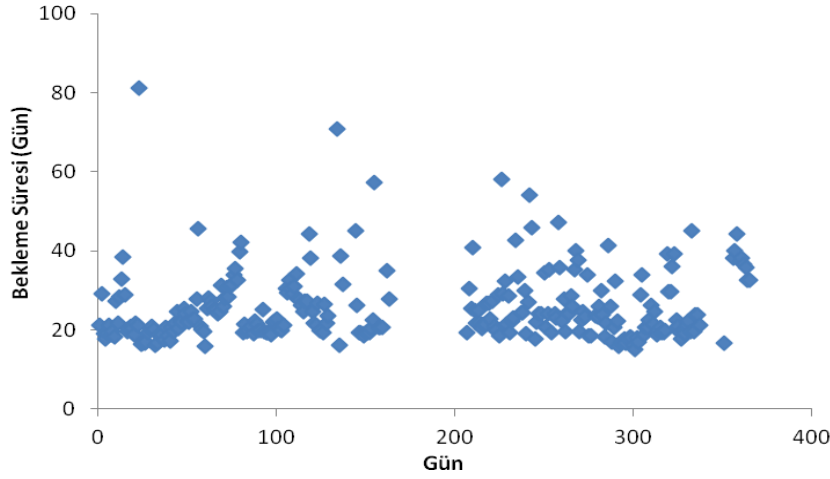


Şekil 4.11. Anaerobik tank UYA/TA oranlarının zamanla değişimi

4.1.6. Alıkonma süresi

Tam karışımli anaerobik reaktörlerin tasarımı uçucu katı maddenin yeterli düzeyde parçalanmasını sağlayacak alıkonma süresinin seçilmesini temel almaktadır. Boyutlandırma kriterlerinde 1) Katı alıkonma süresi (SRT): anaerobik parçalanma için katıların proste kalma süresi, 2). Hidrolik alıkonma süresi (HRT): anaerobik parçalanma için sıvının proste kalma süresi olarak tanımlanmaktadır. Anaerobik çamur çürütme sistemleri için geri döngü olmadığında katı alıkonma süresi hidrolik alıkonma süresine eşittir ($HRT=SRT$) (Tchobanoglous ve Burton 2004). Pratikte, yüksek hızlı anaerobik parçalanma sistemleri için katı alıkonma süresi 10-20 gün aralığında kullanılmaktadır. Grady, Daigger ve Lim (1999), 35°C’de 10 gün ile sınırlı katı alıkonma süresinin metanojenik popülasyonun yıkanmasını engelleyecek yeterli emniyet faktörünü içerdiğini belirtmişlerdir. 35°C’de 15 gün üzerindeki katı alıkonma sürelerinde uçucu katı madde giderimindeki artış oldukça düşüktür (Tchobanoglous ve Burton 2004).

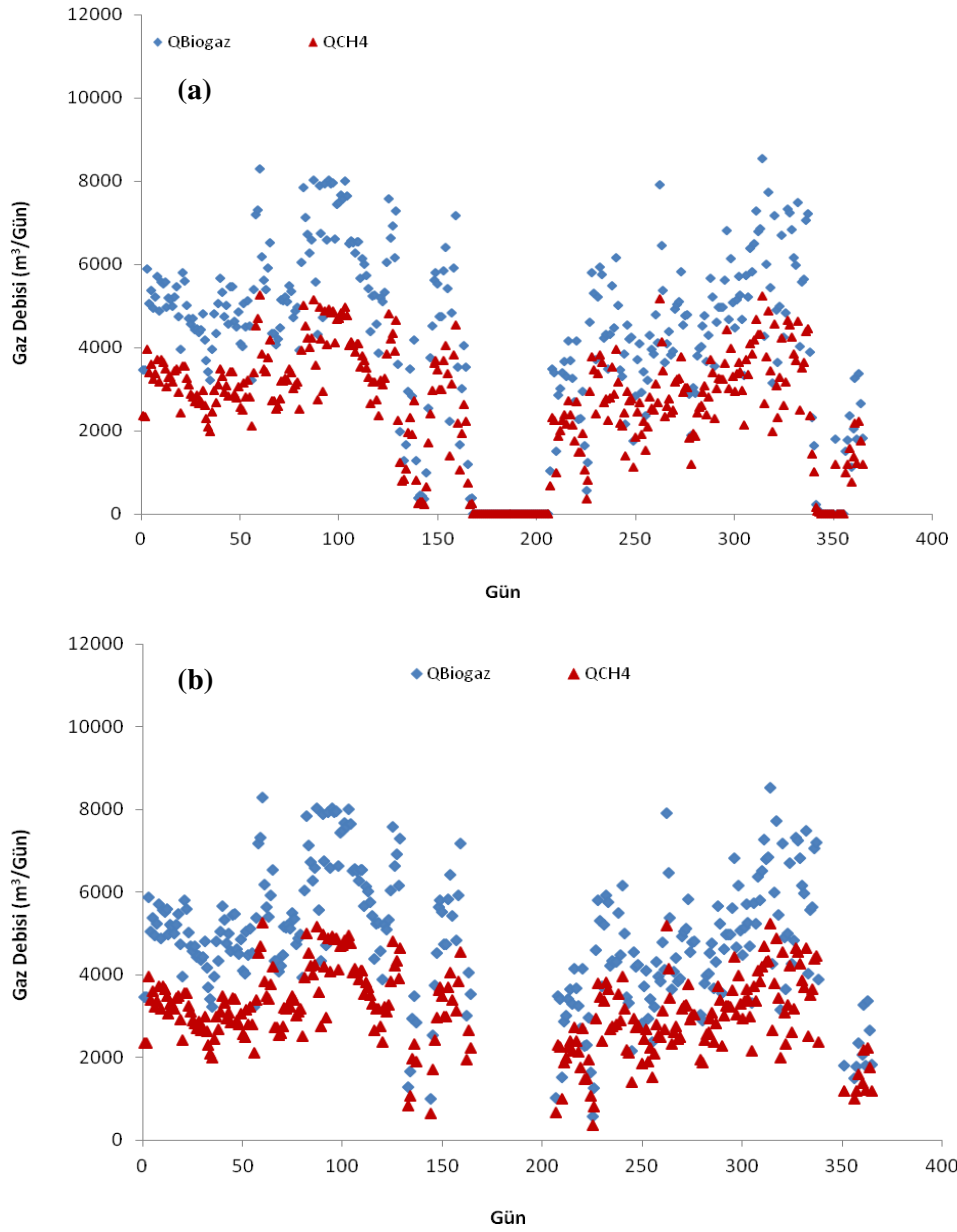
Çamur çürütme tesisi tasarımında bekleme süresi 22,5 gün alınarak tank hacmi belirlenmiştir. Şekil 4.12’de anaerobik tankta hesaplanan alıkonma sürelerinin zamanla değişimi verilmiştir. 2014 yılı çalışma döneminde ortalama bekleme süresi 25,4 gün olarak gerçekleşmiştir. Şekil 4.12’den görüleceği üzere alıkonma süresi 15-80 gün aralığında değişmiştir. Bunun en temel sebebi daha önce bahsedildiği gibi arıza dönemlerinde tanka çamur beslemesinin yapılamaması ve tekrar beslemeye başladığında çamur debisinin düşük debi ile başlanılarak kademeli arttırılmasıdır. Anaerobik tankın düşük çamur debileri ile beslendiği günlerde çamur yaşı yüksek olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.12. Anaerobik tankta hesaplanan alıkonma sürelerinin zamanla değişimi

4.1.7. Üretilen biyogaz ile metan miktarları ve metan üretim verimi ile metan üretim hızı

Anaerobik çamur çürütme sistemi tasarımında sistemde üretilecek günlük ortalama biyogaz miktarı $6300 \text{ m}^3/\text{gün}$ olarak alınmıştır. Şekil 4.13a'da çamur çürütme sisteminde üretilen biyogaz ve metan miktarlarının zamanla değişimi (365 güne ait tüm veriler) ve Şekil 4.13b'de arıza-bakım günlerinin hesaplamalarda dikkate alınmadığında çamur çürütme sisteminde üretilen biyogaz ve metan miktarlarının zamanla değişimi (290 gün ait veriler) verilmiştir.

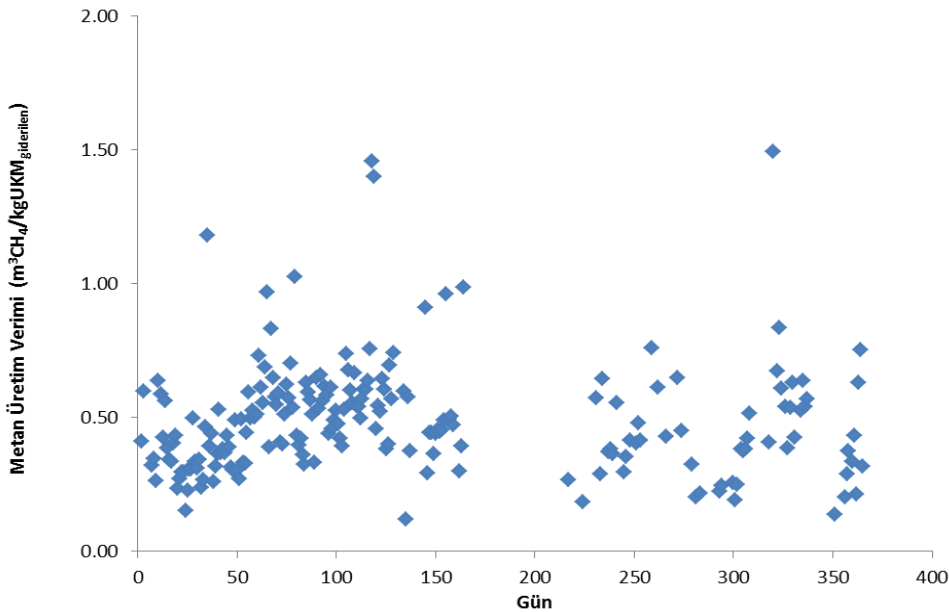


Şekil 4.13. Çamur çürütme sisteminde üretilen biyogaz ve metan miktarlarının zamanla değişimi (365 güne ait tüm veriler) (a), Arıza-Bakım günlerinin hesaplamalarda dikkate alınmadığında çamur çürütme sisteminde üretilen biyogaz ve metan miktarlarının zamanla değişimi (290 gün ait veriler) (b).

2014 yılı çalışma döneminde ortalama 4005 m³/gün biyogaz üretimi gerçekleşirken, arıza-bakım dönemleri dikkate alınmadığında ortalama 4910 m³/gün biyogaz üretimi hesaplanmıştır. 2014 çalışma döneminde toplam 1461650 m³ biyogaz üretilmiştir.

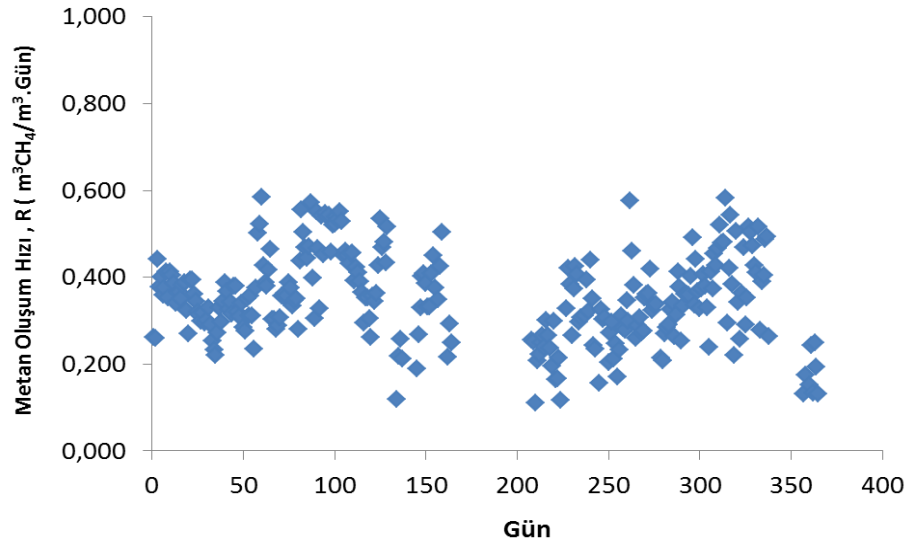
Anaerobik sistemlerde biyogazdan sülfür giderimi sonrası elektrik üretilmesi hedefleniyorsa, yakıtın ısıl değerini etkilediği için metan içeriği en önemli parametrelerden biridir. Modelleme çalışmasında esas alınan gerçek ölçekli tesiste, üretilen biyogazdan elektrik üretimi yapılmaktadır. Tasarıma esas biyogazın metan içeriği %60-65 kabul edilmiş ve çalışma dönemi boyunca biyogazın metan içeriği ortalama %63,6 olarak gerçekleşmiştir. 2014 çalışma döneminde ortalama 2545 m³/gün ve toplam 928941 m³ metan üretimi gerçekleşmiştir. Arıza-bakım dönemleri dikkate alınmadığında ise ortalama 3121 m³/gün metan üretiminin gerçekleştiği hesaplanmıştır.

Metan üretim verimi, işletilen anaerobik sistemde giderilen birim uçucu askıda katı maddeden üretilen metan miktarı olarak tanımlanmaktadır (m³CH₄/kgUKM_{giderilen}). Metan üretim verimi; organik maddenin parçalanabilirliğine, parçalanma kinetiğine, alıkonma süresine ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Çamur kompozisyonuna bağlı olmakla birlikte teorik olarak metan verimi 0,59 m³CH₄/kgUKM_{giderilen} kabul edilmektedir (Neczaj vd., 2013). Şekil 4.14’de anaerobik tank metan üretim veriminin zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 4.1.4’de görüleceği üzere metan üretim verimi 2014 çalışma döneminde ortalama 0,49 m³CH₄/kgUKM_{giderilen} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.14. Anaerobik tank metan üretim veriminin zamanla değişimi

Metan üretim hızı ise birim zamanda birim reaksiyon hacminde üretilen metan miktarı olarak tanımlanmaktadır (m³CH₄/m³Gün). Şekil 4.15’de çamur çürütme tankı metan üretim hızlarının zamanla değişimi verilmiştir. 2014 çalışma döneminde metan üretim hızı ortalama 0,35 m³CH₄/m³Gün olarak hesaplanmıştır. Derbal vd (2009) arıtma çamuru ve evsel atıkların anaerobik parçalanabilirliğini incelediği çalışmasında metan üretim hızını 0,4 m³CH₄/m³Gün olarak tespit etmiştir.



Şekil 4.15. Çamur çürütme sistemi metan üretim hızlarının zamanla değişimi

4.2. ADM1 Modelinde Kullanılan Önemli Parametrelerin Tahmini ve Modelde Kullanılan Kinetik Parametreler

ADM1 modelinde diferansiyel ve cebirsel eşitlik setleri olarak bir reaktör için 26 dinamik durum konsantrasyon değişkeni, 19 biyokimyasal kinetik proses, 3 gaz-sıvı transfer kinetik proses ve 8 adet örtülü cebirsel değişken bulunmaktadır. Modelde diferansiyel eşitlik setleri olarak bir reaktör için 32 adet dinamik durum konsantrasyon değişkeni ve ilave 6 adet asit-baz kinetik proses değişkeni mevcuttur (Batstone vd 2002).

ADM1 yapısal bir modeldir ve çok sayıda kinetik parametre ile tanımlanan denklemleri içermektedir. Modelleme çalışmalarında kullanılan kinetik parametreler genellikle literatürden seçilmekte veya parametre tahmini yoluyla tespit edilmektedir. Anaerobik modeller için biyokimyasal kinetik parametrelerin tahmin metodları literatürde önemli eksikliğin bulunduğu az gelişmiş bir alandır. ADM1 model kitapçığında parametre tahmini için önerilen strateji numerik olarak optimize edilecek kinetik katsayı sayısının (miktarının) minimize edilmesidir. Bu amaçla ADM1; K_I ve Y gibi düşük etkili parametrelerin literatürdeki değerlerinin kullanılmasını, benzer reaktör dizaynları ve besleme matrisini kullanan çalışmaların benzer kinetik parametreleri tercih etmesini ve hassasiyet analizi, korelasyon ile tanımlanabilirlik numerik analizleriyle parametrelerin azaltılmasını önermektedir (Batstone vd 2002).

ADM1 modelinde mevcut kinetik parametrelerin her birinin denklemler ve model sonucu üzerindeki etkileri aynı değildir. ADM1 kullanılarak yapılan model çalışmalarında, model sonuçları üzerinde etkisi yüksek olan kinetik parametrelerin tahmin edilmesi ve etkisi düşük olan kinetik parametrelerin literatürde önerilen değerlerinin kullanılması genellikle uygulanan bir yaklaşımdır (Blumensaat ve Keller 2005, Souza vd 2013a, Souza vd 2013b, Ozkan Yücel ve Gökçay 2013, Mendes vd 2015). Literatür incelendiğinde ADM1 ile yapılan modelleme çalışmalarında model üzerinde etkili olan kinetik parametrelerin k_{dis} ($gün^{-1}$), k_{hyd_ch} ($gün^{-1}$), k_{hyd_pr} ($gün^{-1}$), k_{hyd_li} ($gün^{-1}$) (Souza vd 2013a ve 2013b), k_{hyd_all} ($gün^{-1}$) olarak ifade edilen k_{hyd_ch} ($gün^{-1}$), k_{hyd_pr} ($gün^{-1}$), k_{hyd_li} ($gün^{-1}$) (Ozkan-Yücel ve Gökçay 2013), $k_{m,ac}$ ($gün^{-1}$), $k_{m,h}$ ($gün^{-1}$), $k_{m,su}$ ($gün^{-1}$) ve $k_{m,aa}$ ($gün^{-1}$) (Mendes vd., 2015) ve k_{dis} ($gün^{-1}$), k_{hyd_ch} ($gün^{-1}$), k_{hyd_pr} ($gün^{-1}$), k_{hyd_li} ($gün^{-1}$) (Derbal vd 2009) olduğu tespit edilmiştir. Model üzerinde etkili olan bu parametreler çeşitli optimizasyon teknikleri kullanılarak tahmin edilmiş ve ADM1 modelinde kullanılmıştır. Model üzerinde etkili olan bu parametrelerin değerlerinin tahmini yapılırken model üzerinde daha az etkili olan kinetik parametreler literatürde önerilen değer aralıklarından seçilerek kullanılmıştır.

Parametre tahmini; model parametrelerini tahmin etmekte kullanılan tahmin prosedürünü tanımlamaktadır. Parametre tahmin algoritması ile minimize edilen ve model tarafından hesaplanarak tahmin edilen değerler ile ölçülen değerler arasındaki hatanın sayısal miktarı model doğruluğunun istatistiksel olarak değerlendirilmesi için yararlı bir araçtır (Aguasim 2.0 User Manual 1998).

Evsel arıtma çamurlarının stabilize edildiği gerçek ölçekli anaerobik prosesin ADM1 ile modellendiği bu tez çalışmasında proses değişkenlerinin yüksek doğrulukla tahmin edilebilmesi ve yüksek model doğruluğu sağlanabilmesi için ADM1 yapısal modeli üzerinde yüksek etki düzeyine sahip dört parametrenin (k_{dis} ($gün^{-1}$): dezentegrasyon hız sabiti, k_{hyd_ch} ($gün^{-1}$): karbonhidrat hidroliz hız sabiti, k_{hyd_pr} ($gün^{-1}$): protein hidroliz hız sabiti ve k_{hyd_li} ($gün^{-1}$): lipid hidroliz hız sabiti) değerleri ile girdi akımı azot konsantrasyonu değeri (S_{IN}). Aquasim programı içerisinde bulunan parametre tahmin modülü kullanılarak hesaplanmıştır. ADM1 modelinde, Çizelge 2.31’de belirtilen, arıtma çamuru kompozit partiküler madde olarak tanımlanmakta ve kompozitten karbonhidrat ($f_{ch,xc}$ (%)), kompozitten protein ($f_{pr,xc}$ (%)), kompozitten lipid ($f_{li,xc}$ (%)) ve kompozitten partiküler ve çözünmüş inert ($f_{xl,xc}$ ve $f_{sl,xc}$ (%)) bileşenlerinden oluştuğu kabul edilmektedir. ADM1 modelinde $f_{ch,xc}$ (%), $f_{pr,xc}$ (%), $f_{li,xc}$ (%), $f_{xl,xc}$ (%) ve $f_{sl,xc}$ (%) parametrelerinin standart değerleri sırasıyla 0,20, 0,20, 0,25, 0,25 ve 0,1 olarak önerilmiştir. Modelleme çalışmasında, ADM1 modelinde önerilen bu değerler kullanılmıştır. Özellikle kompozitten protein ($f_{pr,xc}$) değerinin model çıktı sonuçlarını yüksek oranda etkilediği belirtilmektedir. (Ozkan Yücel ve Gökçay 2013).

Ancak, gerçek ölçekli atıksu arıtma tesisinde günlük olarak anaerobik tanka beslenen birincil ve ikincil çamur miktarlarının sabit olmadığı ve dolayısıyla sabit bir besleme oranı olmaması, anlık alınan numunenin analiz yapılsa bile sonuçların o günün tamamını yansıtmayacağı ve tesiste sürekli karbonhidrat, protein ve yağ analizlerinin yapılmasının maddi bir yük oluşturacağı düşünüldüğünden bu parametreler için ADM1 modelinde önerilen standart değerler kullanılmıştır.

Evsel arıtma çamurlarının stabilize edildiği gerçek ölçekli anaerobik prosesin ADM1 ile modellendiği bu tez çalışmasında model üzerinde etkisinin daha düşük olduğu kabul edilen diğer kinetik parametreler literatürden seçilerek kullanılmıştır. Çizelge 4.1’de ADM1 modelleme çalışmasında kullanılan kinetik parametreler verilmiştir. Çizelge 4.1’de tanımlanan ilk kolon ADM1 modelinde önerilen parametre değerlerini (Çizelge 2.32’den alınma) ve ikinci kolon ise bu çalışmada kullanılan kinetik parametre değerlerini göstermektedir.

Çizelge 4.1. ADM1 modelinde kullanılan kinetik parametre değerleri

Parametre	Mezofilik (35°C) Koşullar için ADM1’de Önerilen Parametre Değerleri	Bu Tez Çalışmasında Kullanılan Parametre Değerleri	Kaynak
k_{dis} (gün ⁻¹)	0,5	0,101	Parametre Tahmini
k_{hyd_ch} (gün ⁻¹)	10	10	Parametre Tahmini
k_{hyd_pr} (gün ⁻¹)	10	9,99	Parametre Tahmini
k_{hyd_li} (gün ⁻¹)	10	10	Parametre Tahmini
$t_{res,x}$ (gün)	0	0	Batstone vd 2002
k_{dec_xaa} (gün ⁻¹)	0,02	0,8	Siegrist vd 2002
k_{dec_xac} (gün ⁻¹)	0,02	0,02	Siegrist vd 2002
k_{dec_xc4} (gün ⁻¹)	0,02	0,05	Siegrist vd 2002
k_{dec_xfa} (gün ⁻¹)	0,02	0,06	Siegrist vd 2002
k_{dec_xh2} (gün ⁻¹)	0,02	0,3	Siegrist vd 2002
k_{dec_xpro} (gün ⁻¹)	0,02	0,06	Siegrist vd 2002
k_{dec_xsu} (gün ⁻¹)	0,02	0,02	Batstone vd 2002
K_S NH ₃ bütün (M)	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	Batstone vd 2002
pH_{UL} asetat/asit	5,5	6,7	Siegrist vd 2002
pH_{LL} asetat/asit	4	5,8	Siegrist vd 2002
k_{m_su} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	30	30	Batstone vd 2002
K_{S_su} (kgKOİm ⁻³)	0,5	0,5	Batstone vd 2002
Y_{su} (KOİKOİ ⁻¹)	0,1	0,1	Batstone vd 2002
k_{m_aa} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	50	27	Siegrist vd 2002
K_{S_aa} (kgKOİm ⁻³)	0,3	0,05	Siegrist vd 2002
Y_{aa} (KOİKOİ ⁻¹)	0,08	0,15	Siegrist vd 2002
k_{m_fa} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	6	12	Siegrist vd 2002
K_{S_fa} (kgKOİm ⁻³)	0,4	1	Siegrist vd 2002
Y_{fa} (KOİKOİ ⁻¹)	0,06	0,05	Siegrist vd 2002
$K_{I,H2_fa}$ (kgKOİ ⁻³)	5.10 ⁻⁶	3x10 ⁻⁶	Siegrist vd 2002
k_{m_C4+} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	20	13	Siegrist vd 2002
K_{S_C4+} (kgKOİm ⁻³)	0,2	0,04	Siegrist vd 2002
Y_{C4+} (KOİKOİ ⁻¹)	0,06	0,03	Siegrist vd 2002
$K_{I,H2_C4+}$ (kgKOİ ⁻³)	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	Batstone vd 2002
k_{m_pro} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	13	11	Siegrist vd 2002
K_{S_pro} (kgKOİm ⁻³)	0,1	0,02	Siegrist vd 2002
Y_{pro} (KOİKOİ ⁻¹)	0,04	0,05	Siegrist vd 2002
$K_{I,H2_pro}$ (kgKOİ ⁻³)	3.5x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁶	Siegrist vd 2002
k_{m_ac} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	8	8	Batstone vd 2002
K_{S_ac} (kgKOİm ⁻³)	0,15	0,15	Batstone vd 2002
Y_{ac} (KOİKOİ ⁻¹)	0,05	0,05	Batstone vd 2002
$pH_{UL\ ac}$	7	7	Batstone vd 2002
$pH_{LL\ ac}$	6	6	Batstone vd 2002
$K_{I,NH3}$ (M)	0.0018	0,0018	Batstone vd 2002
k_{m_h2} (KOİKOİ ⁻¹ gün ⁻¹)	35	44	Siegrist vd 2002
K_{S_h2} (kgKOİm ⁻³)	7x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁶	Siegrist vd 2002
Y_{h2} (KOİKOİ ⁻¹)	0,06	0,05	Siegrist vd 2002
$pH_{UL\ h2}$	6	6,7	Siegrist vd 2002
$pH_{LL\ h2}$	5	5,8	Siegrist vd 2002

ADM1 modelinde Çizelge 4.1’de sunulan kinetik parametreler ve model üzerinde etkili olduğu düşünülen ve Çizelge 4.2’de sunulan k_{dis} , k_{hyd_ch} , k_{hyd_pr} , k_{hyd_li} ve S_{IN} kinetik parametrelerinin başlangıç değerleri kullanılarak modelleme çalışmalarına

başlanılmıştır. Tahmin edilecek proses değişkenleri için ölçülen ve simüle edilen veriler arasındaki minimum hata ve maksimum tahmin gücü elde edilerek en iyi tahmin performansını sunan kinetik parametreler tahmin edilmiş ve bu modelleme çalışmasında kullanılmak üzere seçilmiştir. Parametre tahmini sonucunda elde edilen parametre değerleri Çizelge 4.2’de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Parametre tahmini sonucunda elde edilen parametre değerleri

Parametre	Parametre Tahmininde Kullanılan Aralık	Tahmin Edilen Değer
k_{dis} (gün ⁻¹)	0.1 – 0.5	0.101
k_{hyd_ch} (gün ⁻¹)	0.1 – 20	10
k_{hyd_li} (gün ⁻¹)	0.1 – 40	10
k_{hyd_pr} (gün ⁻¹)	0.1 – 20	9.99
$S_{IN}(M)$	0.1 – 0.2	0.1

Literatür incelendiğinde arıtma çamurlarının ADM1 ile modellenmesinde model üzerinde etkili olan kinetik parametrelerin tahmin edildiği sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda tahmin edilen parametreler ve elde edilen değerleri Çizelge 4.3’te sunulmuştur. Çizelge 4.2’de sunulan ve bu tez çalışmasında tahmin edilen değerler, Çizelge 4.3’te verilen ve ADM1 modelinde Batstone vd (2002) tarafından önerilen kinetik parametre değerlerine benzerdir.

Çizelge 4.3. Arıtma çamurlarının ADM1 ile modellenmesinde model üzerinde etkili olan kinetik parametrelerin tahmin edilen değerleri

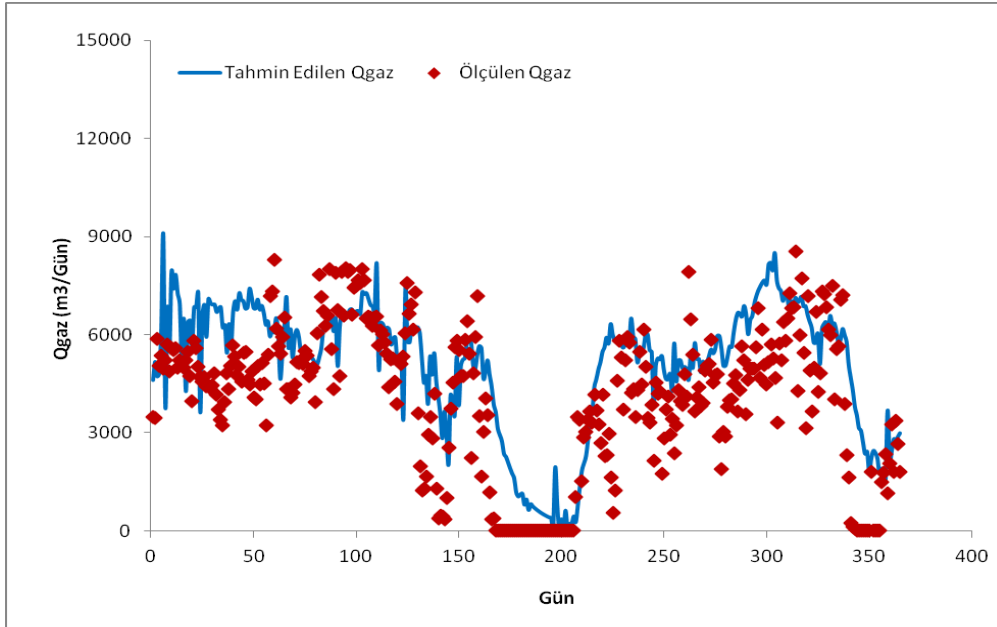
Parametre	ADM1 Batstone vd 2002	Souza vd 2013a	Ozkan Yücel ve Gökçay 2013	Derbal vd 2009	Souza vd 2013b
k_{dis} (gün ⁻¹)	0,5	0,24	0,5	0,5	0,56
k_{hyd_ch} (gün ⁻¹)	10	2,38	1	1,017	0,51
k_{hyd_li} (gün ⁻¹)	10	1,49	1	0,999	0,42
k_{hyd_pr} (gün ⁻¹)	10	4,42	1	0,3842	0,44

4.3. ADM1 Model Sonuçları

Hurma AAT çamur çürütme sistemi 2014 yılı çalışma dönemi verileri kullanılarak ADM1 yapısal modeli ile anaerobik çamur çürütme prosesi modellenmiştir. ADM1 yapısal kinetik modelleme çalışması kapsamında hesaplanması planlanan hedef değişkenler anaerobik çamur çürütme sisteminde üretilen biyogaz debisi (Q_{gaz}), biyogazda mevcut % CH_4 miktarı, üretilen metan debisi (Q_{CH_4}), anaerobik tank pH değerleri, anaerobik tank toplam alkalite (TA) ve uçucu organik asit (UOA) derişimleri ile çıkış akımı uçucu katı madde (UKM) derişimi olarak seçilmiştir.

4.3.1. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen biyogaz ve metan debisi ile biyogazın metan içeriği sonuçları

2014 yılı çalışma dönemi Hurma AAT çamur çürütme sistemi anaerobik tankta üretilen ve ölçüm sonucunda elde edilen biyogaz debisi ile ADM1 model algoritması tarafından tahmin edilen biyogaz debilerinin zamanla değişimi Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Anaerobik çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen biyogaz ve model tarafından tahmin edilen biyogaz debilerinin zamanla değişimi

ADM1 modeli tarafından tahmin edilen biyogaz debileri ile ölçülen biyogaz debileri arasındaki korelasyon katsayısı (correlation coefficient, R), determinasyon katsayısı (coefficient of determination, R^2) ve ortalama hata kareleri karekökü (RMSE) değerleri sırasıyla 0,76; 0,58 ve 1850 m³/gün olarak hesaplanmıştır. Elde edilen yüksek korelasyon katsayısı ADM1 yapısal modelinin üretilen biyogaz debisini yüksek doğrulukla tahmin ettiğini göstermektedir.

ADM1 modeli genel olarak biyogaz üretimindeki artma ve azalma eğilimlerini yakalamıştır. Bununla birlikte, 2014 yılı çalışma döneminde giriş besleme debilerinin sürekli geniş bir aralıkta salınım göstermesi ve yıl içerisinde toplam 75 gün çamur beslemesinin yapılamaması nedeniyle üretilen biyogaz miktarlarında ciddi salınımlar gerçekleşmiştir. Bu salınımların model çıkış sonuçlarına da yansıdığı ve model performansı ile korelasyon katsayısını da olumsuz etkilediği düşünülmektedir.

Şekil 4.16'dan görüleceği üzere çamur beslemesinin yapılamadığı dönemlerde üretilen biyogaz debisi hızlı bir şekilde düşmesine rağmen, modelin bu düşüşü yakalama eğiliminin yavaş olduğu gözlemlenmiştir. 2014 yılı çalışma döneminde model tarafından tahmin edilen biyogaz debilerinin ortalama değeri 5094 m³/Gün iken, anaerobik tankta üretilen biyogaz debilerinin ortalama değeri 4004 m³/Gün olarak gerçekleşmiştir. Özellikle çamur beslemesinin tasarım debilerine uygun ve kesiksiz olarak yapıldığı ve gaz üretiminin buna bağlı olarak stabil kaldığı 2014 döneminin 50-130 gün aralığı incelendiğinde, bu dönemde model tarafından tahmin edilen biyogaz debilerinin ortalama değeri 6146 m³ iken, anaerobik tankta ölçülen biyogaz debisi ortalama değeri 5922 m³ olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.16'dan 50-130 gün aralığı incelendiğinde sistemin kararlı bir şekilde çalıştığı bu dönemde ADM1 model algoritmasının tahmin performansının arttığı gözlenmiştir.

Literatürde, ADM1 yapısal modeli kullanılarak arıtma çamurlarının anaerobik parçalanmasının modellenmesi konusunda Çizelge 2.34'de özetlendiği üzere sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Blumensaat ve Keller (2005), Derbal vd (2009), Ozkan Yücel ve Gökçay (2013), Mottet vd (2013) ve Mendes vd (2015) biyogaz debisi ve biyogazdaki %CH₄ miktarını ADM1 modeli ile tahmin etmişlerdir. Bu modelleme çalışmalarında ölçülen biyogaz debi değerleri ile model tarafından tahmin edilen biyogaz debi değerleri arasındaki ilişki ve modelin tahmin performansı matematiksel bir ifade ile (korelasyon katsayısı ve determinasyon katsayısı vb.) tanımlanmamış gözle inceleme yapılmıştır.

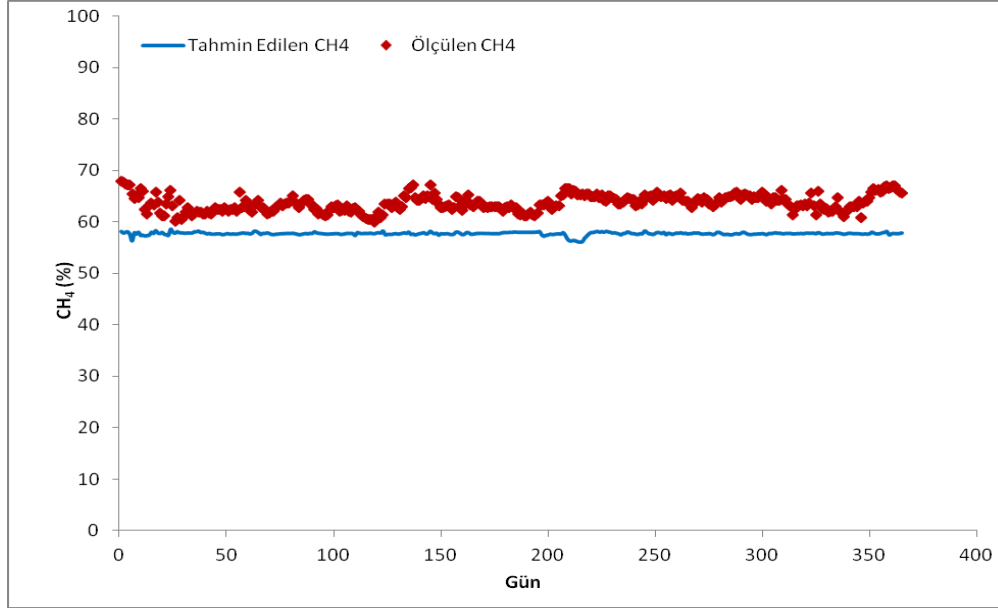
Blumensaat ve Keller (2005), model kalibrasyonunda biyogaz debisi ve %CH₄ kompozisyonunu düşük organik yükleme (10 kg KOİ/Gün) ve orta organik yükleme (21 kg KOİ/Gün) değerlerinde yüksek doğrulukla tahmin etmiş, ancak organik yükleme arttıkça modelin tahmin gücünün düştüğünü belirtmişlerdir. Model kalibrasyonu sonrasında belirlenen model kinetik katsayıları kullanılarak yapılan validasyon çalışmasında ise model tarafından tahmin edilen değerlerin ölçülen değerlerin eğilimini yakaladığı ancak modelin tahmin gücünün düşük olduğu belirlenmiştir.

Ozkan Yucel ve Gokcay (2013), dinamik organik yükleme koşullarında gerçek ölçekli mezofilik anaerobik çamur çürütme sistemini ADM1 ile modellemişlerdir. Anaerobik çamur çürütme sistemi dinamik koşullarda çalışmasına rağmen, biyogaz üretimi ve biyogazdaki metan miktarı tatminkâr düzeyde model doğruluğu ile tahmin edilmiştir. Yazarlar, mükemmel model tahmin gücünün ancak idealize edilmiş sabit çamur debisi ve girdi çamur kompozisyonu ile sağlanabileceğini ve gerçek ölçekte de bu koşulların sağlanmasının mümkün olmadığını belirtmişlerdir.

Mendes vd (2015), mezofilik koşullarda arıtma çamurunun laboratuvar ölçekli reaktörde anaerobik parçalanmasını ADM1 ile modellemiştir. Mendes vd (2015), biyogaz debisi ve metan içeriğinin ADM1 modeli tarafından yüksek doğruluk performansı ile tahmin edildiğini belirtmişlerdir.

Derbal vd (2009), mezofilik koşullarda arıtma çamuru ve organik atıkların anaerobik arıtım prosesini ADM1 ile modellemişlerdir. Anaerobik reaktörde yüklenen ktle neredeyse sabit olmasına rağmen (%3 değişim), günlük bazda çamur ve biyoatık miktarının farklı olması nedeniyle farklı biyogaz üretim değerleri gözlenmiştir. Derbal vd (2009), ADM1 model çalışmasında biyogaz debilerini yüksek doğrulukla tahmin edememişler ve ADM1'in yapısal sınırlamaları nedeniyle modelin tahmin edilen biyogaz değerlerini ortalama bir eğilimle tahmin ettiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, ADM1'in, dahil edilen parametre ve göz önüne alınan proses sayısı dikkate alındığında kabul edilebilir simlasyon sonuçları ortaya koyduğunu, bununla birlikte ADM1 modelinin, anaerobik arıtım gibi karmaşık proseslerin simülasyonunda nispeten sınırlı olduğunu vurgulamışlardır. Derbal vd (2009). İlaveten, Derbal vd (2009) yaptığı çalışmada geçiş halinin var olduğu deney başlangıcında model sonuçlarının uygunluk göstermediğini belirtmiştir. Genel olarak 2014 yılı çalışma dönemine bakıldığında çamur beslemesinin durdurulup tekrar başladığı dönemlerde ve ilk günlere bakıldığında aynı sorunun yaşandığını, model sonuçlarının gerçek ölçümleri iyi yansıtmadığı görülmektedir.

2014 yılı çalışma dönemi Hurma AAT amur rtme sistemi anaerobik tankta üretilen biyogaz içerisindeki CH₄ miktarı (%) ile ADM1 model algoritması tarafından tahmin edilen %CH₄ miktarının zamanla değişimi şekil 4.17'de sunulmuştur.



Şekil 4.17. Anaerobik çamur çürütme sisteminde ölçülen %CH₄ miktarı ve model tarafından tahmin edilen %CH₄ miktarının zamanla değişimi

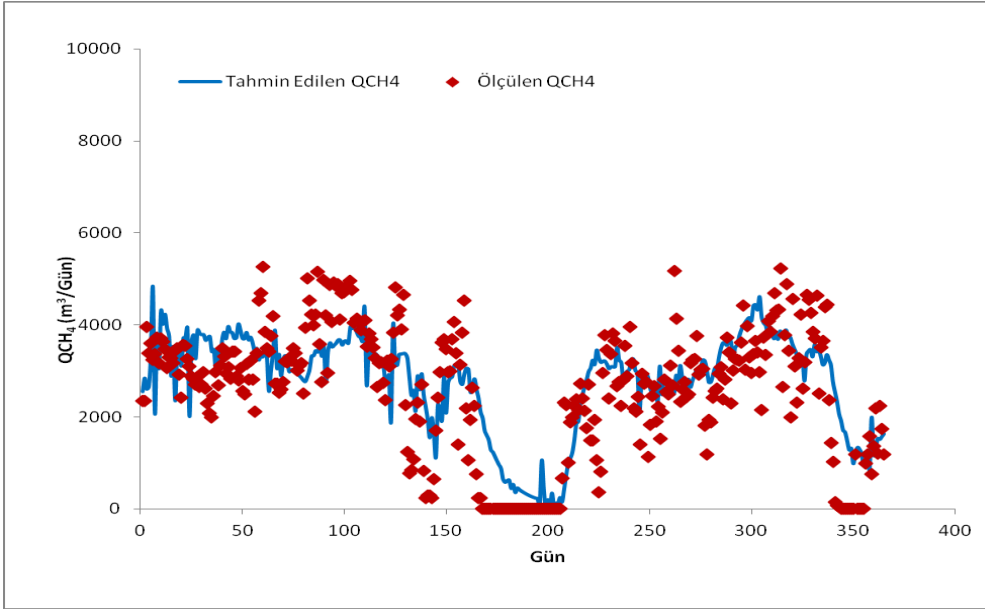
ADM1 modeli tarafından tahmin edilen %CH₄ değerleri ile ölçülen %CH₄ değerleri arasındaki korelasyon katsayısı düşük bir değer olarak ($R=0.13$) ve RMSE değeri %6,14 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.17'den görüleceği üzere ADM1 modelinin biyogaz içerisindeki %CH₄ değerleri tahmin performansı düşüktür. Üretilen biyogazdaki %CH₄ miktarı ortalama %63,6 olarak ölçülmüş, ADM1 modeli tarafından tahmin edilen %CH₄ değerlerinin ortalaması ise %57,73 olarak hesaplanmıştır. ADM1 modeli genel olarak bir eğilim yakalamasına rağmen, ölçülen ve tahmin edilen ortalama değerler arasındaki düşük fark aralığı hatanın yüksek çıkmasının nedeni olarak düşünülmektedir.

Mendes vd (2015), metan içeriğinin ADM1 modeli tarafından yüksek doğruluk ile tahmin edildiğini ve model tarafından tahmin edilen %CH₄ değerlerinin gerçek ölçüm değerlerinden daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. Bununla birlikte, %CH₄ miktarının - bu çalışma sonuçlarında gözlemlendiği gibi - düşük korelasyon katsayısı ile tahmin edildiği makalede sunulan grafiklerden görülmektedir.

Derbal vd (2009) yaptığı çalışmada biyogazın tüm içeriğinin CH₄ ve CO₂'ten oluştuğunu, hidrojen hacminin düşük miktarda olduğu için ihmal edildiğinden ve bu durumun hata olasılığını arttırabilme ihtimalinden bahsetmiştir. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen %CH₄ değerleri, ölçülen %CH₄ değerleri eğilimini yakalamakla birlikte, modelin tahmin performansının yüksek olmadığı makalede sunulan grafiklerden gözlenmektedir.

2014 yılı çalışma dönemi Hurma AAT çamur çürütme sistemi anaerobik tankta üretilen CH₄ gazı miktarları ile ADM1 model algoritması tarafından tahmin edilen CH₄ gazı miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.18'de sunulmuştur.



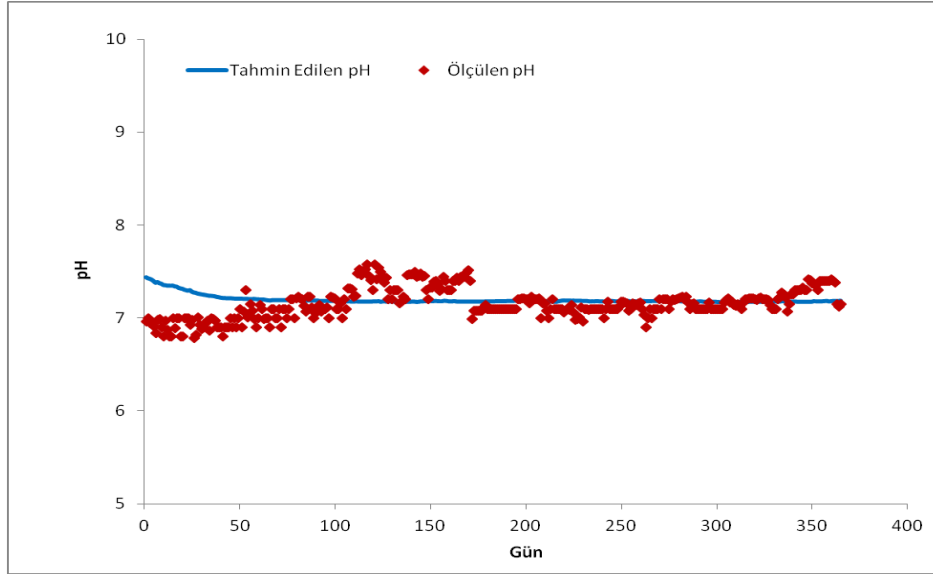
Şekil 4.18. Anaerobik çamur çürütme sisteminde ölçülen CH₄ ve model tarafından tahmin edilen CH₄ gazı miktarlarının zamanla değişimi

ADM1 modeli tarafından tahmin edilen CH₄ gazı miktarları ile ölçülen CH₄ gazı miktarları arasındaki R, R² ve RMSE değerleri sırasıyla 0,76; 0,58 ve 966 m³/gün olarak hesaplanmıştır. Elde edilen yüksek korelasyon katsayısı ADM1 yapısal modelinin üretilen CH₄ gazı miktarlarını yüksek doğrulukla tahmin ettiğini göstermektedir. 2014 yılı çalışma döneminde model tarafından tahmin edilen CH₄ debilerinin ortalama değeri 2768 m³/Gün iken, anaerobik tankta üretilen CH₄ debilerinin ortalama değeri 2545 m³/Gün olarak gerçekleşmiştir.

Literatürde, sadece Souza vd (2013a, 2013b) anaerobik tankta üretilen CH₄ miktarlarını ADM1 modeli ile tahmin etmiş ve yüksek model tahmin performansları sağlanmıştır.

4.3.2. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen pH sonuçları

2014 yılı çalışma dönemi Hurma AAT çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen pH değerleri ile ADM1 model algoritması tarafından tahmin edilen pH değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.19'da sunulmuştur. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen pH değerleri ile ölçülen pH değerleri arasındaki R, R² ve RMSE değerleri sırasıyla, 0,51; 0,26 ve 0,194 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen orta düzeyde korelasyon katsayısı ADM1 yapısal modelinin anaerobik tank pH değerlerini orta düzeyde doğrulukla tahmin ettiğini göstermektedir.



Şekil 4.19. Anaerobik çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen pH değerleri ile model tarafından tahmin edilen pH değerlerinin zamanla değişimi

2014 yılı çalışma döneminde anaerobik tankta ölçülen ortalama pH değeri 7,2 ve model tarafından tahmin edilen pH sonuçları ortalama değeri ise 7,2'dir. ADM1 modeli ölçülen pH değerlerini başarılı bir şekilde tahmin etmiştir. Ölçülen pH değerlerinin değer aralığı yıl boyunca minimum 6,8 ve maksimum 7,6 olarak hesaplanmıştır. Değer aralığının düşük olması ile ölçülen ve tahmin edilen değerlerin düşük bir aralıkta salınmasının düşük korelasyon katsayısı değerine sebep olabileceği düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında 2014 yılı boyunca verilerin ölçüldüğü gerçek ölçekli tesisin anaerobik arıtma sistemi sürekli olarak devrede kalmıştır ve sistem devreye alma süreci yaşamamıştır. Çamur beslemesinin yapılmadığı dönemlerde anaerobik tankın karıştırılması ve ısıtılması işlemleri devam ettirilmiştir. Bu nedenle tekrar çamur beslemesi yapıldığında tank içerisinde pH değerinde sistemi olumsuz etkileyecek düşüşler yaşanmamıştır.

Literatürde, Parker (2005), Ozkan Yücel ve Gökçay (2013), Mottet vd (2013) ve Mendes vd (2015) anaerobik tank pH değerlerini ADM1 modeli ile tahmin etmişlerdir. Mendes vd (2015), parametre tahmini sonrasında anaerobik tank pH değerlerinin (7,0-7,5 aralığında) ADM1 modeli tarafından yüksek doğruluk performansı ile tahmin edildiğini belirtmişlerdir.

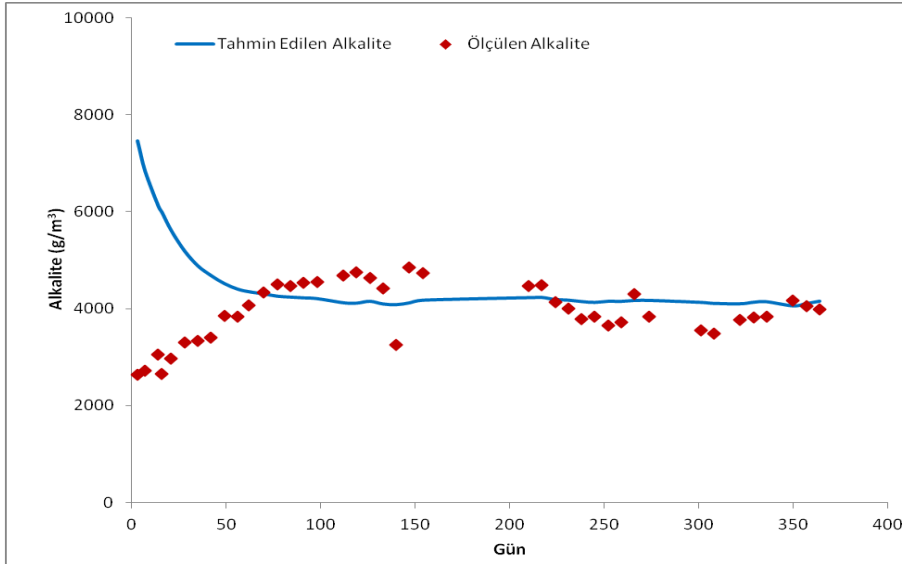
Ozkan Yücel ve Gökçay (2013), gerçek ölçekli anaerobik çamur çürütme tankı pH değerlerini makul düzeyde kabul edilebilir bir model tahmin gücü ile tahmin etmişlerdir. Bununla birlikte, proses işletiminin 25-75 günleri arasında tahmin edilen ve ölçülen değerler arasında bir tutarsızlık gözlenmiştir. ADM1 modelinde pH uçucu organik asitlerin, amonyakın, bikarbonatın, katyonların ve iyonların iyonik formlarını

içeren yük balanslarına göre hesaplanmaktadır (Batstone vd 2002). ADM1’de önerilen asit-baz denge eşitlikleri model pH simülasyonunun yapılmasında kullanılmaktadır. Ancak, girdi çamurunda katyon, anyon ve amonyum konsantrasyonlarının günlük bazda ölçülmesi mümkün değildir. pH değerleri simülasyonda sabit değerlerle tahmin edilmektedir ve bu nedenle pH tahmininde bazı tutarsızlıkların gözlenmesinin normal olduğu vurgulanmıştır (Ozkan Yücel ve Gökçay 2013).

4.3.3. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen alkalite sonuçları

2014 yılı çalışma dönemi Hurma AAT çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen alkalite derişim değerleri ile ADM1 model algoritması tarafından tahmin edilen alkalite derişim değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.20’de verilmiştir.

ADM1 modeli tarafından tahmin edilen alkalite derişim değerleri ile anaerobik tankta ölçülen alkalite derişim değerleri arasındaki R, R^2 ve RMSE değerleri sırasıyla 0,74; 0,54 ve 1407 g/m^3 olarak hesaplanmıştır. ADM1 yapısal modeli anaerobik tank alkalite derişim değerlerini yüksek doğrulukla tahmin etmiştir.



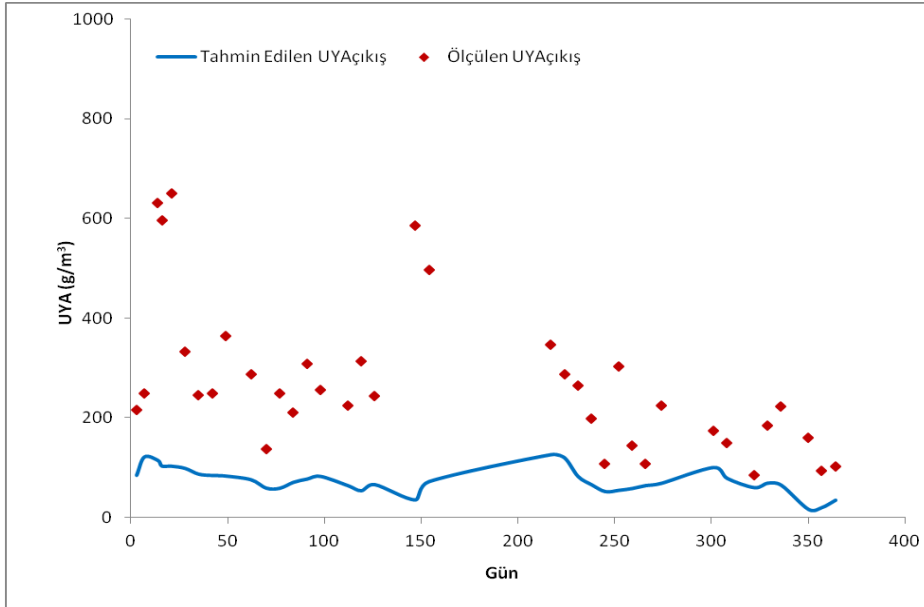
Şekil 4.20. Anaerobik çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen alkalite derişim değerleri ile model tarafından tahmin edilen alkalite derişim değerlerinin zamanla değişimi

2014 yılı çalışma döneminde anaerobik tankta ölçülen ortalama alkalite derişim değeri $3898,6 \text{ g/m}^3$ iken, model tarafından tahmin edilen alkalite değerlerinin ortalama değeri 3913 g/m^3 olarak hesaplanmıştır. ADM1 yapısal modeli anaerobik tank alkalite değerlerinin tahmininde genel olarak başarılı sonuç vermiştir. Ancak ilk 70 gün model adaptasyon süreci yaşamış daha sonra tahmin edilen değerler ölçüm değerlerine yakın değerler olarak gerçekleşmiştir. Literatürde, ADM1 modelini kullanarak anaerobik tankta alkalite değerlerini tahmin eden bir çalışmaya rastlanmamıştır.

4.3.4. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen uçucu yağ asidi (UYA) sonuçları

2014 yılı çalışma dönemi Hurma AAT çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen UYA derişim değerleri ile ADM1 model algoritması tarafından tahmin edilen UYA derişim değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.21’de verilmiştir. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen UYA değerleri ile ölçülen UYA değerleri arasındaki R, R^2 ve RMSE değerleri sırasıyla 0,43; 0,19 ve 240 g/m^3 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen korelasyon katsayısı ADM1 yapısal modelinin anaerobik tank UYA değerlerini düşük düzeyde doğrulukla tahmin ettiğini göstermektedir. Model tarafından tahmin edilen UYA (asetik, propiyonik, bütirik ve valerik asit) mg HAc/L olarak toplam UYA olarak ifade edilmektedir. Şekil 4.21’den görüldüğü üzere ADM1 modeli tarafından tahmin edilen UYA değerleri, anaerobik tankta ölçülen UYA değerlerinden düşüktür. 2014 yılı çalışma döneminde anaerobik tankta ölçülen ortalama UYA değeri 275 g/m^3 iken, model tarafından tahmin edilen UYA derişimlerinin ortalama değeri 74 g/m^3 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.21. Anaerobik çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen UYA derişim değerleri ile model tarafından tahmin edilen UYA derişim değerlerinin zamanla değişimi

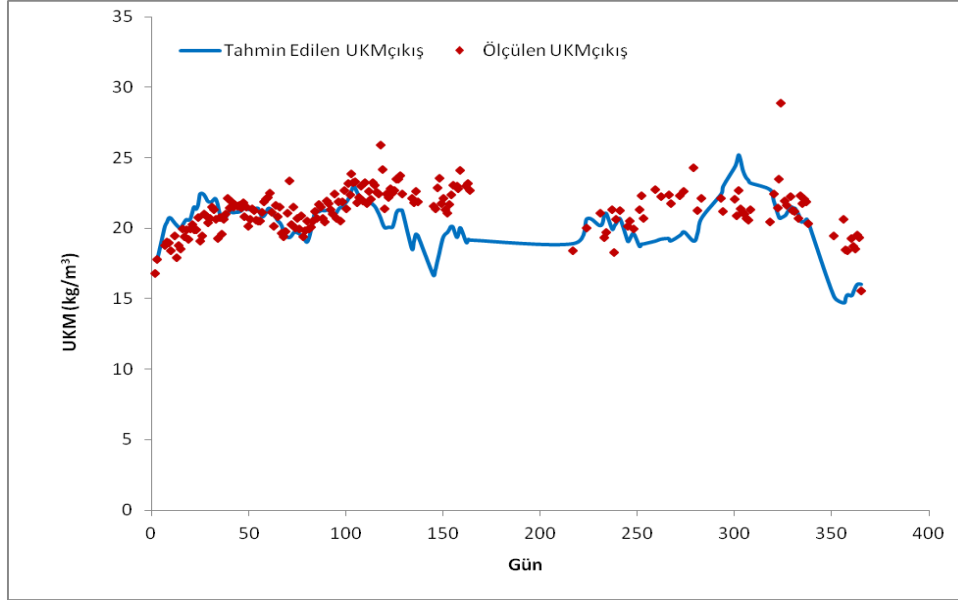
Parker (2005), Derbal vd (2009) ve Ozkan Yücel ve Gökçay (2013) anaerobik tank UYA derişimlerini ADM1 modeli ile tahmin etmişlerdir. Derbal vd (2009), ADM1 modeli tarafından UYA derişim değerlerinin yüksek doğrulukla tahmin edildiğini belirtmiştir. Ozkan Yücel ve Gökçay (2013) ise gerçek ölçekli anaerobik tank UYA değerlerini ADM1 ile modelledikleri çalışmalarında model tarafından tahmin edilen UYA değerlerinin, anaerobik tankta ölçülen değerlerden daha düşük olduğunu belirtmişler ve düşük tahmin değerlerinin modelde sınırlı sayıda UYA türünün bulunmasından kaynaklanabileceğini açıklamışlardır. Ayrıca, tahmin edilen UYA

değerleri ölçülen UYA değerleri ile yakın olmamasına rağmen modelin eğilimi yakaladığını ifade etmişlerdir. Bu çalışmada UYA için elde edilen sonuçlar Ozkan Yücel ve Gökçay (2013) bulgularıyla benzerlik göstermektedir.

4.3.5. ADM1 modeli tarafından tahmin edilen uçucu katı madde (UKM) sonuçları

ADM1 modeli KOİ dengesi üzerine oluşturulmuş bir modeldir ve çıktı akımında KOİ, ilgili bütün proseslerde açığa çıkan KOİ değerlerinin eklenmesiyle tahmin edilmektedir. ADM1 yapısal modeli arıtma çamuru için kullanıldığında giriş UKM değerlerinin KOİ'ye dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında daha önce bahsedildiği gibi modelde girdi olarak kullanılan KOİ değerleri, ölçülen UKM değerlerinin 1,42 ile çarpılması sonucu elde edilerek kullanılmıştır. Gerçek ölçekli tesiste 2014 yılı çalışma döneminde reaktör giriş ve çıkış UKM değerleri ölçüldüğü için UKM çıkış değerlerinin ADM1 tarafından tahmin edilmesi ve ölçülen değerlerle karşılaştırılması mümkün olmuştur.

2014 yılı çalışma dönemi Hurma AAT çamur çürütme sistemi anaerobik tank çıkışında ölçülen UKM derişim değerleri ile ADM1 model algoritması tarafından tahmin edilen UKM derişim değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.22'de verilmiştir. ADM1 modeli tarafından anaerobik tank çıkışında tahmin edilen UKM derişim değerleri ile ölçülen UKM derişim değerleri arasındaki korelasyon katsayısı düşük bir değer olarak ($R=0,29$) hesaplanmıştır. ADM1 modeli tarafından anaerobik tank çıkışında tahmin edilen UKM derişim değerleri ile ölçülen UKM derişim değerleri arasındaki RMSE değeri $2,51 \text{ kg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. RMSE değerine bakıldığında model performansının nispeten yeterli olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.22. Anaerobik çamur çürütme sistemi anaerobik tankta ölçülen UKM derişimi değerleri ile model tarafından tahmin edilen UKM derişim değerlerinin zamanla değişimi

2014 yılı çalışma dönemi anaerobik tank çıkışında ölçülen ortalama UKM değeri $21,3 \text{ kg/m}^3$ iken model tarafından tahmin edilen ortalama UKM değeri $20,5 \text{ kg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı 0,29 gibi düşük bir değere olsa da, ADM1 model performansının ölçülen değerlerin eğilimini yansıtma açısından başarılı sonuç verdiği Şekil 4.22’den görülmektedir. Giriş çamur beslemesinin devamlı yapıldığı 50-129 gün aralığı incelendiğinde bu zaman diliminde korelasyon katsayısı 0,46 olarak hesaplanmıştır. Biyogaz ve metan debilerinin ADM1 ile modellenmesinde kararlı işletme koşullarının önemli olduğu vurgusu, UKM değerlerinin tahmininde de aynı şekilde kararlı işletme koşullarının sağlanmasını gerektirmektedir. Literatürde, ADM1 modelini kullanarak anaerobik tank çıkışında UKM değerlerini tahmin eden bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bununla birlikte, Ozkan Yücel ve Gökçay (2013) anaerobik reaktör çıkış KOİ değerlerini ADM1 modeli ile tahmin etmiştir.

Ozkan Yücel ve Gökçay (2013), çıkış KOİ değerlerinin model testini UKM değerlerini sırasıyla 1,4, 1,42 ve 2 ile çarparak değerlendirmiştir. Çıkış KOİ değerlerinin tahmininde 1,42 değeri en iyi simülasyon sonuçlarını vermiştir. Bu değerlendirmenin neticesinde, model sonuçlarında, giriş atık kompozisyonunun pH ve UYA sonuçlarına çok fazla etki etkilemediğini fakat çıkış KOİ değerlerini etkilediğini belirtilmiştir. Gerçek ölçekli atıksu arıtma tesisinde oluşan ve anaerobik sisteme beslenen çamurun bileşimindeki birincil ve ikincil çamur miktarı ve içeriğinin tesis işletme koşullarına göre devamlı olarak farklılık gösterdiği belirtilmiştir.

Sonuç olarak ADM1’e dahil edilen parametre ve proses sayısı dikkate alındığında anaerobik tankta üretilen Q_{gaz} , Q_{CH_4} ve anaerobik tank alkalite ile pH değerlerinin yüksek model performansı ile tahmin edildiği gözlenmiştir. Anaerobik tank

UYA ve UKM derişim değerleri ise ADM1 modeli tarafından kabul edilebilir simölasyon sonuçları ortaya çıkarmıştır. Modellenmeye çalışılan sistemin gerçek ölçek, dinamik ve lineer olmayan yapısı göz önüne alındığında ADM1'in proses değişkenlerine ait değişimlerin eğilimlerini yakaladığı gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Arıtma tesislerinde su ve atıksu arıtımı sonucu oluşan ve biyokatı olarak bilinen arıtma çamurlarının uygun arıtma işlemlerinden geçirilip gerekli çevre sağlığı kriterleri yerine getirilerek bertaraf edilmesi esastır. Evsel atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının nihai bertarafı için tarım toprağında kullanım, düzenli depolama ve yakma yöntemleri kullanılmaktadır. Evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının nihai bertarafından önce arıtma çamurlarına yoğunlaştırma, stabilizasyon, şartlandırma ve susuzlaştırma akım şemasını içeren çamur işleme proseslerinin uygulanması gerekmektedir. Stabilizasyon çamurdaki organik madde içeriğinin indirgenmesi (daha kararlı ya da inert organik ve inorganik hale dönüştürülmesi), patojen organizmaların ve toksisitenin giderilmesi ve koku potansiyelinin azaltılması amacıyla çamura uygulanan bir dizi biyolojik veya kimyasal işlemden oluşmaktadır. En yaygın kullanılan biyolojik stabilizasyon yöntemlerinden birisi anaerobik parçalanma prosesidir.

Anaerobik parçalanma prosesinin arıtma çamurlarının stabilizasyonunda kullanılmasının en önemli sebebi arıtma çamurunda bulunan organik madde içeriğinin azaltılmasıdır. Anaerobik arıtma ile çamur içeriğindeki organik maddenin parçalanmasıyla arıtma çamuru miktarı azalmakta, çamur stabilize edilmekte, aynı zamanda çamurun nihai bertarafında oluşabilecek koku oluşumu engellenmekte ve biyogaz üretimi yoluyla enerji üretimi sağlanmaktadır.

Bu tez kapsamında evsel arıtma çamurlarının gerçek ölçekli anaerobik parçalanma prosesi ile stabilize edildiği bir tesisin sistem performansının Anaerobik Parçalanma Modeli No:1 (ADM1) ile modellenmesi amaçlanmıştır. Detaylı ve yeni bir model olarak ADM1 Uluslararası Su Örgütü (IWA) tarafından geliştirilmiştir. ADM1 modelinde diferansiyel ve cebirsel eşitlik setleri olarak bir reaktör için 26 dinamik durum konsantrasyon değişkeni, 19 biyokimyasal kinetik proses, 3 gaz-sıvı transfer kinetik proses ve 8 adet örtülü cebirsel değişken bulunmaktadır. Modelde diferansiyel eşitlik setleri olarak bir reaktör için 32 adet dinamik durum konsantrasyon değişkeni ve ilave 6 adet asit-baz kinetik proses değişkeni mevcuttur. ADM1 yapısal bir modeldir ve çok sayıda kinetik parametre ile tanımlanan denklikleri içermektedir. Modelleme çalışmalarında kullanılan kinetik parametreler genellikle literatürden seçilmekte veya parametre tahmini yoluyla tespit edilmektedir.

Bu tez çalışmasında yeni kurulacak anaerobik çamur stabilizasyon proseslerine temel olacak proses çalışma koşulları ve verimlerinin tahmin edilmesine katkı sağlayarak prosesin daha iyi anlaşılmasına ışık tutacak bilgilerin üretilmesi amacıyla gerçek ölçekli atıksu arıtma tesisi çamur çürüme prosesi (Hurma AAT) ADM1 ile modellenmiştir. Bu kapsamda; bir yıl süreyle Hurma AAT çamur çürütme tesisi proses verileri temin edilmiş, elde edilen proses değişkenleri proses verimliliği açısından değerlendirilmiş, Aquasim programı kullanılarak ADM1 modelinde önemli kinetik parametreler parametre tahmin yöntemi ile belirlenmiş, belirlenen kinetik parametreler kullanılarak ADM1 modeli ile gerçek ölçekli tesis proses değişkenleri tahmin edilmiş ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

Hurma AAT anaerobik çamur çürütme ünitesi proses verileri bilinen proses ve durum değişkenleri ile proses verimleri açısından değerlendirilmiştir. 2014 yılı çalışma döneminde çamur çürütme ünitesi anaerobik tank ortalama $40,6 \text{ kg/m}^3$ UKM konsantrasyonu ve ortalama $301 \text{ m}^3/\text{gün}$ çamur besleme debisi ile beslenmiştir. Sistemin UKM yüklemesi açısından tasarım değerlerine yakın çalıştırıldığı gözlenmiştir. Ortalama $1,74 \text{ kgUKM/m}^3\text{Gün}$ olarak hesaplanan hacimsel organik yükleme değeri literatürde gerçek ölçekli tesisler için önerilen değer ($0,53\text{-}4,66 \text{ kgTKM/m}^3\text{Gün}$) aralığındadır. Çalışma döneminde %46,4 UKM giderim verimi elde edilmiştir ve bu değer tasarım değerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Anaerobik tank ortalama $36,7^\circ\text{C}$ 'de ve $7,2 \text{ pH}$ 'da işletilmiştir. Anaerobik tankta gözlenen ortalama UYA ve TA konsantrasyonları sırasıyla 275 mgHAc/L ve $3898 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ olarak tespit edilmiştir. Proses işletimi açısından bu değerlerin önerilen aralıklarda olduğu belirlenmiştir. Hurma AAT anaerobik çamur çürütme ünitesinde ortalama %63,6 CH_4 içerikli $4005 \text{ m}^3/\text{gün}$ biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Metan üretim verimi ve metan üretim hızı değerleri ise sırasıyla $0,49 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgUKM}_{\text{giderilen}}$ ve $0,35 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{m}^3\text{Gün}$ olarak bulunmuştur ve bu değerler de literatürde verilen aralıklara uymaktadır.

ADM1 kullanılarak yapılan model çalışmalarında, model sonuçları üzerinde etkisi yüksek olan kinetik parametrelerin tahmin edilmesi ve etkisi düşük olan kinetik parametrelerin literatürde önerilen değerlerinin kullanılması genellikle uygulanan bir yaklaşımdır. Bu tez çalışmasında gerçek ölçekli çamur çürütme proses değişkenlerinin yüksek doğrulukla tahmin edilebilmesi ve yüksek model doğruluğu sağlanabilmesi için ADM1 yapısal modeli üzerinde yüksek etki düzeyine sahip dört parametrenin ($k_{dis} (\text{gün}^{-1})$: dezentegrasyon hız sabiti, $k_{hyd_ch} (\text{gün}^{-1})$: karbonhidrat hidroliz hız sabiti, $k_{hyd_pr} (\text{gün}^{-1})$: protein hidroliz hız sabiti ve $k_{hyd_li} (\text{gün}^{-1})$: lipid hidroliz hız sabiti) değerleri Aquasim programı içerisinde bulunan parametre tahmin modülü kullanılarak hesaplanmıştır. $k_{dis} (\text{gün}^{-1})$, $k_{hyd_ch} (\text{gün}^{-1})$, $k_{hyd_pr} (\text{gün}^{-1})$ ve $k_{hyd_li} (\text{gün}^{-1})$ değerleri sırasıyla 0,101, 10, 10 ve 9,99 olarak bulunmuştur. ADM1 modeli üzerinde etkisinin daha düşük olduğu kabul edilen diğer kinetik parametreler literatürden seçilerek modelleme çalışmasında kullanılmıştır.

Parametre tahmini sonrasında elde edilen kinetik parametreler kullanılarak ADM1 yapısal kinetik modeli ile anaerobik çamur çürütme sisteminde seçilen hedef değişkenler - üretilen biyogaz debisi (Q_{gaz}), biyogazda mevcut % CH_4 miktarı, üretilen metan debisi (Q_{CH_4}), anaerobik tank pH değerleri, anaerobik tank toplam alkalite (TA) ve uçucu organik asit (UYA) derişimleri ile çıkış akımı uçucu katı madde (UKM) derişimi - modellenmiştir.

ADM1 modeli tarafından tahmin edilen biyogaz akış hızı (debileri) ile ölçülen biyogaz akış hızları arasındaki korelasyon katsayısı (R) ve determinasyon katsayısı (R^2) değerleri sırasıyla 0,76 ve 0,58 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen yüksek korelasyon katsayısı ADM1 yapısal modelinin üretilen biyogaz miktarlarını yüksek doğrulukla tahmin ettiğini göstermektedir. ADM1 modeli genel olarak biyogaz üretimindeki artma ve azalma eğilimlerini yakalamıştır. Ancak, biyogaz üretiminin sistem çalışma performansı ve sistem giriş debisinden büyük oranda etkilendiği gözlenmiştir.

ADM1 modeli tarafından tahmin edilen alkalite derişim değerleri ile anaerobik tankta ölçülen alkalite derişim değerleri arasındaki korelasyon katsayısı ve determinasyon katsayısı değerleri sırasıyla 0,74 ve 0,54 olarak hesaplanmıştır. ADM1 yapısal modeli anaerobik tank alkalite derişim değerlerini yüksek doğrulukla tahmin etmiştir.

Tank içerisinde pH değerlerinde sistemi olumsuz etkileyecek düşüşler yaşanmamasına rağmen ADM1 modeli pH parametresini orta düzeyde doğrulukla ($R=0,51$) tahmin etmiştir. ADM1’de önerilen asit-baz denge eşitlikleri model pH simülasyonunun yapılmasında kullanılmaktadır. Ancak, girdi çamurunda katyon, anyon ve amonyum konsantrasyonlarının günlük bazda ölçülmesi mümkün değildir ve pH değerleri simülasyonda sabit değerlerle tahmin edilmektedir. Bu nedenle de pH tahmininde bazı tutarsızlıkların gözlenmesi normaldir.

ADM1 modeli tarafından tahmin edilen UYA değerleri ile ölçülen UYA değerleri arasındaki korelasyon katsayısı 0,43 olarak bulunmuştur. Elde edilen korelasyon katsayısı ADM1 yapısal modelinin anaerobik tank UYA değerlerini düşük düzeyde doğrulukla tahmin ettiğini göstermektedir. Model tarafından tahmin edilen UYA (asetik, propiyonik, bütirik ve valerik asit) mg HAc/L olarak toplam UYA olarak ifade edilmektedir ve düşük tahmin değerlerinin modelde sınırlı sayıda UYA türünün bulunmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

ADM1 modeli KOİ dengesi üzerine oluşturulmuş bir modeldir ve çıktı akımında KOİ, ilgili bütün proseslerde açığa çıkan KOİ değerlerinin eklenmesiyle tahmin edilmektedir. ADM1 yapısal modeli arıtma çamuru için kullanıldığında giriş UKM değerlerinin KOİ’ye dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında modelde girdi olarak kullanılan KOİ değerleri, ölçülen UKM değerlerinin 1,42 ile çarpılması sonucu elde edilerek kullanılmıştır. Gerçek ölçekli tesiste 2014 yılı çalışma döneminde reaktör giriş ve çıkış UKM değerleri ölçüldüğü için UKM çıkış değerlerinin ADM1 tarafından tahmin edilmesi ve ölçülen değerlerle karşılaştırılması mümkün olmuştur. Anaerobik tank çıkış UKM derişim değerleri ADM1 modeli tarafından düşük doğrulukla ($R=0,29$) tahmin edilmiştir.

Sonuç olarak ADM1’e dahil edilen parametre ve proses sayısı dikkate alındığında anaerobik tankta üretilen Q_{gaz} , Q_{CH4} ve anaerobik tank alkalite ile pH değerlerinin yüksek model performansı ile tahmin edildiği gözlenmiştir. Anaerobik tank UYA ve UKM derişim değerleri ise ADM1 modeli tarafından kabul edilebilir simülasyon sonuçları ortaya çıkarmıştır. Modellenmeye çalışılan sistemin gerçek ölçek, dinamik ve lineer olmayan yapısı göz önüne alındığında ADM1’in proses değişkenlerine ait değişimlerin eğilimlerini yakaladığı gözlenmiştir. Anaerobik çamur sisteminin kararlı koşullarda işletildiği dönemlerde ADM1 model performansı artmıştır. Anaerobik çamur çürütme sisteminin kararlı işletme koşullarının dışında çalıştırıldığı dönemlerde ise ADM1 modeli gerçek ölçüm değerlerinin tahmininde kararlı işletme koşullarına göre yetersiz kalmıştır.

Yakın gelecekte Ülkemizde arıtma çamurlarının anaerobik arıtım prosesi ile stabilizasyonu işlemi giderek yaygınlaşacaktır. ADM1 model yaklaşımının anaerobik parçalanma prosesinin anlaşılması, sistem performansının değerlendirilmesi ve proses optimizasyonu ile tasarımında yol gösterici bir araç olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- ACEVES-LARA, C., LATRILLE, E., BUFFIERE, P., BERNET, N. and STEYER, J.P. 2008. Experimental determination by principal component analysis of pseudo-stoichiometric of anaerobic biohydrogen production. *Chemical Engineering and Processing*, 47 (11): 1968-1975.
- AQUASIM 2.0 USER MANUEL. 1998. Computer Program for the Identification and Simulation of Aquatic Systems.
- ALDIN, S., NAKHLA, G. and RAY, M. 2011. Modeling the influence of particulate protein size on hydrolysis in anaerobic digestion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (18): 10843-10849.
- ANDREWS, J. and GRAEF, S. 1971. Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process. *Advanced Chemistry Ser*, 105: 126-162.
- ANDREWS, J. and PEARSON, E.A. 1965. Kinetics and characteristics of volatile fatty acid production in anaerobic fermentation processes. *International Journal of Air and Water Pollution*, 9: 439-461.
- ANDREWS, J. 1969. Dynamic model of the anaerobic digestion model. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1: 95-116.
- ANGELIDAKI, I., ELLEGAARD, L. and AHRING, B. 1993. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnology and Bioengineering*, 42 (2): 159-166.
- ANGELIDAKI, I., ELLEGAARD, L. and AHRING, B. 1996. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focussing on codigestion of manure with lipid containing substrates. In: Hansen J, editor. *Management of urban biodegradable waste*. Copenhagen: James & James Ltd; 142-152.
- ANGELIDAKI, I. and AHRING, B.K. 1992. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37: 808-812.
- ANGELIDAKI, I. and AHRING, B.K. 1993. Thermophilic anaerobic digestion of live-stock waste: The effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 38: 560-564.
- ANGELIDAKI, I. and AHRING, B.K. 1994. Anaerobic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature. *Water Research*, 28: 727-731.

- ANGELIDAKI, I., ELLEGAARD, L. And AHRING, B.K. 1999. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering*, 63 (3): 363–372.
- ANGELIDAKI, I., PETERSEN, S.P. and AHRING, B.K. 1990. Effects of lipids on thermophilic anaerobic digestion and reduction of lipid inhibition upon addition of bentonite. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 33: 469–472.
- ANTONOPOULOU, G., GAVALA, H. N., SKIADAS, I. V. and LYBERATOS, G. 2012. ADM1-based modeling of methane production from acidified sweet sorghum extract in a two stage process. *Bioresource Technology*, 106, 10-19.
- APPELS, L., BAEYENS, J., DEGRÈVE, J. and DEWIL, R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (6): 755-781.
- APPELS, L., LAUWERS, J., DEGRÈVE, J., HELSEN, L., LIEVENS, B., WILLEMS, K., et al. 2011. Anaerobic digestion in global bio-energy production: potential and research challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (9): 4295-4301.
- APPELS, L., LAUWERS, J., GINS, G., DEGRÈVE, J., VAN IMPE, J. and DEWIL, R. 2011b. Parameter identification and modeling of the biochemical methane potential of waste activated sludge. *Environmental Science and Technology*, 45 (9): 4173-4178.
- ASTALS, S., ESTEBAN-GUTIÉRREZ, M., FERNÁNDEZ-ARÉVALO, T., AYMERICH, E., GARCÍA-HERAS, J.L. and MATA-ALVAREZ, J. 2013. Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: a biodegradability and modelling study. *Water Research*, 47(16), 6033-6043.
- BATSTONE, D., KELLER, J. and BLACKALL, L. 2004. The influence of substrate kinetics on the microbial community structure in granular anaerobic biomass. *Water Research*, 38 (6): 1390-1404.
- BATSTONE, D.J. 2013. Modelling and control in anaerobic digestion: achievements and challenges. In 13th World Congress on Anaerobic Digestion (AD 13) (pp. 1-6). International Water Association (IWA).
- BATSTONE, D.J., KELLER J., NEWELL R.B. and NEWLAND M. 2000. Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I : model development, *Bioresource Technology*, 75, 67 – 74.
- BATSTONE, D., KELLER. J., NEWELL, B. and NEWLAND, M. 2000. Anaerobic degradation of complex wastewater. II: parameter estimation and validation using slaughterhouse effluent. *Bioresource Technology*, 75: 75-85.

- BATSTONE, D., KELLER, J., NEWELL, B. and NEWLAND, M. 2000. Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development. *Bioresource Technology*, 75 (1): 67-74.
- BATSTONE, D. and KELLER, J. 2003. Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model no. 1 (ADM1). *Water Science and Technology*, 47 (12): 199-206.
- BATSTONE, D., PICIOREANU, C. and VAN LOOSDRECHT, M. 2006. Multidimensional modelling to investigate interspecies hydrogen transfer in anaerobic biofilms. *Water Research*, 40 (16): 3099-3108.
- BATSTONE, D., PIND, P. and ANGELIDAKI, I. 2003. Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate. *Biotechnology and Bioengineering*, 84 (2): 195-204.
- BATSTONE, D., TAIT, S. and STARRENBURG, D. 2008. Estimation of hydrolysis parameters in full-scale anaerobic digesters. *Biotechnology and Bioengineering*, 102 (5): 1513-1520.
- BATSTONE, D. 2006. Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: rational criteria for model use. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 5: 57-61.
- BATSTONE, D.J., KELLER, J., ANGELIDAKI, I., KALYUZHNYI, S., PAVLOSTATHIS, S. G., ROZZI, A., SANDERS, W., SIEGRIST, H. and VAVILIN, V. 2002. Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), IWA Task Group on Modeling of Anaerobic Digestion Processes, IWA Publishing, London.
- BATSTONE, D.J., TAIT, S. and STARRENBURG, D. 2009. Estimation of hydrolysis parameters in full scale anaerobic digesters. *Biotechnology and Bioengineering*, 102 (5), 1513-1520.
- BERNARD, O., HADJ-SADOK, Z., DOCHAIN, D., GENOVESI, A. and STEYER, J.P. 2001. Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnology and Bioengineering*, 75 (4): 424-438.
- BERNARD, O., POLIT, M., HADJ-SADOK, Z., PENGOU, M., DOCHAIN, D., ESTABEN, M., et al. 2001. Advanced monitoring and control of anaerobic wastewater treatment plants: software sensors and controllers for an anaerobic digester. *Water Science and Technology*, 43 (7): 175-182.

- BHUNIÀ, P. and GHANGREKAR, MM. 2008. Analysis, evaluation, and optimization of kinetic parameters for performance appraisal and design of UASB reactors. *Bioresource Technology* 99 (7), 2132-2140.
- BIERNACKI, P., STEINIGEWEG, S., BORCHERT, A. and UHLENHUT, F. 2013. Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for describing anaerobic digestion of grass, maize, green weed silage, and industrial glycerine. *Bioresource Technology*, 127, 188-194.
- BLUMENSAAT, F. and KELLER, J. 2005. Modeling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *Water Research*, 39 (1): 171–183.
- BOLLE, W.L., VAN BREUGEL, J., VAN EYBERGEN, G., KOSSEN N. and VAN GILS, W. 1986. An integral dynamic model for the UASB reactor. *Biotechnology and Bioengineering* 28, 1621-1636.
- BOLLON, J., LE-HYARIC, R., BENBELKACEM, H. and BUFFIÈRE, P. 2011. Development of a kinetic model for anaerobic dry digestion processes: focus on acetate degradation and moisture content. *Biochemical Engineering Journal*, 56 (3): 212-218.
- BOUBAKER, F. and RIDHA, B.C. 2007. Anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a tubular digester at mesophilic temperature. *Bioresource Technology*, 98(4), 769-774.
- BROCK, T.D. 1979. Biology of microorganisms. 3rd ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- BUFFIERE, P., DELGADILLO MIRQUEZ, L., STEYER, J.P., BERNET, N. And DELGENES, J.P. 2008. Anaerobic digestion of solid wastes needs research to face an increasing industrial success. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6: A94.
- BUFFIERE, P., LOISEL, D., BERNET, N. and DELGENES, J.P. 2006. Towards new indicator for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Science and Technology*, 53(8): 233-241.
- BUFFIERE, P., FONADE, C. and MOLETTA, R. 1998. Mixing and phase hold-ups variations due to gas production in anaerobic fluidized-bed digesters: Influence on reactor performance. *Biotechnology and Bioengineering*, 60(1), 36-43.
- CHEN, Z., HU, D., ZHANG, Z., REN, N. And ZHU, H. 2009. Modeling of two-phase anaerobic process treating traditional Chinese medicine wastewater with the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1. *Bioresource technology*, 100(20), 4623-4631.

- COSTELLO D.J., GREENFIELD P.F. and LEE P.L. 1991A. Dynamic modelling of a single-stage high- rate anaerobic reactor – I. model derivation, *Water Resource*, 25, 847-858.
- COSTELLO D.J., GREENFIELD P.F. and LEE P.L. 1991B. Dynamic modelling of a single-stage high- rate anaerobic reactor – II. model verification, *Water Resource*, 25, 859-871.
- DALLA TORE, A. and STEPHANOPOULAS, G. 1986. Mixed culture model of anaerobic digestion: application to the evaluation of start-up procedures, *Biotechnology and Bioengineering*, 28 1106–1118.
- DENAC, M., MIGUEL, A. and DUNN, I. 1988. Modeling dynamic experiments on the anaerobic degradation of molasses wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, 31 (1): 1-10.
- DERBAL, K., BENCHEIKH-LEHOCİNE, M., CECCHI, F., MENİAİ, A. H. and PAVAN, P. 2009. Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition. *Bioresource technology*, 100(4), 1539-1543.
- DERBAL, K., BENCHEIKH-LEHOCİNE, M., CECCHI, F., MENİAİ, A.H. and PAVAN, P. 2010. Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition. *Bioresource Technology*, 100 (4): 1539-1543.
- DERELİ, R.K., ERSAHİN, M.E., OZGUN, H., OZTURK, I. and AYDİN, A.F. 2010. Applicability of Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) for a specific industrial wastewater: Opium alkaloid effluents. *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 89-94.
- DİEGUEZ C.G., MOLİNA F. and ROCAA E. 2011. Multi-objective cascade controller for an anaerobic digester. *Process Biochemistry*, 46, 900-909.
- DONOSO-BRAVO, A., MAILIER, J., MARTIN, C., RODRÍGUEZ, J., ACEVES-LARA, C.A. and VANDE WOUWER, A. 2011. Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: a review. *Water Research*, 45 (17): 5347-5364.
- DUARTE, A. and ANDERSON, G. 1982. Inhibition modelling in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 14 (6-7): 746-763.
- DUMLU, L. 2011. Evsel atıksu arıtma tesisi çamurları ile termokimyasal ön arıtım uygulanmış lignoselülozik atıkların birlikte anaerobik parçalanabilirliğinin değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 184 s.

- EASTMAN, J.A. and FERGUSON, J.F. 1981. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *Journal Water Pollution Control Federation*, 53 (3): 352–366.
- EL-FADEL M., MAROUN R., BOU FAKHER ELDEEN, R. and GHANÌMEH S. 2012. ADM1 performance using SS-OFMSW with non-acclimated inoculums. *Water Science and Technology*, 66, 9,1885–1892.
- ENGLEZOS, P. and KALOGERAKIS, N. 2001. Applied parameter estimation for chemical engineers. New York: Marcel Dekker Inc.
- ESPOSITO, G., FRUNZO, L., PANICO, A. and PIROZZI, F. 2011. Model calibration and validation for OFMSW and sewage sludge co-digestion reactors. *Waste Management*, 31 (12): 2527-2535.
- FEDOROVICH, V., LENS, P. and KALYUZHNYI, S. 2003. Extension of anaerobic digestion model no. 1 with processes of sulfate reduction. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109 (1-3): 33-45.
- FEZZANI, B. and CHEIKH, R. 2009. Extension of the anaerobic digestion model no. 1 (ADM1) to include phenolic compounds biodegradation processes for the anaerobic co-digestion of olive mill wastes at thermophilic temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2-3): 1563-1570.
- FEZZANI, B. and CHEIKH, R. 2008. Implementation of IWA anaerobic digestion model no. 1 (ADM1) for simulating the thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a semi-continuous tubular digester. *Chemical Engineering Journal*, 141 (1-3): 75-88.
- FILIBELI A. 2007. Arıtma Çamurlarının İşlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Yayınları No:255.
- FLOTATS, X., AHRING, B. and ANGELIDAKI, I. 2003. Parameter identification of thermophilic anaerobic degradation of valerate. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109 (1-3): 47-62.
- FLOTATS, X., PALATSI, J., AHRING, B. and ANGELIDAKI, I. 2006. Identifiability study of the proteins degradation model, based on ADM1, using simultaneous batch experiments. *Water Science and Technology*, 54 (4): 31-39.
- FOUNTOULAKIS, M., STAMATELATOU, K., BATSTONE, D. and LYBERATOS, G. 2006. Simulation of DEHP biodegradation and sorption during the anaerobic digestion of sec- ondary sludge. *Water Science and Technology*, 54 (4): 119-128.
- FROSTELL, B.1985. Process control in anaerobic wastewater treatment, *Water Science Technology*, 17, 173-189.

- GALI, A., BENABDALLAH, T., ASTALS, S. and MATA-ALVAREZ, J. 2009. Modified version of ADM1 model for agro-waste application. *Bioresource Technology*, 100: 2783-2790.
- GIRAULT, R., BRIDOUX, G., NAULEAU, F., POULLAIN, C., BUFFET, J., STEYER, J. P. and BÉLINE, F. 2012. A waste characterisation procedure for ADM1 implementation based on degradation kinetics. *Water research*, 46(13), 4099-4110.
- GIRAULT, R., ROUSSEAU, P., STEYER, J.P., BERNET, N. and BÉLINE, F. 2011. Combination of batch experiments with continuous reactor data for ADM1 calibration: application to anaerobic digestion of pig slurry. *Water Science and Technology*, 63 (11): 2575-2582.
- GOSSETT, J.M. and BELSER, R.L. 1982. Anaerobic digestion of waste activated sludge. *Journal of Environmental Engineering Division*, ASCE, 108 (EE6): 1101-1120.
- GRACIA, D., GRAU, P., HUETE, E., GÓMEZ, J., GARCIA-HERAS, J.L. and AYESA, E. 2009. New generic mathematical model for WWTP sludge digesters operating under aerobic and anaerobic conditions: model building and experimental verification. *Water Research*, 43 (18): 4626-4642.
- GARCÍA-GEN, S., SOUSBIE, P., RANGARAJ, G., LEMA, J.M., RODRÍGUEZ, J. and TORRÍJOS, M. 2013. Disintegration and hydrolysis kinetics modelling for ADM1 application to codigestion: lab-scale model calibration with fruit and vegetable waste. In Proceedings of the 13th world congress on anaerobic digestion. Santiago de Compostela.
- GRAEF, S. and ANDREWS, J. 1974. Stability and control of anaerobic digestion. *Journal Water Pollution Control Federation*, 46 (4): 666-683.
- GRAEF S. and ANDREWS J. 1974. Mathematical modelling and control of anaerobic digestion, AICHE Symp.
- GRADY, C.P.L., DAIGGER, G.T. and LIM, H.C., 1999. Biological Wastewater Treatment, pp. 619, 626, 630, Marcel Dekker, Inc., New York.
- GUJER, W. and ZEHNDER, A. 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 15:127-167.
- HAMODA, M.F., 1993, Recent developments in anaerobic process design for wastewater treatment, Proceeding of the second Arab Conference on Perspectives of Modern Biotechnology, 24-28 April, 2003, Amman, Jordan, 426-444.

- HANAKI, K., MATSUO, T. and NAGASE, M. 1981. Mechanism of inhibition caused by long chain fatty acids in anaerobic digestion process. *Biotechnology and Bioengineering*, 23: 1591–1610.
- HENZE, M. and HARREMOES, P. 1983. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors, A literature review. *Water Science and Technology*, 15: 1-10.
- HENZE, M., GRADY, C.L., GUJER, W., MARAİS, G.V.R. and MATSUO, T. 1987. A general model for single-sludge wastewater treatment systems. *Water Research*, 21(5), 505-515.
- HENZE, M., GUJER, W., MINO, T. and VAN LOOSDRECHT, M. 2000. Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. IWA Publishing; London.
- HIERHOLTZER, A. and AKUNNA, J. 2012. Modelling sodium inhibition on the anaerobic digestion process. *Water Science and Technology*, 66 (7): 1565-1573.
- HILL, D. and BARTH, C. 1977. A dynamic model for simulation of animal waste digestion. *Journal Water Pollution Control Federation*, 49 (10): 2129-2143.
- HİNKEN, L., HUBER M., WEİCHGREBE D. and ROSENWİNKEL K.H. 2014. Modified ADM1 for modelling an UASB reactor laboratory plant treating starch wastewater and synthetic substrate load tests, *Water Research*, 64, 82-93.
- HOBSON, P. 1985. The kinetics of anaerobic digestion of farm wastes. *Agricultural Wastes*, 14 (4): 255-274.
- HOBSON, P.N. and WHEATLEY, A. 1992. Anaerobic digestion: Modern theory and practice. Elsevier, Amsterdam.
- İŞGENÇ, M.F. ve KINAY, E. H. 2005. Türkiye'de arıtma çamurları. *I. Ulusal Arıtma Çamurları Sempozyumu-AÇS2005 Bildiriler Kitabı*, 519-528.
- JANG, J. and SUN, C. 1993. Neuro-fuzzy modeling and control. *Proceedings IEEE*, 83 (3): 378-405.
- KALYUZHNYI, S. and DAVLYATSHINA, M. 1997. Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling. 1. Kinetic investigations. *Bioresource Technology*, 59 (1): 73-80.
- KALYUZHNYI, S., VEEKEN, A. and HAMELERS, B. 2000. Two-particle model of anaerobic solid state fermentation. *Water Science and Technology*, 41 (3): 43-50.
- KALYUZHNYI, S. 1997. Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modelling. II. Description, verification and application of model. *Bioresource Technology*, 59 (2-3): 249-258.

- KHANAL, S.K. 2008. Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications. A John Wiley & Sons, Ltd. Publications, USA, 299 pp.
- KIELY, G., TAYFUR, G., DOLAN, C. and TANJI, K. 1997. Physical and mathematical modelling of anaerobic digestion of organic wastes. *Water Research*, 31 (3): 534-540.
- KLEEREBEZEM, R. and VAN LOOSDRECHT, M. 2006. Critical analysis of some concepts proposed in ADM1. *Water Science and Technology*, 54 (4): 51-57.
- KLEEREBEZEM, R. and VAN LOOSDRECHT, M. 2006. Waste characterization for implementation in ADM1. *Water Science and Technology*, 54 (4): 167-174.
- KOCH, K., LÜBKEN, M., GEHRING, T., WICHERN, M. and HORN, H. 2010. Biogas from grass silage: measurements and modeling with ADM1. *Bioresource Technology*, 101 (21): 8158-8165.
- KOSTER, I. W. and CRAMER, A. 1986. Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53: 403-409.
- LAUWERS, J., APPELS, L., THOMPSON, I. P., DEGRÈVE, J., VAN IMPE, J. F. and DEWIL, R. 2013. Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(4), 383-402.
- LEE, M.Y., SUH, C.W., AHN, Y.T. and SHIN, H. 2009. Variation of ADM1 by using temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) operation. *Bioresource Technology*, 100 (11): 2816-2822.
- LI, Y. and NOIKE, T. 1987. Characteristics of the degradation of excess activated sludge in anaerobic acidogenic phase. *Japan Journal of Water Pollution Research*, 10: 740-795.
- LJUNG, L. 1987. System identification: theory for the user. 1st ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
- LOPEZ, I. and BORZACCONI, L. 2009. Modelling a full scale UASB reactor using a COD global balance approach and state observers. *Chemical Engineering Journal*, 146 (1): 1-5.
- LOPEZ, I. and BORZACCONI, L. 2010. Modeling of slaughterhouse solid waste anaerobic digestion: determination of parameters and continuous reactor simulation. *Waste Management*, 30, 1813-1821.

- LU, J., GAVALA, H. N., SKIADAS, I. V., MLADENOVSKA, Z. and AHRİNG, B. K. 2008. Improving anaerobic sewage sludge digestion by implementation of a hyper-thermophilic prehydrolysis step. *Journal of Environmental Management*, 88(4), 881-889.
- LYBERATOS, G. and SKIADAS, I. 1999. Modelling of anaerobic digestion e a review. *Global NEST Journal*, 1 (2): 63-76.
- LIOTTA, F., CHATELLIER, P., ESPOSITO G., FABBRICINO, M., FRUNZO, L., VAN HULLEBUSCH, ED., LENS, P.N.L. and PIROZZI, F. 2015. Modified Anaerobic Digestion Model No.1 for dry and semi-dry anaerobic digestion of solid organic waste. *Environmental Technology*, 36, 7, 870-880.
- MAIRET, F., BERNARD, O., RAS, M., LARDON, L. and STEYER, J.P. 2011. Modeling anaerobic digestion of microalgae using ADM1. *Bioresource Technology*, 102 (13): 6823-6829.
- MATA-ALVAREZ, J., DOSTA, J., MACÉ, S. and ASTALS, S. 2011. Codigestion of solid wastes: a review of its uses and perspectives including modeling. *Critical Reviews in Biotechnology*, 31(2), 99-111.
- MATA-ALVAREZ J., MACÉ S. and LIABRES P. 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes; an overview of research achievements and perspectives, *Bioresource Technology*. 74, 3-16.
- MASSÉ D.L. and DROSTE R.L. 2000. Comprehensive model of anaerobic digestion of swine manure slurry in a sequencing batch reactor, *Water Resource*. 34, 3087-3106.
- MENDES, C., ESQUERRE, K. and QUEIROZ, L.M. 2015. Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for simulating anaerobic mesophilic sludge digestion. *Waste Management*, 35, 89-95.
- MES, T.Z.D., STAMS, A.J.M. and ZEEMAN, G. 2003: Chapter 4. Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. In: REITH, J.H. (Editor); WIJFFELS, R.H. (Editor); BARTEN, H. (Editor) (2003): Biomethane and Biohydrogen. Status and perspectives of biological methane and hydrogen production. , 58-94
- MOLETTA, R., VERRIER, D. and ALBAGNAC, G. 1986. Dynamic modelling of anaerobic digestion. *Water Research*, 20 (4): 427-434.
- MOSEY, F. 1983. Mathematical modeling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *Water Science and Technology*, 15 (8-9): 209-232.

- MOTTET, A., RAMÍREZ, I., CARRÈRE, H., DÉLÉRIS, S., VEDRENNE, F., JÍMENEZ, J. and STEYER, J.P. 2013. New fractionation for a better bioaccessibility description of particulate organic matter in a modified ADM1 model. *Chemical Engineering Journal*, 228, 871-881.
- MYINT, M., NIRMALAKHANDAN, N. and SPEECE, R. 2007. Anaerobic fermentation of cattle manure: modeling of hydrolysis and acidogenesis. *Water Research*, 41: 323-332.
- NECZAJ, E., GROSSER, A. and WORWĄG, M.A.Ł.G.O.R.Z.A.T.A. 2013. Boosting production of methane from sewage sludge by addition of grease trap sludge. *Environment Protection Engineering*, 39(2).
- NELDER, J. and MEAD, R. 1965. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, 7:308-313.
- NGES A. and LIU J., 2010. Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions, *Renewable Energy*, 35, 2200–2206.
- NOIKE, T., ENDO, G., CHANG, J.-E. and MATSUMOTO, J.I. 1985. Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion. *Biotechnology and Bioengineering*, 27: 1482–1489.
- NOYKOVA, N. and GLYLLENBERG, M. 2000. Sensitivity analysis and parameter estimation in a model of anaerobic wastewater treatment process with substrate inhibition. *Bioprocess Engineering*, 23, 343-349.
- ÖZTÜRK, M., 2005. Hayvan Gübresinden Biyogaz Üretimi. Çevre ve Orman Bakanlığı Yayınları, Ankara, 53s.
- ÖZTÜRK, E., 2007. Peyniraltı Suyunun Anaerobik Arıtma Çamuru Reaktöründe Arıtımında En Uygun Koşulların Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 113 ss.
- ÖZTÜRK, İ. 1999. Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları. GTÜ İnşaat Fakültesi, 320ss.
- ÖZTÜRK, İ. 2010. Atık Sektörü Mevcut Durum Değerlendirmesi Raporu. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü.
- OLSSON G., NIELSEN M., YUAN Z., LYNNGAARD J.A. and STEYER J.P. 2005. Instrumentation, Control and Automation in Wastewater Systems, *IWA Scientific & Technical Report*, No. 15.

- PAGE, D.I., HICKEY K.L., NARULA R., MAIN A.L. and GRIMBERG S.J. 2008. Modeling anaerobic digestion of dairy manure using the IWA Anaerobic Digestion Model no. 1 (ADM1), *Water Science Technology*, 58,3, 689-695.
- PALATSI, J., ILLA, J., PRENAFETA-BOLDÚ, F.X., LAURENI, M., FERNANDEZ, B., ANGELIDAKI, I. and FLOTATS, X. 2010. Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: Batch tests, microbial community structure and mathematical modelling. *Bioresource Technology*, 101 (7): 2243-2251.
- PARKER, W. and WU, G.H. 2006. Modifying ADM1 to include formation and emission of odourants. *Water Science and Technology*, 54 (4): 111-117.
- PARKER, W.J. 2005. Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 96(16), 1832-1842.
- PARKIN, G.F. and OWEN, W.F. 1986. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 112 (5): 867-892.
- PAVLOSTATHIS, S. and GIRALDO-GOMEZ, E. 1991. Kinetics of anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, 24 (8): 35-39.
- PAVLOSTATHIS, S. G. and GOSSETT, J. M. (1988). Preliminary conversion mechanisms in anaerobic digestion of biological sludges. *Journal of Environmental Engineering*, 114(3), 575-592.
- PAVLOSTATHIS, S.G. 1994. Anaerobic processes, *Water Environ. Res.* 44, 342-356.
- PAVLOSTATHIS, S.G. 1986. A kinetic model for anaerobic digestion of waste activated sludge. Ph.D. thesis, Cornell University, Ithaca, New York.
- PAVLOSTATHIS, S.G. and GOSSETT, J.M. 1986. A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, 28: 1519-1530.
- PAVLOSTATHIS, S.G., MILLER, T.L. and WOLIN, M.J. 1988. Kinetics of insoluble cellulose by continuous cultures of *Ruminococcus albus*. *Applied and Environmental Microbiology*, 54: 2600-2663.
- PEIRIS, B., RATHNASIRI, P., JOHANSEN, J., KUHN, A. and BAKKE, R. 2006. ADM1 simulation of hydrogen production. *Water Science and Technology*, 53 (8): 129-137.

- PERENDECI A. 2004. Şeker Fabrikası Anaerobik Atıksu Arıtma Tesisinin Yatışkın Olmayan Durumda Modellenmesi Çalışmaları. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 288 s.
- PERENDECI A., TANYOLAÇ A. ve ÇELEBI S.S. 2012. A simplified kinetic model for a full scale anaerobic wastewater treatment plant of a sugar factory under unsteady conditions. *Desalination and Water Treatment*, 40 (1-3), 118-128.
- PIN-JING, H., FAN, L., LI-MING, S., XIU-JIANG, P. and LEE, D. 2006. Enzymatic hydrolysis of polysaccharide-rich particulate organic waste. *Biotechnology and Bioengineering*, 93 (6): 1145-1151.
- RAMIREZ, I., MOTTET, A., CARRÈRE, H., DÉLÉRIS, S., VEDRENNE, F. and STEYER, J.P. 2009. Modified ADM1 disintegration/hydrolysis structures for modeling batch thermophilic anaerobic digestion of thermally pretreated waste activated sludge. *Water Research*, 43 (14): 3479-3492.
- RAMIREZ, I., VOLCKE, E., RAJINIKANTH, R. and STEYER, J.P. 2009. Modeling microbial diversity in anaerobic digestion through an extended ADM1 model. *Water Research*, 43 (11): 2787-2800.
- REDZWAN, G. and BANKS, C. 2004. The use of a specific function to estimate maximum methane production in a batch-fed anaerobic reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(10), 1174-1178.
- REICHERT, P., RUCHTI, J. and SIMON, W. 1998 Aquasim 2.0. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Duebendorf, Switzerland.
- RINZEMA, A., ALPHENAAR, A. and LETTINGA, G. 1989. The effect of lauric acid shock loads on the biological and physical performance of granular sludge in UASB reactors digesting acetate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 46: 257-266.
- RITTMANN B.E. and McCARTY P.L. 2001. Environmental Biotechnology: Principles and Applications. McGraw-Hill Book Co., Newyork, 570pp.
- RODRÍGUEZ, J., KLEEREBEZEM, R., LEMA, J. M. And VAN LOOSDRECHT, M. 2006. Modeling product formation in anaerobic mixed culture fermentations. *Biotechnology and Bioengineering*, 93(3), 592-606.
- RALSTON, M. and JENNRICH, R. 1978. DUD- A derivativefree algorithm for nonlinear least squares. *Technometrics*, 20(1), 7-14.
- RAZAVİARANİ, V. and BUCHANAN I.D. 2015. Calibration of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) for steady-state anaerobic co-digestion of

municipal wastewater sludge with restaurant grease trap waste. *Chemical Engineering Journal*, 266, 91-99.

SANDERS, W., GEERINK, M., ZEEMAN, G. and LETTINGA, G. 2000. Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Science and Technology*, 41 (3): 17-24.

SCHAUDER, R. and SCHINK, B. 1989. Anaerovibrio glycerine sp. Nov., an anaerobic bacterium fermenting glycerol to propionate, cell matter, and hydrogen. *Archives of Microbiology*, 152: 473–478.

SHIMADA, T., ZILLES, J., RASKIN, L. and MORGENROTH, E. 2007. Carbohydrate storage in anaerobic sequencing batch reactors. *Water Research*, 41: 4721-4729.

SHIMIZU, T., KUDO, K. and NASU, Y. 1993. Anaerobic waste-activated sludge digestion—a bioconversion mechanism and kinetic model. *Biotechnology and Bioengineering*, 41: 1082–1091.

SIEGRIST, H., RENGGLI, D. and GUJER, W. 1993. Mathematical modeling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment. *Water Science and Technology*, 27: 25–36.

SIEGRIST, H., VOGT, D., GARCIA-HERAS, J. and GUJER, W. 2002. Mathematical model for meso and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Environmental Science & Technology*, 36: 1113–1123.

SOUZA T.S.O., CARVAJAL A., DONOSO-BRAVO A., PENˆA M. and POLANCO, F.F. 2013. ADM1 calibration using BMP tests for modeling the effect of autohydrolysis pretreatment on the performance of continuous sludge digesters, *Water Research*, 47, 3244-3254.

SOUZA, T.S., FERREIRA, L.C., SAPKAITE, I., PÉREZ-ELVIRA, S. I. and FDZ-POLANCO, F. 2013. Thermal pretreatment and hydraulic retention time in continuous digesters fed with sewage sludge: Assessment using the ADM1. *Bioresource technology*, 148, 317-324.

SPEECE, R.E. 1996. Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters, Archae Press, USA, 75pp.

TARTAKOVSKY, B., MOREL, E., STEYER, J.P. and GUIOT, S. 2002. Application of a variable structure model in observation and control of an anaerobic digester. *Biotechnology Progress*, 18 (4): 898-903.

TARTAKOVSKY, B., MU, S., ZENG, Y., LOU, S., GUIOT, S. and WU, P. 2008. Anaerobic digestion model no.1-based distributed parameter model of an

- anaerobic reactor: II. Model validation. *Bioresource Technology*, 99 (9): 3676-3684.
- TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F.L. and STENSEL, H.D. 2004. Wastewater Engineering Treatment and Reuse, Fourth Edition, Metcalf and Eddy Inc. New York.
- TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F.L. and STENSEL, H.D. 1991. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, Third Edition, Metcalf and Eddy Inc. New York.
- UĞURLU, A. 1994. A general look on anaerobic digestion, *Çevre Bilimleri*, 1, 23-30.
- THAMSİRİROJ, T. and MURPHY, J. D. 2011. Modelling mono-digestion of grass silage in a 2-stage CSTR anaerobic digester using ADM1. *Bioresource Technology*, 102(2), 948-959.
- TOMEI, M., BRAGUGLIA, C., CENTO, G. and MININNI, G. 2009. Modeling of anaerobic digestion of sludge. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39 (2): 1003-1051.
- TOMEI, M.C., BRAGUGLIA, C.M. and MININNI, G. 2007. Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter in untreated and sonicated swage sludge: Role of the inoculum. *Bioresource Technology*, 99: 6119–6126.
- TUGTAS, A., TEZEL, U. and PAVLOSTATHIS, S. 2006. An extension of the anaerobic digestion model no.1 to include the effect of nitrate reduction processes. *Water Science and Technology*, 54 (4): 41-49.
- TÜRKER, M. 2008. Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyoenerji Üretimi, ÇEVKOR, 10, İzmir, 255 ss.
- TUBİTAK – KAMAG 108G167, ÇOKGÖR, E.U., SANİN, D., FİLİBELİ, A., ERDİNCİLER, A. 2013. Müşteri Kurum: T.C ÇEVRE VE ŞEHİRCİLİK BAKANLIĞI, Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetimi Projesi Final Raporu.
- VAN HAANDEL, A. and VAN DER LUBBE J. 2007. Handbook Biological Waste Water Treatment, Design and optimisation of activated sludge system. Quist Publishing - Leidschendam - The Netherlands september 2007 978-90-77983-22-5973 UK English
- VAN LIER, J. 2008. High-rate anaerobic wastewater treatment: diversifying from end-of-the-pipe treatment to resource-oriented conversion techniques. *Water Science and Technology*, 57 (8): 1137-1148.

- VAVILIN, V. and ANGELİDAKİ, I. 2005. Anaerobic degradation of solid material: importance of inhibition centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model. *Biotechnology and Bioengineering* 89 (1): 113-122.
- VAVILIN, V., LOKSHINA, L., JOKELA, J. and RINTALA, J. 2004. Modeling solid waste decomposition. *Bioresource Technology*, 94 (1): 69-81.
- VAVILIN, V. 2010. Equation for isotope accumulation in products and biomass as a way to reveal the pathways in mesophilic methanol methanization by microbial community. *Ecological Modelling*, 221 (24): 2881-2886.
- VAVILIN, V.A., FERNANDEZ B., PALATSI, J. and FLOTATS, X. 2008. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management*, 28: 939-951.
- VAVILIN, V.A., RYTOV, S.V. and LOKSHINA, L.Y. 1996. A description of the hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology*, 56: 229-237.
- WALTER, E. and PRONZATOL. 1997. Identification of Parametric Models from Experimental Data. Berlin: Springer-Verlag.
- WANG, S. HOVLAND, J. and BAKKE, R. 2014. Modeling and simulation of lab-scale anaerobic co-digestion of MEA waste. Wang, S.(2014). Anaerobic degradation of industrial carbon capture reclaimer MEA waste. Doctoral thesis. <http://hdl.handle.net/2282/2229>
- WETT, B., ELADAWY, A. and OGUREK, M. 2006. Description of nitrogen incorporation and release in ADM1. *Water Science and Technology*, 54 (4): 67-76.
- WETT, B., PHOTHILANGKA, P. and ELADAWY, A. 2010. Systematic comparison of mechanical and thermal sludge disintegration technologies. *Waste Management*, 30(6), 1057-1062.
- YASUI, H., GOEL, R., LI, Y. and NOIKE, T. 2008. Modified ADM1 structure for modelling municipal primary sludge hydrolysis. *Water Research*, 42 (1-2): 249-259.
- YILDIZ, Ş., YILMAZ E. ve ÖLMEZ, E. 2009. Evsel Nitelikli Arıtma Çamurlarının Stabilizasyonla Bertaraf Alternatifleri: İstanbul Örneği. Türkiye’de Katı Atık ve Yönetimi Sempozyumu, TÜRKAY, 15-17 Haziran İstanbul.
- YÜCEL, O. ve GÖKÇAY, C. 2008. Tehlikeli Atıkların Evsel Arıtma Çamuru İle Birlikte Anaerobik Çürütücülerde Arıtılması. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 208 s.

YÜCEL, O. ve GÖKÇAY, C. 2013. Application of ADM1 model to a full -scale anaerobic digester under dynamic organic loading conditions. *Environmental Technology*, 31,6, 633–640.

YURTSEVER, N. 1984. Deneysel İstatistiksel Metodlar, Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı, Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Toprak ve Gübre Araş. Ens. Müd. Yayınları, Genel Yayın No 121, Teknik Yayın No:56, s. 616.

ZAHHER, U., BUFFIÈRE, P., STEYER, J.P. and CHEN, S. 2009. A procedure to estimate proximate analysis of mixed organic wastes. *Water Environment Research*, 81 (4): 407-415.

ZAHHER, U., LI, R., JEPPSSON, U., STEYER, J.P. and CHEN, S. 2009. GISCOD: general integrated solid waste co-digestion model. *Water Research*, 43 (10): 2717-2727

URL1:İki fazlı biyogaz üretim tesislerinde gaz üretimine etki eden parametreler. http://www.emo.org.tr/ekler/7be14d7ec00fa9c_ek.pdf (Son erişim tarihi: 14.06.2015)

URL2:http://www.wastewaterhandbook.com/documents/sludge_treatment/831_anaerobic_digestion_theory.pdf (Son erişim tarihi: 14.06.2015)

URL3: Türkiye İstatistik Kurumu (2012)

<http://tuikapp.tuik.gov.tr/cevredagitimapp/belediyeatiksu.zul> (Son erişim tarihi: 14.06.2015)

URL4: AB Düzenli Depolama Direktifi 1999/31/EC

<http://did.ormansu.gov.tr/did/Files/1999-31-EC.pdf>

ÖZGEÇMİŞ



Murat Mert OTUZALTI 1989 yılında Antalya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya’da tamamladı. 2006 yılında girdiği Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden 2011 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. Ocak 2012 - Temmuz 2015 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2011 yılından beri Antalya Su ve Atıksu İdaresi Genel Müdürlüğü, Atıksu Arıtma Dairesi Başkanlığı, Atıksu Arıtma Şube Müdürlüğünde Çevre Mühendisi

olarak görev yapmaktadır.