İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EVSEL ORGANİK KATI ATIKLAR VE ARITMA TESİSİ ÇAMURLARININ BİRLİKTE ANAEROBİK ARITIMININ MODELLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Recep Kaan DERELİ

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÇEVRE BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ŞUBAT 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EVSEL ORGANİK KATI ATIKLAR VE ARITMA TESİSİ ÇAMURLARININ BİRLİKTE ANAEROBİK ARITIMININ MODELLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Recep Kaan DERELİ
(501031727)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Aralık 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 2 Şubat 2006

Tez Danışmanı :	**Prof.Dr. İzzet ÖZTÜRK**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Orhan İNCE (İ.T.Ü.)**
	Doç.Dr. Ayşen ERDİNÇLER (B.Ü.)

Aralık 2005

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki değerli katkılarından dolayı danışman hocam Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK'e, çalışma boyunca bilgilerine başvurduğum ve desteğini esirgemeyen Dr. Güçlü İNSEL'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, her zaman yanımda olan çalışma arkadaşım Araş. Gör. Evren ERŞAHİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Modelleme çalışması için tesis verilerini sağlayan Kayseri Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresi Çevre Müdürü Özgür ÖZDEMİR'e, Kayseri Atıksu Arıtma Tesisi Müdürü Emre EREN'e ve Çevre Mühendisi Hakan AYYILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak her zaman yanımda olarak bana inanan, güvenen ve destekleyen AİLEME içten teşekkür ederim.

Aralık 2005 Recep Kaan DERELİ

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ vii
ŞEKİL LİSTESİ ix
SEMBOL LİSTESİ xi
ÖZET xv
SUMMARY xvii

1. GİRİŞ 1
1.1 Çalışmanın Önemi 1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı 2
2. ANAEROBİK (HAVASIZ) ARITMA TEKNOLOJİSİNİN TEMELLERİ 4
2.1 Anaerobik (Havasız) Arıtmanın Kademeleri 4
2.1.1 Hidroliz 4
2.1.2 Asit Üretimi 6
2.1.3 Asetat Üretimi / Hidrojenotrofik Metanojenesis 6
2.1.4 Metan Üretimi 6
2.1.5 Hız Belirleyen Kademe Yaklaşımı 7
2.2 Mikrobiyoloji 7
2.2.1 Anaerobik Mikroorganizmalar Arasındaki İlişkiler 7
2.2.2 Optimum Çevre Şartları 9
2.2.3 Sıcaklığın Etkisi 10
3. EVSEL ORGANİK KATI ATIKLARIN ANAEROBİK ARITIMI 11
3.1 Evsel Organik Katı Atık Karakterizasyonu 11
3.1.1 Mekanik Ayırma ile Elde Edillen Evsel Organik Katı Atık (MA-EOKA) 11
3.1.2 Ayrık Toplanan ve Kaynağında Ayrılan Katı Atıklardan Elde Edilen Evsel Organik Katı Atık (AT-EOKA, KA-EOKA) 13
3.1.3 Farklı Biyolojik Ayrışma Oranlarına Sahip EOKA Türlerinin Anaerobik Arıtımı ile İlgili Çalışmalar 16
3.2 Katı Atıkların Anaerobik Arıtımında Kullanılan Ön Arıtma Yöntemleri 19
3.2.1 Mekanik Ön-Arıtma 19

3.2.2 Biyolojik Ön-Arıtma Metodları 22
3.2.2.1 Enzimatik 22
3.2.2.2 Kompostlaştırma 23
3.2.2.3 Aerobik Termofilik Çürütme 24
3.2.3 Fiziko Kimyasal Ön-Arıtma Yöntemleri 25
3.2.3.1 Islak Hava Oksidasyonu 25
3.2.3.2 Ozonlama 25
3.2.3.3 Kimyasal Ön-Arıtma 26
3.2.3.4 Isıyla Ön-Arıtma 28
3.2.3.5 Birleşik Ön-Arıtma 29
3.3 Katı Atık Arıtımında Kullanılan Anaerobik Reaktörler 29
3.3.1 Tek Kademeli Sistemler 32
3.3.1.1 Tek Kademeli "ıslak" Tam Karışımlı Reaktörler 33
3.3.1.2 Tek Kademeli Kuru Sistemler 38
3.3.2 İki Kademeli Sistemler 43
3.3.2.1 İki Kademeli Çamur Yaşı Düşük "Geri Devirsiz" Sistemler 45
3.3.2.2 İki Kademeli Çamur Yaşı Yüksek Sistemler 48
3.3.3 Doldur-Boşalt Sistemler 50
3.3.4 Termofilik ve Mezofilik Sistemler 53
3.4 EOKA'nın Diğer Atık Türleri ile Birlikte Havasız Arıtımı 54
3.4.1.1 EOKA ve Arıtma Çamurlarının Birlikte Arıtımı 58
3.4.1.2 Hayvan Atıklarıyla Birlikte Arıtım 59
3.4.1.3 Diğer Organik Atık Türleriyle Birlikte Arıtım 60
4. AKTİF ÇAMUR MODELİ No.1 (ACTIVATED SLUDGE MODEL No.1, ASM1) 61
4.1 Aktif Çamur Modeli No.1 (ASM1)'deki Durum Değişkenleri 64
4.1.1 KOİ Bileşenleri ve Durum Değişkenleri 64
4.1.2 Azot Bileşenleri ve Durum Değişkenleri 65
4.1.3 Diğer Durum Değişkenleri 66
4.2 Dinamik Prosesler 66
4.2.1 Heterotrofik Biyokütlenin (X_{BH}) Aerobik Şartlarda Çoğalması 66
4.2.2 Heterotrofik Biyokütlenin Anoksik Şartlarda Çoğalması (Denitrifikasyon) 66

4.2.3 Ototrofik Biyokütlenin ($X_{B,A}$) Aerobik Şartlarda Çoğalması (Nitrifikasyon) 68
4.2.3.1 Nitrifikasyon Kinetiğine Etki Eden Faktörler 69
4.2.4 Heterotrofik Biyokütle Ölümü (İçsel Solunum) 71
4.2.5 Ototrofik Biyokütlenin Ölümü 72
4.2.6 Çözünmüş Organik Azotun Amonifikasyonu 72
4.2.7 Biyolojik Olarak Yavaş Ayrışabilen Partiküler Organik Maddelerin Aerobik ve Anoksik Şartlarda Hidrolizi 72
4.2.8 Organik Azotun Hidrolizi 72
4.3 Model Parametreleri 73
4.4 ASM1 Modelinin Kısıtları 75
5. ANAEROBİK BOZUNMA MODELİ NO.1 (ANAEROBIC DIGESTION MODEL NO.1, ADM1) 77
5.1 Genel 77
5.1.1 Anaerobik Parçalanmada Dönüşüm Prosesleri 78
5.2 ADM1 Modelinde Kullanılan Birimler, Terminoloji ve Değişkenler 79
5.2.1 Birimler 79
5.2.2 Modelde Kullanılan Terminoloji, Parametre ve Değişkenlerin Tanımlanması 80
5.2.3 Dinamik Durum Değişkenleri 81
5.3 Biyokimyasal Prosesler 83
5.3.1 ADM1 Modelinde Yer Alan Biyokimyasal Proseslerin Yapısı 83
5.3.2 Model Matrisi 84
5.3.3 Disintegrasyon ve Hidroliz 90
5.3.3.1 Disintegrasyon ve Hidroliz Kinetiği 92
5.3.4 Organik Asit Oluşumu (Asidojenesis) 92
5.3.4.1 Monosakkaritlerden Organik Asit Oluşumu 92
5.3.4.2 Aminoasitlerden Organik Asit Oluşumu 93
5.3.5 Hidrojen Üretimi, Kullanımı (Anaerobik Oksidasyon (Asetojenesis) ve Hidrojen Kullanımı Sonucu Metan Oluşumu (Metanojenesis)) 94
5.3.5.1 Elektron Taşıyıcının Formu 96
5.3.6 İnhibisyon ve Toksisite 97
5.3.6.1 İnhibisyonun Modellenmesi 98
5.3.7 Sıcaklık Etkisi 101

5.4 Fizikokimyasal Prosesler 103
5.4.1 Genel 103
5.4.2 Sıvı-Sıvı Prosesler 103
5.4.2.1 Asit Baz Reaksiyonlarının Modellenmesi 104
5.4.2.2 Sıvı-Sıvı Proseslerin Çözüm Tekniği 105
5.4.3 Sıvı-Gaz Transferi 108
5.4.3.1 Sıvı-Gaz Transfer Denklemleri 108
5.4.3.2 Gaz Fazı Denklemleri 110
5.4.4 Sıcaklığın Fizikokimyasal Parametrelere Etkisi 111
5.5 Modelde Kullanılan Parametreler 111
5.6 ADM1 Modelinde Yer Almayan Prosesler 114
6. ASM1 VE ADM1 MODELLERİNİN BİRLEŞTİRİLMESİ (ASM1-ADM1 ARAYÜZÜ) 115
6.1 ASM1-ADM1 Kütle Dengeleri 116
6.2 ASM1-ADM1 Arayüzü 117
6.2.1 KOİ İhtiyacı 119
6.2.2 Çözünmüş Organik Azot 119
6.2.3 İnert Organik Madde 122
6.2.4 Kalan KOİ ve TKN'nin Aktarımı 126
7. EVSEL ORGANİK KATI ATIKLARIN VE ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇAMURLARININ BİRLİKTE ANAEROBİK ARITIMININ MODELLENMESİ 129
7.1 Evsel Organik Katı Atıkların Anaerobik Modellenmesi Çalışmaları 130
7.1.1 ADM1'e Uygun Atık Karakterizasyonunun KOİ Bazında Belirlenmesi 131
7.1.2 MA-EOKA ve KA-EOKA'nın Anaerobik Arıtımının Modellenmesi Kapsamında Yürütülen Simülasyon çalışmaları 136
7.2 Tesis bazlı modelleme kapsamında ASM1-ADM1 arayüzünün uygulanması çalışmaları 140
7.3 Tesis Bazlı Modelleme Kapsamında ASM1-ADM1 Arayüzü ile Atık Aktif Çamur ve EOKA'nın Birlikte Arıtımının Modellenmesi Çalışmaları 145
7.4 Evsel atıksu arıtma tesislerinde oluşan birincil çamurun anaerobik çürütülmesinin modellenmesi 147

7.4.1 Model Kalibrasyonu 149
7.4.2 Model Doğrulama Çalışmaları 150
7.4.2.1 Günlük Dinamik Yükleme 151
7.4.2.2 Yedişer Günlük Ortalamaları Dinamik Yüklemesi 153
7.5 Birincil Çamur ve EOKA'nın Birlikte Anaerobik Arıtımının Modellenmesi 158
7.5.1 Senaryo A 158
7.5.2 Senaryo B 159
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 161
KAYNAKLAR 165
ÖZGEÇMİŞ 176

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1	Birinci derece hidroliz katsayıları	6
Tablo 2.2	Anaerobik arıtmada rol alan mikroorganizmaların kinetik özellikleri	8
Tablo 2.3	Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartları	10
Tablo 3.1	Katı atık ayrımını gerçekleştiren mekanik ayırma tesislerinin özellikleri	11
Tablo 3.2	Kompleks ön arıtma tesislerinde ayrılan MA-EOKA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri	12
Tablo 3.3	Kompleks ayırma tesislerinde elde edilebilecek MA-EOKA'nın içerisindeki bileşenlerin TKM ve TUKM bazında yüzdeleri	13
Tablo 3.4	Literatürde bulunan AT-EOKA özellikleri	14
Tablo 3.5	Kantinlerden toplanan AT-EOKA özellikleri	14
Tablo 3.6	Sebze ve meyve marketlerinden ayrık toplanmış AT-EOKA'nın özellikleri	14
Tablo 3.7	Farklı çalışmalarda KA-EOKA için belirlenmiş karakterizasyon değerleri	15
Tablo 3.8	AT-EOKA'nın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin 1 yıl boyunca izlenmesi ile elde edilen veriler	15
Tablo 3.9	Farklı EOKA türlerinden elde edilebilecek maksimum biyogaz verimi	16
Tablo 3.10	Farklı EOKA türlerinden elde edilebilecek maksimum biyogaz ve metan verimi	16
Tablo 3.11	Çalışmalarda kullanılan evsel organik katı atık türlerinin özellikleri	16
Tablo 3.12	Çalışma süresince sürdürülen işletme şartları ve elde edilen sonuçlar	17
Tablo 3.13	Farklı EOKA türlerinin mezofilik anaerobik arıtımı ile ilgili literetürde bulunan veriler	19
Tablo 3.14	Farklı organik atık türlerine uygulanan mekanik arıtma yöntemlerinin etkileri	20
Tablo 3.15	Isıyla ön arıtma ve kimyasal ön-arıtma metodlarının farklı atık türleri üzerindeki etkileri	29
Tablo 3.16	Evsel katı atık arıtımı için dizayn edilen anaerobik arıtma tesislerinde uygulanabilecek prosesler ve ürünleri	31
Tablo 3.17	Avrupa'da kurulu kapasite ve tesis adedi artışı	32
Tablo 3.18	Tek Kademeli "ıslak" sistemlerin üstünlük ve kısıtları	35
Tablo 3.19	Tek kademeli "kuru" sistemlerin üstünlük ve kısıtları	42
Tablo 3.20	Çift kademeli sistemlerin üstünlük ve kısıtları	44
Tablo 3.21	Doldur-boşalt sistemlerin üstünlük ve kısıtları	52
Tablo 4.1	ASM1'in matris gösterimi	63
Tablo 4.2	ASM1 için önerilen parametre seti	75

Tablo 5.1 ADM1'de yer alan birimlerin genel kullanımları 80
Tablo 5.2 Sitokiyometrik katsayılar 80
Tablo 5.3 Denge katsayıları ve sabitleri 80
Tablo 5.4 Kinetik parametreler ve hız sabitleri 81
Tablo 5.5 Dinamik hal değişkenleri ve cebirsel değişkenler 81
Tablo 5.6 Dinamik hal değişkenlerinin karakteristikleri 82
Tablo 5.7 Çözünmüş haldeki kirleticiler için biyokimyasal hız katsayıları ve kinetik hız denklemleri 87
Tablo 5.8 Partiküler haldeki kirleticiler için biyokimyasal hız katsayıları ve kinetik hız denklemleri 88
Tablo 5.9 Şekerlerin mikroorganizma tarafından kullanılması prosesi için KOİ, karbon ve azot dengesi kontrolü 90
Tablo 5.10 Glikoz parçalanması sonucu oluşan ürünler 93
Tablo 5.11 Yağ asitlerini oksitleyen mikroorganizmalar için reaksiyonların termodinamiği 95
Tablo 5.12 Asetiklastik metanojen türlerinin kinetik özellikleri 97
Tablo 5.13 İnhibisyon formları 100
Tablo 5.14 Asit baz denge sabitleri 104
Tablo 5.15 Sıvı-gaz transferi reaksiyonları için sıvı faz hız katsayıları ($\nu_{i,j}$) ve kinetik hız ifadeleri (ρ_j) 109
Tablo 5.16 Sıvı-gaz transferi parametre değerleri 109
Tablo 5.17 ADM1'de kullanılması önerilen kinetik parametrelerin değerleri, hassaslıkları ve değişkenlikleri 112
Tablo 6.1 ASM1 ve ADM1'de kullanılan durum değişkenlerinin birimleri. 116
Tablo 7.1 MA-EOKA ve KA-EOKA'nın termofilik anaerobik arıtımıyla ilgili elde edilen veriler 131
Tablo 7.2 MA-EOKA ve KA-EOKA için ADM1'e uygun KOİ karakterizasyonu 136
Tablo 7.3 ADM1'in kalibre edilen parametreleri 136
Tablo 7.4 Literatürdeki veriler ve simulasyon sonuçlarının karşılaştırılması 139
Tablo 7.5 Tesis bazlı modelleme yaklaşımının uygulanabilmesi için belirlenen arıtma atıksu arıtma tesisinin özellikleri 141
Tablo 7.6 ASM1 kararlı duruma ulaştığında durum değişkenlerinin değerleri 142
Tablo 7.7 Kararlı duruma ulaşıldığında ASM1-ADM1 arayüzünden ADM1'e gönderilen durum değişkenlerinin değerleri 143
Tablo 7.8 Arayüzden gelen KOİ'nin ADM1'e uygun dağılımı 143
Tablo 7.9 Anaerobik reaktörün ADM1 ile modellenenmesi sonucu elde edilen kararlı durum verileri 144
Tablo 7.10 Kaynağında ayrılmış evsel organik katığın bileşimi 146
Tablo 7.11 Kararlı durumda anaerobik reaktöre gönderilen birleşik atık yükleri 146
Tablo 7.12 Atık aktif çamur ve birleşik (çamur + katı atık) atığın anaerobik arıtımının ADM1 ile modellenmesi sonucu ulaşılan kararlı durum verileri 147
Tablo 1.13 Anaerobik çürütücünün bazı özellikleri ile incelenen dönem içerisinde ölçülen ve hesaplanan işletme parametreleri……149
Tablo 7.14 Kalibrasyon çalışmasında kullanılan ortalama giriş ve çıkış verileri ……...149
Tablo 7.15 ADM1'in kalibre edilen parametreleri……...150

Tablo 7.16 Yedişer günlük ortalama veriler……...151
Tablo 7.17 $KOİ_{çıkış}$ parametresi için gerçek veriler, model sonuçları ve rölatif hatalar…….154
Tablo 7.18 Q_{metan} parametresi için gerçek veriler, model sonuçları ve rölatif hatalar…….155
Tablo 7.19 Alkalinite parametresi için gerçek veriler, model sonuçları ve rölatif hatalar…….156
Tablo 7.20 pH parametresi için gerçek veriler, model sonuçları ve rölatif hatalar…….157
Tablo 7.21 %50 yük artımı senaryosu için model sonuçları……...159
Tablo 7.22 %100 yük artımı senaryosu için model sonuçları…….160

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	Polimerik maddelerin anaerobik parçalanmasının reaksiyon şeması	8
Şekil 3.1	Kompost prosesine uygun sübstrat hazırlayan karmaşık bir ayırma tesisinin akım şeması	12
Şekil 3.2	Kompleks ayırma tesislerinde elde edilebilecek MA-EOKA'nın TKM ve TUKM oranları	13
Şekil 3.3	Katı atıkların anaerobik kullanılan başlıca prosesler	30
Şekil 3.4	Avrupa'da katı arıtımı yapan kurulu tesislerin kapasitesi	32
Şekil 3.5	Tek kademeli "ıslak" sistemlerin tipik dizaynı (Waassa Prosesi)	33
Şekil 3.6	Avrupa'da kurulu ıslak ve kuru sistemlerin kapasiteleri	39
Şekil 3.7	Tek kademeli "kuru" (yüksek katılı) reaktör tipleri (A. Dranco, B. Kompogas, C. Valorga)	40
Şekil 3.8	Avrupa'da kurulu tek ve çift kademeli sistemleirin toplam kapasitesi	45
Şekil 3.9	Partikül boyutu küçültülmüş (≈ 1mm) ve %12 KM'ye seyreltilmiş KA-EOKA'ya uygulanılabilen iki kademeli "ıslak-ıslak" piston akımlı sistem (Schwarting-Uhde prosesi)	46
Şekil 3.10	İkinci kademenin askıda büyüme türünde dizayn edildiği çift kademeli "ıslak-ıslak" proses (BTA prosesi).	49
Şekil 3.11	Farklı doldur-boşalt reaktör konfigürasyonları	51
Şekil 3.12	Avrupa'da mezofilik ve termofilik tesislerin toplam kurulu kapasiteleri	54
Şekil 3.13	EOKA ile birlikte arıtmanın prensibi	54
Şekil 3.14	Avrupa'da kurulu sadece katı atık arıtımı yapan veya birden fazla türdeki atığın arıtımını yapan tesislerin kapasitesi	55
Şekil 3.15	Birlikte arıtım sayesinde atıkların dengelenebilecek özellikleri	56
Şekil 3.16	EOKA ve arıtma çamurlarının farklı sübstrat karakteristikleri	58
Şekil 3.17	EOKA ve hayvan atıklarının farklı sübstrat özellikleri	59
Şekil 4.1	ASM1'deki KOİ bileşenleri	64
Şekil 4.2	ASM1'deki azot bileşenleri	65
Şekil 4.3	pH'nın nitrifikasyon hızına olan etkisi	70
Şekil 5.1	ADM1 modelinde kullanılan KOİ akım şeması	79
Şekil 5.2	Metanojenesis ve diğer anaerobik reaksiyonlar için termodinamik verimler	96
Şekil 5.3	Sakrofilik (psychrophilic), mezofilik (mesophilic) ve termofilik (thermophilic) metan bakterileri için sıcaklığa bağlı büyüme hızı değişimi	102
Şekil 6.1	KOİ durum değişkenlerinin ASM1'den ADM1'e dönüşümü	118
Şekil 6.2	Azot durum değişkenlerinin ASM1'den ADM1'e dönüşümü	118
Şekil 6.3	ASM1-ADM1 arayüzünün ikinci adımının algoritması (A)	121
Şekil 6.4	ASM1-ADM1 arayüzünün üçüncü adımının algoritması (B)	124

Şekil 6.5 ASM1-ADM1 arayüzünün dördüncü adımının algoritması (C) ... 125
Şekil 6.6 ASM1-ADM1 arayüzünün beşinci adımının algoritması (D)..... 128
Şekil 7.1 MA-EOKA'nın ADM1'e uygun KOİ karakterizasyonu..... 135
Şekil 7.2 MA-EOKA'nın anaerobik artımının modellenmesinde $KOİ_{çıkış}$ parametresi için simülasyon sonuçları 137
Şekil 7.3 MA-EOKA'nın anaerobik artımının modellenmesinde biyogaz parametresi için simülasyon sonuçları 137
Şekil 7.4 KA-EOKA'nın anaerobik artımının modellenmesinde $KOİ_{çıkış}$ parametresi için simülasyon sonuçları 138
Şekil 7.5 KA-EOKA'nın anaerobik artımının modellenmesinde biyogaz parametresi için simülasyon sonuçları 138
Şekil 7.6 Tesis bazlı modelleme kapsamında belirlenen arıtma tesisi akım şeması..... 141
Şekil 7.7 Kayseri atıksu arıtma tesisinin birincil çamurunun akım şeması...148
Şekil 7.8 $KOİ_{çıkış}$ parametresi için simülasyon sonuçları……..151
Şekil 7.9 Q_{metan} parametresi için simülasyon sonuçları…….152
Şekil 7.10 Alkalinite parametresi için simülasyon sonuçları……..152
Şekil 7.11 Alkalinite parametresi için simülasyon sonuçları……..153
Şekil 7.12 $KOİ_{çıkış}$ parametresi için simülasyon sonuçları……..154
Şekil 7.13 Q_{metan} parametresi için simülasyon sonuçları…….155
Şekil 7.14 Alkalinite parametresi için simülasyon sonuçları……..156
Şekil 7.15 pH parametresi için simülasyon sonuçları……..……..157

SEMBOL LİSTESİ

AT-EOKA : Ayrık toplanmış evsel organik katı atık
$\mathbf{C_{bac}}$: Mikroorganizma bünyesindeki karbon içeriği [kmol C/kg KOİ]
$\mathbf{C_i}$: i komponentinin karbon içeriği [kmol C/kg KOİ]
EOKA : Evsel organik katı atık
$\mathbf{f_{SI\text{-}xc}}$: Kompozit maddeden oluşan çözünebilir inert fraksiyonu
$\mathbf{f_{XI\text{-}xc}}$: Kompozit maddeden oluşan partiküler inert fraksiyonu
$\mathbf{f_{ch\text{-}xc}}$: Kompozit maddeden oluşan karbonhidrat fraksiyonu
$\mathbf{f_{pr\text{-}xc}}$: Kompozit maddeden oluşan protein fraksiyonu
$\mathbf{f_{li\text{-}xc}}$: Kompozit maddeden oluşan lipid fraksiyonu
$\mathbf{f_{fa\text{-}li}}$: Lipidlerden oluşan LCFA fraksiyonu
$\mathbf{f_{h2\text{-}su}}$: Monosakkaritlerden oluşan hidrojen gazı fraksiyonu
$\mathbf{f_{bu\text{-}su}}$: Monosakkaritlerden oluşan bütirat fraksiyonu
$\mathbf{f_{pro\text{-}su}}$: Monosakkaritlerden oluşan propiyonat fraksiyonu
$\mathbf{f_{ac\text{-}su}}$: Monosakkaritlerden oluşan asetat fraksiyonu
$\mathbf{f_{h2\text{-}aa}}$: Aminoasitlerden oluşan hidrojen gazı fraksiyonu
$\mathbf{f_{va\text{-}aa}}$: Aminoasitlerden oluşan valerat fraksiyonu
$\mathbf{f_{bu\text{-}aa}}$: Aminoasitlerden oluşan bütirat fraksiyonu
$\mathbf{f_{pro\text{-}aa}}$: Aminoasitlerden oluşan propiyonat fraksiyonu
$\mathbf{f_{ac\text{-}aa}}$: Aminoasitlerden oluşan asetat fraksiyonu
$\mathbf{I_{pH}}$: pH inhibisyonu fonksiyonu
$\mathbf{I_{IN,lim}}$: İnorganik azot inhibisyonu fonksiyonu
$\mathbf{I_{h2}}$: Hidrojen inhibisyonu fonksiyonu
$\mathbf{I_{NH3,Xac}}$: Asetat kullanan bakteriler için serbest amonyak inhibisyonu fonksiyonu
$\mathbf{K_{a\text{-}ac}}$: Asetik asit için denge sabiti [M]
$\mathbf{K_{a\text{-}bu}}$: Bütirik asit için denge sabiti [M]
$\mathbf{K_{a\text{-}co2}}$: CO_2 için denge sabiti [M]
$\mathbf{K_{a\text{-}h2o}}$: H_2O için denge sabiti [M]
$\mathbf{K_{a\text{-}nh4}}$: NH_4 için denge sabiti [M]
$\mathbf{K_{a\text{-}pro}}$: Propiyonik asit için denge sabiti [M]
$\mathbf{K_{a\text{-}va}}$: Valerik asit için denge sabiti [M]
KA-EOKA : Kaynağında ayrılmış evsel organik katı atık
$\mathbf{K_w}$: Su için denge sabiti [M]
$\mathbf{K_H}$: Henry gaz sabiti [M/bar]
$\mathbf{K_{H\text{-}ch4}}$: Metan gazı için gaz transfer katsayısı [M/bar]
$\mathbf{K_{H\text{-}co2}}$: Karbondioksit gazı için gaz transfer katsayısı [M/bar]
$\mathbf{K_{H\text{-}h2}}$: Hidrojen gazı için gaz transfer katsayısı [M/bar]
$\mathbf{K_{S\text{-}su}}$: Monosakkarit yarı doygunluk sabiti [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{K_{S\text{-}NH3}}$: Amonyak yarı doygunluk sabiti [M]
$\mathbf{K_{S\text{-}aa}}$: Aminoasit yarı doygunluk sabiti [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{K_{S\text{-}fa}}$: LCFA yarı doygunluk sabiti [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{K_{S\text{-}c4}}$: Bütirat ve valerat yarı doygunluk sabiti [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{K_{S\text{-}pro}}$: Propiyonat yarı doygunluk sabiti [kg KOİ/m^3]

$\mathbf{K_{S\text{-}ac}}$: Asetat yarı doygunluk sabiti [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{K_{S\text{-}h2}}$: Hidrojen yarı doygunluk sabiti [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{K_{I,H2\text{-}fa}}$: LCFA parçalayan bakteriler için %50 hidrojen inhibisyon konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{K_{I,H2\text{-}c4}}$: Bütirat ve valerat parçalayan bakteriler için %50 hidrojen inhibisyon konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{K_{I,H2\text{-}pro}}$: Propiyonat parçalayan bakteriler için %50 hidrojen inhibisyon konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{K_{I,NH3}}$: Serbest amonyak için %50 inhibisyon konsantrasyonu [M]
$\mathbf{k_{dis}}$: Disintegrasyon hız sabiti [1/gün]
$\mathbf{k_{hyd\text{-}ch}}$: Karbonhidrat hidrolizi hız sabiti [1/gün]
$\mathbf{k_{hyd\text{-}pr}}$: Protein hidrolizi hız sabiti [1/gün]
$\mathbf{k_{hyd\text{-}li}}$: Lipid hidrolizi hız sabiti [1/gün]
$\mathbf{k_{dec}}$: Ölüm hızı sabiti [1/gün]
$\mathbf{k_{m\text{-}su}}$: Maksimum monosakkarit kullanım hızı sabiti [kg KOİ_S/kg KOİ_X.gün]
$\mathbf{k_{m\text{-}aa}}$: Maksimum aminoasit kullanım hızı sabiti [kg KOİ_S/kg KOİ_X.gün]
$\mathbf{k_{m\text{-}fa}}$: Maksimum LCFA kullanım hızı sabiti [kg KOİ_S/kg KOİ_X.gün]
$\mathbf{k_{m\text{-}c4}}$: Maksimum valerat ve bütirat kullanım hızı sabiti [kg KOİ_S/kg KOİ_X.gün]
$\mathbf{k_{m\text{-}pro}}$: Maksimum propiyonat kullanım hızı sabiti [kg KOİ_S/kg KOİ_X.gün]
$\mathbf{k_{m\text{-}ac}}$: Maksimum asetat kullanım hızı sabiti [kg KOİ_S/kg KOİ_X.gün]
$\mathbf{k_{m\text{-}h2}}$: Maksimum hidrojen kullanım hızı sabiti [kg KOİ_S/kg KOİ_X.gün]
$\mathbf{k_La}$: Gaz-sıvı transfer katsayısı [1/gün]
MA-EOKA : Mekanik olarak ayrılmış evsel organik katı atık
$\mathbf{N_i}$: i komponentinin azot içeriği [kmol N/kg KOİ]
$\mathbf{N_{bac}}$: Mikroorganizma bünyesindeki azot içeriği [kmol N/kg KOİ]
$\mathbf{P_{gaz}}$: Toplam gaz basıncı [bar]
$\mathbf{p_{gaz},i}$: i gazının kısmi basıncı [bar]
$\mathbf{pH_{UL\text{-}acet/acid}}$: Fermentasyon bakterileri için inhibe olmadıkları üst pH değeri
$\mathbf{pH_{LL\text{-}acet/acid}}$: Fermentasyon bakterileri için tamamen inhibe oldukları alt pH değeri
$\mathbf{pH_{UL\text{-}ac}}$: Asetat bakterileri için inhibe olmadıkları üst pH değeri
$\mathbf{pH_{LL\text{-}ac}}$: Asetat bakterileri için inhibe olmadıkları üst pH değeri
$\mathbf{pH_{UL\text{-}h2}}$: Hidrojen bakterileri için inhibe olmadıkları üst pH değeri
$\mathbf{pH_{LL\text{-}h2}}$: Hidrojen bakterileri için inhibe olmadıkları üst pH değeri
$\mathbf{q_{gir}}$: Giriş atıksu debisi [m^3/gün]
$\mathbf{q_{çık}}$: Çıkış atıksu debisi [m^3/gün]
$\mathbf{q_{gaz}}$: Çıkış gaz debisi [m^3/gün]
$\mathbf{R}$: Evrensel gaz sabiti [bar/M.K]
$\mathbf{S_{su}}$: Monosakkarit konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{S_{aa}}$: Aminoasit konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{S_{fa}}$: LCFA konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{S_{va}}$: Valerat konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{S_{bu}}$: Bütirat konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{S_{pro}}$: Propiyonat konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{S_{ac}}$: Asetat konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
$\mathbf{S_{h2}}$: Hidojen gazı konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]

S_{ch4} : Metan gazı konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
S_{IC} : İnorganik karbon konsantrasyonu [kmol C/m^3]
S_{IN} : İnorganik azot konsantrasyonu [kmol N /m^3]
S_I : Çözünmüş inert madde konsantrasyonu [ADM1:kg KOİ/m^3, ASM1:g KOİ/m^3]
S_{cat} : Katyon konsantrasyonu [M]
S_{an} : Anyon konsantrasyonu [M]
S_{NH4}^+ : Amonyum iyonu konsantrasyonu [M]
S_{NH3} : Amonyak konsantrasyonu [M]
S_H^+ : Hidrojen iyonu konsantrasyonu [M]
S_{HCO3}^- : Bikarbonat iyonu konsantrasyonu [M]
S_{Ac}^- : Asetat iyonu konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
S_{ALK} : Alkalinite konsantrasyonu [M]
S_{Pr}^- : Propiyonat iyonu konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
S_{Bu}^- : Bütirat iyonu konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
S_{Va}^- : Valerat iyonu konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
S_{CO2} : Sudaki CO_2 gazı konsantrasyonu [kmol C/m^3]
$S_{gaz,\ i}$: Gaz haldeki i maddesinin konsantrasyonu [M veya kg KOİ/m^3]
S_O : Oksijen konsantrasyonu [- g KOİ/m^3]
S_{OH}^- : Hidroksil iyonu konsantrasyonu [M]
S_{ND} : Çözünmüş organik azot konsantrasyonu [g N/m^3]
S_{NH} : Amonyak azotu konsantrasyonu [g N/m^3]
S_{NO} : Nitrat konsantrasyonu [g N/m^3]
$S_{sıvı,\ i}$: Çözünebilir i maddesinin sıvı fazdaki konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
$S_{gir,\ i}$: Çözünebilir i maddesinin reaktöre girişteki konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
S_s : Kolay ayrışabilen organik madde [g KOİ/m^3]
T : Sıcaklık [K]
$t_{res,X}$: Çamur yaşı ve hidrolik bekleme süreleri arasındaki fark [gün]
$V_{sıvı}$: Reaktördeki sıvı hacmi [m^3]
V_{gaz} : Gaz hacmi [m^3]
X_{aa} : Aminoasit parçalayan mikroorganizma konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
X_{ac} : Asetat kullanan mikroorganizma konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
$X_{B,H}$: Heterotrofik mikroorganizma konsantrasyonu [g KOİ/m^3]
$X_{B,A}$: Ototrofik mikroorganizma konsantrasyonu [g KOİ/m^3]
X_c : Kompozit madde konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
X_{ch} : Karbonhidrat konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
X_{c4} : Valerat ve bütirat parçalayan mikroorganizma konsantrasyonu
X_{fa} : LCFA parçalayan mikroorganizma konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
X_{h2} : Hidrojen kullanan mikroorganizma konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
X_I : Partiküler inert madde konsantrasyonu [ADM1: kg KOİ/m^3, ASM1: g KOİ/m^3]
X_{li} : Lipid konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
X_{ND} : Partiküler organik azot [g N/m^3]
X_P : Partiküler inert ürünlerin konsantrasyonu [g KOİ/m^3]
X_{pro} : Propiyonat parçalayan mikroorganizma konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
X_{pr} : Protein konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]
X_s : Yavaş ayrışan organik madde [g KOİ/m^3]
X_{su} : Monosakkarit parçalayan mikroorganizma konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]

$X_{sıvı,\ i}$: Partiküler i maddesinin sıvı fazdaki konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]

$X_{gir,\ i}$: Partiküler i maddesinin reaktöre girişteki konsantrasyonu [kg KOİ/m^3]

Y_{su} : Monosakkarit parçalayan bakteriler için biyokütle verimi [kg KOİ/kg KOİ]

Y_{aa} : Aminoasit parçalayan bakteriler için biyokütle verimi [kg KOİ/kg KOİ]

Y_{fa} : LCFA parçalayan bakteriler için biyokütle verimi [kg KOİ/kg KOİ]

Y_{c4} :Valerat ve bütirat parçalayan bakteriler için biyokütle verimi [kg KOİ/kg KOİ]

Y_{pro} : Propiyonat parçalayan bakteriler için biyokütle verimi [kg KOİ/kg KOİ]

Y_{ac} : Asetat kullanan bakteriler için biyokütle verimi [kg KOİ/kg KOİ]

Y_{h2} : Hidrojen kullanan bakteriler için biyokütle verimi [kg KOİ/kg KOİ]

ρ_j : j prosesinin kinetik hız sabiti [kg KOİ_S/m^3.gün]

ΔG^0 : Gibbs serbest enerjisi [kj/M]

$\rho_{T,i}$: i gazının spesifik kütle transfer hızı [kg/m^3.gün]

θ_c : Çamur bekleme süresi [1/gün]

θ_h : Hidrolik bekleme süresi [1/gün]

$\nu_{i,j}$: i komponentinin j prosesindeki hız katsayısı [kg KOİ/m^3]

EVSEL ORGANİK KATI ATIK VE ARITMA TESİSİ ÇAMURLARININ BİRLİKTE ANAEROBİK ARITIMININ MODELLENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, evsel organik katı atıkların (EOKA) modellenmesinde kullanılacak olan Anaerobik Bozunma Modeli No.1'in bu tür atıkların modellenmesine uygunluğunun tespit edilmesi ve tesis bazlı modelleme yaklaşımıyla Aktif Çamur Modeli No.1 (ASM1) – Anaerobik Bozunma Modeli No.1 (ADM1) arayüzünün evsel organik katı atık (EOKA) ve atık aktif çamurun birlikte artımı kapsamında uygulanması amaçlanmıştır.

ASM1, aktif çamur sitemlerini temsil etmek için kullanılan en yaygın modeldir. Biyolojik fosfor gideriminin düşünülmediği durumlarda temel model olarak kabul edilebilir. ADM1 ise henüz yeni bir model olmasına rağmen anaerobik sistemlerin modellenmesinde genel model olarak kabul görmektedir. ADM1 genel kullanıma hitab etmesi nedeniyle; atık çamur arıtımından, endüstriyel ve evsel atıksuların anaerobik arıtımına kadar çok farklı atık türlerinde başarıyla uygulanabilmektedir. EOKA'nın atıksu arıtma tesisi çamurlarıyla birlikte anaerobik arıtımının modellenmesi çalışmaları tesis bazlı modelleme yaklaşımı içerisinde ele alınmıştır. Bu bağlamda, ASM1-ADM1 arayüzü uygulanarak iki modelin entegrasyonu sağlanmıştır.

Bütün simulasyon çalışmaları diferansiyel denklem takımlarını çözmek için kullanılabilen Aquasim 2.1b bilgisayar programı üzerinde yürütülmüştür.

ADM1 modelinin başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için, giriş atığının bileşiminin iyi belirlenmesi gerekmektedir. Giriş atığının KOİ fraksiyonlarının model sonuçları üzerinde büyük etkisi vardır. Bu çalışmada, EOKA için ADM1'e uygun giriş KOİ bileşenlerinin belirlenmesinde literatürden yararlanılmıştır. Bu amaçla, evsel organik katı atıkların anaerobik arıtımı ile ilgili mevcut literatür incelenmiş ve ADM1 modelinin uygulanabileceği uygun bir veri seti seçilmiştir. EOKA'nın anaerobik arıtımının modellenmesinde ADM1 modelinin kullanılabilirliğinin tespit edilebilmesi için, seçilen verinin hem giriş hem de çıkış karakterizasyonunun ADM1 ile uyumlu olması gerekmektedir.

Evsel organik katı atıkların termofilik anaerobik artımının modellenmesi çalışmalarında ADM1'in termofilik çamur çürütümü için önerilen parametre seti kullanılmıştır. Kalibrasyon çalışmaları literatürden alınan çalışmanın çıkış $KOİ_{top}$ ve toplam gaz debisi ölçümlerine göre yapılmıştır. Mekanik olarak ayırılmış evsel organik katı atıkların ADM1 ile modellenmesi sonucu simülasyon sonuçlarının literatürden alınan verilere daha yakın sonuçlar verilebilmesi için, bazı parametrelerin kalibre edilmesi gerekmiştir.

ADM1 modeli kaynağında ayrılmış (KA-EOKA) ve mekanik olarak ayrılmış evsel organik katı atıkların (MA-EOKA) termofilik anaerobik arıtımına uygulanmış ve literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Simulasyon sonuçları ile literatür değerleri arasındaki uyumun arttırılabilmesi için, her iki atık türünün içerisindeki

KOİ bileşenlerinin tam olarak belirlenmesi gerekmektedir. Model sonuçları ile gerçek veriler arasındaki uyumun artması için evsel organik katı atıkların, ADM1 ile uyumlu KOİ bileşenlerini mutlaka deneysel çalışmalarla belirlenmelidir. ADM1 modeli yapısal olarak katı atıkların anaerobik modellenmesi çalışmalarına uygundur fakat bu tür atıklara özgü parametre setlerinin deneysel çalışmalarla belirlenmesi gereklidir.

Modelleme çalışmalarında tesis bazlı modelleme kapsamında uygulanacak olan ASM1-ADM1 arayüzü ile önceden belirlenen bir arıtma tesisinin simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, önde denitrifikasyon yapan ve atık aktif çamur ile kaynağında ayrılmış evsel organik katı atığın birlikte anaerobik olarak çürütüldüğü bir evsel atıksu arıtma tesisi akım şeması belirlenmiştir. Çalışmanın bu safhasının amacı uygulanan ASM1-ADM1 arayüzünün sistematik bir incelemesini yapmak, eksik ve belirsiz noktalarını ortaya koymak ve birlikte artımın faydalarını modelleme yaklaşımı içerisinde değerlendirmektir.

Çalışma esnasında, ASM1 ve ADM1'in birleştirilmesinde kullanılan arayüzde bazı belirsizlikler saptanmıştır. ASM1 ve ADM1 modelinin bir arayüz yardımı ile birleştirilmesi çalışmalarında özellikle arayüzden çıkan durum değişkenlerinin gerçek tesisteki çamuru ne ölçüde temsil edici olduğu tespit edilmelidir. Anaerobik reaktörün başarılı bir şekilde modellenebilmesi için aerobik reaktörden çıkan çamur ile arayüzden çıkan çamur mutlaka benzer karakterde olmalıdır.

Bu çalışma kapsamında, Kayseri Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresine (KASKİ) ait Atıksu Arıtma Tesisinin anaerobik çamur çürütücüsünün Ekim-Aralık 2005 dönemindeki performansı ADM1 ile modellenmiştir. İncelenen tesiste birincil çamur anaerobik şartlarda çürütülmektedir. ADM1 simulasyon sonuçlarının deneysel olarak ölçülen verilerle uyumunun sağlanabilmesi için modelde kullanılan parametreler kalibre ediliştir. Kalibre edilen parametrelerinin uygunluğunun incelenmesi ve kalibre edilmiş ADM1 modelinin dinamik yüklemeler altındaki tepkilerinin tespit edilebilmesi için model doğrulama çalışmaları yürütülmüştür. ADM1 modelinin dinamik yüklemeler altında reaktörün incelenen parametreleri ile ilgili hesaplamaları tesiste ölçülen ve hesaplanan verilerle oldukça uyumlu bulunmuştur. Birçok parametre için model sonuçları ve gerçek veriler arasındaki mutlak rölatif hata %10'un altında kalmaktadır.

KA-EOKA ve atık aktif çamurun birlikte arıtımı ile ilgili yürütülen modelleme çalışmalarında birlikte arıtımın tesisin biyogaz potansiyelini oldukça arttırdığı saptanmıştır. Düşük KOİ yüküyle çalıştırılan anaerobik çürütücülerde birlikte arıtım metoduyla hem tesisin biyogaz potansiyeli arttırılabilir hem de katı atık gibi önemli bir atık büyük yatırımlara gerek kalmadan mevcut tesislerde bertaraf edilebilir. Bu kapsamda birlikte arıtımın modellenmesi çalışmaları birlikte arıtım yaklaşımının fizibilitesinin ortaya konması bakımından büyük önem teşkil etmektedir.

MODELING THE CODIGESTION OF ORGANIC FRACTION OF MUNICIPAL SOLID WASTE AND WASTEWATER TREATMENT PLANT SLUDGES

SUMMARY

The aims of this study are to determine the implementabiliy of ADM1 for the modeling of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW), and to implement Activated Sludge Model No.1 (ASM1) - Anaerobic digestion Model No.1 (ADM1) interface in a plant wide modeling manner on the codigestion of municipal solid waste and waste activated sludge.

ASM1 is the most common used model to represent the activated sludge systems. It can be regarded as the base model when biological phosohorus removal is not considered. Although the ADM1 is a new model, it is accepted as the generel model for modeling of anaerobic systems. Due to the fact that ADM1was developed for general use, it can be implemented successfully on different types of waste streams from waste sludge digestion to anaerobic treatment of industrial and municipal wastewater. Codigestion of OFMSW and waste sludge was considered in a plant-wide modelling concept. Thus, ASM1 and ADM1 is integrated with a state variable interface.

Simulation studies were performed on Aquasim 2.1b computer program that is used for solving ordinary differential equation sets.

In order to implement ADM1 successfully, the characterisation of influent waste must be determined. The COD fracions of influent waste stream has great impact on the model outputs. In this study, COD fractions of OFMSW was derived from literature. For this purpose the present literature about the anaerobic treatment of OFMSW was investigated and the most suitable data for implementing ADM1 was chosen.

Default parameter set advised by the ADM1 technical report for thermophilic sludge digestion was used for the modeling of thermophilic anaerobic treatment of OFMSW. Calibration studies were performed on the $COD_{effluent}$ and total biogas data taken from the literature and some default parameters were calibrated to provide more accurate results.

The ADM1 model was implemented to the thermophilic anaerobic digestion of mechanically seperated (MS-OFMSW) and source seperated (SS-OFMSW) municipal solid waste and simulation results showed good agreement with the literature. In order to increase the fidelity of the simulation results, COD fractions of the both waste types have to be determined with experimental studies. Simulation results showed that ADM1 can be used for anaerobic modeling of solid wastes but parameter sets for this kind of wastes should be determined with experimental studies.

ADM1-ASM1 interface was used to simulate a complete biological treatment system in plant wide modeling concept. For this purpose a flow diagram of a biological treatment system that has an activated sludge tank (predenitrification process) and a sludge digester was accepted. The aims of this part of the thessis are, systematicaly investigate ASM1-ADM interface, to find out its advantages and disadvantages and to determine benefits of co-digestion with modeling concept.

During the study, it was determined that the interface that is used to integrate ASM1 and ADM1 has some uncertinities. When integrating ASM1 and ADM1 with the help of an interface, special care must be shown that the state variables converted by the interface represent the sludge in real plant in good agreement. In order to successfully model the anaerobic digester the sludge stream coming from the interface and the sludge coming to the real digester must be simillar.

In the scope of this study the performance of Kayseri Wastewater Treatment Plant's anaerobic digester for the October – December 2005 period was modeled with ADM1. In the inversitgated plant primary sludge is digested in mesophilic conditions. The ADM1 model was calibrated in order to get a good fit of simulation results to the measured data. The model was furher validated with dynamic loadings to test the model behaviour and to determine the fidelity of calibrated parameters. Under dynamic loadings the calibrated ADM1 model's simulation results showed good agreement with the measured and calculated data of the investigated plant. For the most of the parameters the absolute relative error was under the critical level of %10 between the simulated and measured data.

The modeling studies on the codigestion of SS-OFMSW and waste activated sludge showed that codigestion highly increases the plants biogas potential. Applying codigestion concept on low organic loaded sludge digesters can increase the biogas potential of the plant and also solid waste can be treated without heavy investments. From this point of view, the modeling studies on co-digestion bears great importance for determining the feasibility of co-digestion.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Önemi

Son yıllarda, katı atık yönetimi çevre mühendisliği alanında en çok ilgi çeken konulardan biri haline gelmiştir. Birçok Avrupa ülkesi için düzenli depolama, alan sıkıntısı, kontrol edilemeyen gaz ve sızıntı suyu emisyonları nedeniyle bir atık yönetim metodu olmaktan çıkmıştır. Evsel organik katı atıkların (EOKA) anaerobik biyolojik arıtımı sayesinde atığın organik madde içeriği azaltılabilir, nütrientler geri kazanılabilir, elde edilen son ürün toprak şartlandırıcı olarak ve ayrıca üretilen biyogaz da bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir **(Hartmann ve Ahring, 2005)**.

Bilindiği üzere Avrupa Birliği Katı Atık Düzenli Depolama Yönergesi (99/31/EC) uyarınca AB üyesi ve aday ülkelerde, 1995 yılı ülke toplam organik katı atık miktarları baz alınarak, düzenli depolama tesislerinde bertaraf edilecek organik katı atık miktarlarının 2010, 2013 ve 2020 yıllarına kadar sırasıyla %25, %50 ve %65 oranında azaltılması öngörülmektedir. 2005 yılında AB ile üyelik müzakerelerine başlayan ülkemiz için de, halen tamama yakını düzenli depolama tesislerine gönderilen evsel katı atıklar içerisindeki organik atıkların ayrılarak kompost ve/veya biyometan üretimi, söz konusu kotaların sağlanması bakımından büyük önem taşımaktadır.

Kyoto Protokolü'nde ülkeler sera gazı emisyonlarının azaltılması ve organik atıklardan yenilenebilir enerji (biyometan) üretiminin desteklenmesi yönünde karar almışlardır. Kyoto Protokolü'nde ülkelerin 2010 yılına kadar toplam enerji üretimlerinin %10'unun yenilenebilir enerji kaynaklarından (rüzgar, biyometan, etanol, H_2) sağlamaları öngörülmüştür. Zirveden sonra Avrupa'daki birçok ülke organik atıklardan biyometan üretimini teşvik amacıyla, biyogazdan elde edilen elektriğin KWsa bedelini 0.10 Avro üzerinden satın almakta olup bu takriben %50'nin üzerinde bir sübvansiyona karşı gelmektedir. Bu çerçevede AB genelinde 2010 yılına kadar birlik ülkelerinin toplam enerji üretimlerinin %12.5'inin yenilenebilir enerji kaynaklarından temini hedeflenmiştir.

Ülkemiz gibi, enerji bakımından dışa bağımlı olan ve evsel katı atık içerisindeki organik madde yüzdesi yüksek olan bir ülkede, katı atıkların biyometanizasyonu ve birlikte artımı hem Avrupa Birliği kotalarının sağlanması, hem de enerji üretilmesi bakımından en uygun yöntem olarak görülmektedir. Düşük KOİ yüküyle çalıştırılan anaerobik çürütücülerde birlikte arıtım metoduyla hem tesisisin biyogaz potansiyeli arttırılabilir, hem de katı atık gibi önemli bir atık büyük yatırımlara gerek kalmadan mevcut tesislerde bertaraf edilebilir. Bu kapsamda birlikte arıtımın modellenmesi çalışmaları birlikte arıtım yaklaşımının fizibilitesinin ortaya konması bakımından büyük önem teşkil etmektedir.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın temel amaçları, evsel organik katı atıkların modellenmesinde kullanılacak olan ADM1 modelinin bu tarz atıkların modellenmesine uygunluğunun tespit edilmesi ve tesis bazlı modelleme yaklaşımıyla Aktif Çamur Modeli No.1 (ASM1) **(Henze ve diğ., 1987)** – Anaerobik Bozunma Modeli No.1 (ADM1) **(Batstone ve diğ., 2002)** arayüzünün **(Copp ve diğ., 2003)** evsel organik katı atık (EOKA) ve atık aktif çamurun birlikte artımı kapsamında uygulanmasıdır.

Evsel organik katı atık (EOKA) ve evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının birlikte anaerobik arıtımının modellenmesi amacıyla kullanılmak üzere, literatürde bulunan ASM1 ve ADM1 modelleri seçilmiştir. ASM1, aktif çamur sitemlerini temsil etmek için kullanılan en yaygın modeldir. Biyolojik fosfor gideriminin düşünülmediği durumlarda temel model olarak kabul edilebilir. ADM1 ise henüz yeni bir model olmasına rağmen, anaerobik sistemlerin modellenmesinde genel model olarak kabul görmektedir. ADM1 genel kullanıma hitab etmesi nedeniyle; atık çamur arıtımından, endüstriyel ve evsel atıksuların anaerobik arıtımına kadar çok farklı atık türlerinde başarıyla uygulanabilmektedir. EOKA'nın atıksu arıtma tesisi çamurlarıyla birlikte anaerobik arıtımının modellenmesi çalışmaları tesis bazlı modelleme yaklaşımı içerisinde ele alnmıştır. Bu bağlamda, ASM1-ADM1 arayüzü **(Copp ve diğ.,2003)** uygulanarak iki modelin entegrasyonu sağlanmıştır.

EOKA ve evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının birlikte anaerobik arıtmının modellenmesi çalışması, 5 aşama halinde yürütülmüştür.

1) Evsel organik katı atıkların anaerobik modellenmesi çalışmaları: Bu çalışmanın temel amacı, evsel organik katı atıkların modellenmesinde kullanılacak olan ADM1 modelinin bu tür atıkların modellenmesine uygunluğunun tespit edilmesidir

2) Tesis bazlı modelleme kapsamında ASM1-ADM1 arayüzünün uygulanması çalışmaları: Çalışmanın bu safhasının amacı, uygulanan ASM1-ADM1 arayüzünün sistematik bir incelemesini yapmak, eksik ve belirsiz noktalarını ortaya koymaktır.

3) Tesis bazlı modelleme kapsamında ASM1-ADM1 arayüzü ile atık aktif çamur ve EOKA'nın birlikte arıtımının modellenmesi çalışmaları: Bu aşamadaki temel amaç, atık aktif çamur ve EOKA'nın birlikte arıtımının getireceği faydaları modelleme yaklaşımı ile ortaya koymaktır.

4) Evsel atıksu arıtma tesislerinde oluşan birincil çamurun anaerobik çürütülmesinin modellenmesi: Bu çalışma kapsamında Kayseri Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresine (KASKİ) ait Atıksu Arıtma Tesisinin anaerobik çamur çürütücüsünün Ekim-Aralık 2005 dönemindeki performansı ADM1 ile modellenmiştir. Model kalibrasyon ve doğrulama çalışmaları yürütülmüştür.

5) Birincil Çamur ve EOKA'nın Birlikte Anaerobik Arıtımının Modellenmesi: Bu amaçla, Kayseri Atıksu Arıtma Tesisinin anaerobik reaktörünün ortalama işletme verileri ile kalibre edilmiş ADM1 modelinin üzerine KA-EOKA yüklenerek çeşitli senaryolar denenmiştir. Bu sayede mevcut anaerobik çürütücüde birincil çamur ve KA-EOKA birlikte arıtılmasının etkileri araştırılmıştır.

Simulasyon çalışmaları Aquasim 2.1b **(Reichert ve diğ., 1998)** bilgisayar programı üzerinde yürütülmüştür. Bu program, kullanıcının belirlediği diferansiyel denklem takımlarını, yine kullanıcının belirlediği zaman aralıkları için çözmekte, ayrıca diferansiyel denklem takımlarını oluşturan durum değişkenlerin belirlenen zaman aralıkları içerisindeki değişimlerinin grafiksel gösterimini yapabilmektedir.

2. ANAEROBİK (HAVASIZ) ARITMA TEKNOLOJİSİNİN TEMELLERİ

2.1 Anaerobik (Havasız) Arıtmanın Kademeleri

Havasız (anaerobik) arıtma, organik maddelerin oksijensiz ortamda mikrobiyolojik süreçlerle parçalanarak, CH_4, CO_2, NH_3 ve H_2S gibi son ürünlere dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır. Anaerobik arıtma, yüksek molekül ağırlıklı katı ve çözünmüş organik maddelerin hidrolizi, organik asit oluşumu, asetik asit oluşumu ve metan üretimi olmak üzere başlıca 4 kademeden oluşmaktadır.

2.1.1 Hidroliz

Anaerobik arıtmada prosesindeki ilk adım kompleks organik maddelerin (partiküler ve çözünmüş polimerler) enzimatik bir reaksiyonla daha basit yapıdaki çözünmüş bileşiklere dönüşümüdür. Hidroliz reaksiyonu hücre dışı enzimlerle gerçekleştirilir. Evsel ve endüstriyel organik katı atıklar, arıtma tesisi çamurları, evsel ve endüstriyel atık sular hidroliz prosesine girebilir. Atık aktif çamurun anaerobik arıtımında mikroorganizma hücreleri substrat konumundadır ve liziz (lysis) prosesiyle hücre zarları parçalanarak ortama organik madde salarlar.

Literatürde hidroliz prosesinin hızını tanımlayan 3 kinetik ifade bulunmaktadır. 1. dereceden kinetikte hidroliz prosesi ortamdaki mikroorganizma konsantrasyonundan etkilenmez **(Eastman ve Ferguson, 1981)**.

$$r_{XS} = - K * X_S \qquad \textbf{(2.1)}$$

Hidroliz, yüzey bazlı kinetik de bakterilerin partiküler substrata tutunması ve kolonizasyonu ile açıklanır **(Vavilin ve diğ., 1996)**.

$$r_{XS} = -K \frac{X_S}{K_{XS} + X_S} \frac{X_B}{K_{XB} + X_B} \qquad \textbf{(2.2)}$$

Denklem 2.2'ye göre substrat konsantrasyonu biyokütle konsantrasyonundan daha yüksekse, reaksiyon kinetiği X_B'ye göre 1. dereceden olmaktadır. Biyokütle

konsantrasyonu substrattan fazlaysa, ifade X_S'e göre 1. derece olur. Denklem (2.3)'de ise, Contosis kinetiği görülmektedir.

$$r_{XS} = -K \frac{X_S / X_B}{K_X + X_S / X_B} X_B \qquad \textbf{(2.3)}$$

Yukarıdaki reaksiyonlarda;

X_S: Substrat konsantrasyonu

X_B: Biyokütle konsantrasyonu

K: Maksimum spesifik hidroliz katsayısı

K_{XS}, K_{XB}, K_X: Yarı doygunluk sabitleri

Hidroliz, hücre dışı enzimlerce gerçekleştirilen oldukça yavaş bir süreçtir. Reaksiyon hızını etkileyen en önemli faktörler;

- Sıcaklık
- pH
- Hidroliz ara ürünlerinin ortamda birikmesi
- Organik maddenin partikül boyut dağılımı

Yağlar suda çözünmeyen; ancak organik çözücülerde çözünebilen heterojen yapıdaki organik bileşiklerdir. Havasız şartlarda, lipaz olarak adlandırılan enzim lipidleri parçalayıp uzun zincirli yağ asitleri, galaktoz ve gliserol oluşturmaktadır. Yağlar çok yavaş hidrolize olduğundan dolayı önemli miktarda yağ ve diğer yavaş hidroliz olan maddeleri ihtiva eden atıkların havasız arıtımında hidroliz hız sınırlayıcı kademe olabilmektedir **(Speece, 1996)**.

Karbonhidratlar, genellikle havasız ortamda protein ve lipidlere göre nisbeten kolay ayrıştırılabilmektedir. Karbonhidratlar hidroliz yolu ile glikoz gibi monosakkaritlere parçalanırlar.

Proteinler, 20 kadar doğal aminoasitin polimeridir. Proteinler, proteaz olarak adlandırılan hücre dışı enzimlerle hidrolize uğramaktadır. Genellikle anaerobik şartlarda protein hidrolizi, karbonhidrat hidrolizinden daha yavaş gerçekleşmektedir. Tablo 2.1'de karbonhidrat, protein ve lipidlerin hidroliz katsayıları birinci derece kinetik için verilmektedir **(Mata-Alvarez, 2003)**.

Tablo 2.1: Birinci derece hidroliz katsayıları

	Karbonhidrat	Protein	Lipid
K_h (1/gün)	0,5 - 2	0,1 - 0,7	0,25 - 0,8

2.1.2 Asit Üretimi

Fermantasyon bakterileri basit şeker (monosakkaritler) ve amino asitleri, uçucu yağ asitleri (valerat, propiyonat, bütirat ve asetat), H_2 ve CO_2'ye dönüştürür. Basit şekerler ve amino asitler bu reaksiyonlarda hem elektron alıcısı hem de elektron vericisi olarak kullanılırlar. Kararlı anaerobik süreçlerde yağ asitlerinin konsantrasyonu oldukça düşük seviyelerde bulunmaktadır (100-300 mgHac/l). Asit üretim hızı metan üretim hızına göre daha büyük olduğu için, çözünmüş organik madde konsantrasyonundaki ani artış, asit üretiminin artması sonucu sistemde asit birikimine yol açmaktadır. Böyle bir durum bir sonraki adım olan metan üretimi safhasında inhibisyona sebep olabilmektedir. Asit üretimine paralel olarak, proteinlerin ve amino asitlerin uçucu yağ asitlerine dönüşümü sırasında ortama amonyak salınır.

2.1.3 Asetat Üretimi / Hidrojenotrofik Metanojenesis

Uzun zincirli yağ asitleri (LCFA) ve uçucu yağ asitleri asetik asit üreten (asetojen) bakteriler tarafından asetat, CO_2 ve H_2'ye dönüştürülür. Uçucu yağ asitleri ve uzun zincirli yağ asitleri bu reaksiyonlarda elektron verici olarak görev yaparlar. Bu reksiyonların elektron alıcısı hidrojendir. Reaksiyonların termodinamik olarak ürünler yönünde ilerleyebilmesi için ortamdaki hidrojen konsantrasyonunun düşük olması gerekmektedir. Hidrojen kullanarak metan üreten bakteriler ise H_2'yi elektron verici, CO_2'yi de elektron alıcı olarak kullanarak ortamdaki hidrojen konsantrasyonunu kontrol ederler. Bu nedenle asetat üretimi ve hidrojen kullanarak metan üretimi prosesleri birbirleriyle yakın ilişki içerisindedir. Termodinamik sebeplerden dolayı asetik asit bakterileri sadece H_2 kullanan mikroorganizmalar ile birlikte yaşarlar. Asetik asit bakterileri aynı zamanda H_2 üreten asetojenik bakteriler olarak da bilinmektedir.

2.1.4 Metan Üretimi

Metan üretimi yavaş bir süreçtir ve havasız arıtmada genellikle hız sınırlayıcı kademe olmaktadır. Ancak metan üretim safhasının her zaman hız sınırlayıcı olması

söz konusu değildir, bazı durumlarda hidroliz safhası daha kritik olabilmektedir. Metan, asetik asitin parçalanması ve/veya H_2 ile CO_2'nin sentezi sonucu üretilmektedir. Havasız reaktörlerde üretilen metanın takriben % 30'u H_2 ve CO_2'den, % 70'i ise asetik asitin parçalanmasından oluşmaktadır. H_2 ve CO_2'den metan üreten bakteriler, asetik asit kullanan bakterilere oranla çok daha hızlı bir şekilde çoğalmaktadır **(Öztürk, 1999)**.

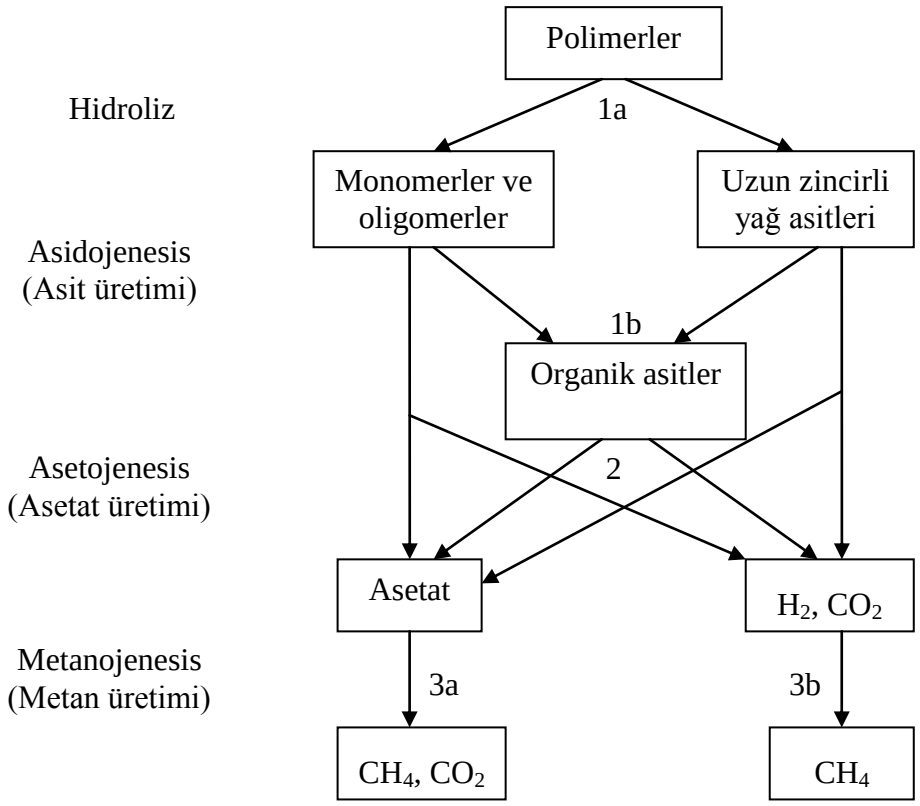
2.1.5 Hız Belirleyen Kademe Yaklaşımı

Havasız arıtma sistemlerinde bir dizi simbiyotik proses bulunması ve kademelerin her birinin farklı hızlarda yürümesi nedeniyle en yavaş kademe hız belirleyici olmaktadır. Uzun ve kısa zincirli yağ asitlerinin metana dönüşümü en yavaş hız kademesi olarak kabul edilebilirken **(O'Rouke, 1968)**, hidroliz kademesi de hız belirleyen kademe olarak kabul edilebilmektedir **(Pavlostathis ve Gossett, 1988)**. Hangi kademenin hız belirleyen kademe olduğu substratın yapısına, proses konfigürasyonuna, sıcaklığa ve yükleme hızına bağlı olarak belirlenmektedir **(Speece, 1983)**.

2.2 Mikrobiyoloji

2.2.1 Anaerobik Mikroorganizmalar Arasındaki İlişkiler

Anaerobik arıtma alanındaki mevcut bilgiler, 3 grup bakterinin kollektif çalışması gerektiğini ortaya koymaktadır (Şekil 2.1, Tablo 2.2). Asetat kullanan metan bakterileri fermentasyon bakterileri ile ortak çalışarak asit konsantrasyonu ve pH'ı kontrol etmektedir. Asetat kullanan metan bakterilerinin çoğalma hızları nisbeten yavaş (35 C^0'de minimum çoğalma zamanları 2/3 gün), buna karşılık fermentasyon bakterilerininki ise oldukça hızlıdır (35 C^0'de 2-3 saat). Dolayısı ile organik yükün artması durumunda asit üretimi istenen şekilde gerçekleşebildiği halde, metan üretimi aynı hızla gerçekleşmemekte ve reaktörde aşırı uçucu asit birikimi ile karşılaşılmaktadır.



1: Fermentasyon Bakterileri **3a:** Asetat kullanan metan bakterileri

2: Asetat Bakterileri **3b:** Hidrojen kullanan metan bakterileri

Şekil 2.1: Polimerik maddelerin anaerobik parçalanmasının reaksiyon şeması

Tablo 2.2: Anaerobik arıtmada rol alan mikroorganizmaların kinetik özellikleri **(Mata-Alvarez, 2003)**

	Fermantasyon Bakterileri	Asetojenler		Metanojenler	
		LCFA	VFA	Asetiklastik	Hidrojenotrofik
μ_{maks} (1/gün)	3 - 9	0,1 -0,5	0,3 - 1,3	0,1 - 0,4	1 - 4
K_{max} (gKOİ/gKOİ.gün)	24 - 120	2 -20	5 - 20	2 - 7	25 - 35
K_S (mg/l)	300 - 1400	100 - 4000	100 -4000	50 - 600	0,01 - 0,1
Y (gVSS/gKOİ)	0,1 - 0,06	0,04 - 0,1	0,02 - 0,07	0,02 - 0,05	0,04 - 0,1
K_d (1/gün)	0,02 -0,3	0,01	0,01 - 0,04	0,02 - 0,04	0,01 - 0,04

Havasız reaktörlerde arıtma sürecinin durumu biyogazdaki H_2 konsantrasyonunun izlenmesi suretiyle hassas bir şekilde açıklanabilmektedir. Gaz fazındaki H_2 konsantrasyonunun artması halinde hidrojen kullanan bakterilerce CO_2 ve H_2'den CH_4 üretimi azalmaktadır. Bu en basit şekilde glikozun şok yükler halinde beslenmesi sonucu havasız reaktörlerde oluşan aşağıdaki reaksiyon ile ifade edilmektedir:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O \xrightarrow{\text{Fermentasyon bakterileri}} 5CH_3COOH + 4H_2\uparrow$$

Sisteme glikoz ani olarak verildiğinde, fermentasyon (asit) bakterileri bu şok yüke kısa sürede uyum göstererek yukarıdaki reaksiyona göre asetik asit üretmektedirler. Bu durum pH'ı düşürmekte ve metan bakterilerinin rol oynadığı reaksiyonların hızını yavaşlatarak ortamda H_2 birikmesine yol açmaktadır **(Öztürk, 1999)**. Reaktörde H_2 konsantrasyonunun artması;

1- Toplam asit üretim hızının düşmesine yol açmaktadır. Bu halde sistemin kararlı hale dönebilmesi için ilave zamana ihtiyaç duyulmaktadır.

2- Bütirik ve propiyonik asit konsantrasyonlarının artmasına sebep olmaktadır. Bu da asetik asit üretimini ve asetat kullanan metan bakterilerinin CH_4 üretmelerini engellemektedir.

3- Hidrojen konsantrasyonunun daha da artması propiyonik asit üretimini hızlandırmakta ve bunun sonucunda reaktörde pH daha da düşmektedir.

Kompleks organik maddelerin metana dönüştürülmesi, söz konusu 3 bakteri grubunun ortak çalışmasını gerekli kılmakla birlikte hidrojen üreten ve hidrojen kullanan bakterilerin de özel önemleri vardır. Hidrojen üreten ve hidrojen kullanan bakteriler için hidrojenin kısmi basıncı ile serbest enerji seviyesi arasında bir ilişki bulunmaktadır**.** Buna göre reaksiyonların verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için H_2 kısmi basıncının yaklaşık olarak 10^{-4}-10^{-6} atm aralığında olması gerekmektedir. Bu düşük basınç ortamında hidrojen kullanan metan bakterileri için gerekli enerji, kısmi basıncın 1 atm olması haline göre önemli ölçüde azaltılmış olmakta ve sonuç olarak reaksiyonun gerçekleşmesi kolaylaşmaktadır. Diğer bir deyişle birim hacim H_2'yi kullanmak için gerekli bakteri miktarı daha da azalmaktadır.

2.2.2 Optimum Çevre Şartları

Anaerobik reaktörlerde kararlı ve yüksek bir performans elde edilebilmesi için anaerobik mikroorganizmaların yaşayabileceği ve çoğalabileceği un uygun (optimum) çevre şartlarının sağlanaması gereklidir. Bu koşullar özetle Tablo 2.3'de görülmektedir.

Tablo 2.3: Anaerobik mikroorganizmalar için optimum çevre şartları

Parametre	Optimum Şartlar
Arıtılan atığın bileşimi	Karbon, temel (N, P) ve iz elementler (Cu, Mo, Fe gibi) dengeli olmalı, O_2, NO_3, H_2O_2, SO_4 gibi oksitleyici maddeler, toksik maddeler ve inhibitör elementler içermemelidir.
KOİ/N/P	300/5/1
pH	6,5-8,2
Sıcaklık	25-40 (35-37)* C^0, mezofilik ve 50-65 (55) C^0, termofilik
Alkalinite	1000-4000 (2000) mg $CaCO_3$/l
TUA (toplam uçucu asit)	<1000-1500 mg/l asetik asit
TUA/Alkalinite	<0,1

* Parantez içindeki sayılar optimum değerleri göstermektedir.

2.2.3 Sıcaklığın Etkisi

Anaerobik arıtma genellikle üç sıcaklık aralığında yürütülebilir: Sakrofilik (10-20 ^{0}C), mezofilik (20-40 ^{0}C) ve termofilik (40-60 ^{0}C). Mezofilik şartlar için optimum sıcaklık 35 ^{0}C, termofilik şartlar için ise 55 ^{0}C'dir. Katı atıkların arıtımı genelde mezofilik ve termofilik şartlarda gerçekleştirilir. Termofilik şartlarda reaksiyonlar daha hızlı ve verimli olmasına rağmen prosesin birçok adımında dengesizlikler ortaya çıkabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda asit üretim safhasında, metan üretim safhasında tüketilenden fazla miktarda asit üretilebilir. Bu durum organik asit birikmesine bağlı olarak reaktör pH'sını düşürebilir ve metanojenler inhibe olabilir. Bu durum özellikle biyolojik ayrışabilirliği yüksek ve kolay (hızlı) hidroliz olabilen atıkların arıtımında görülebilir. Optimum sıcaklık substrat tipine ve anaerobik reaktör tipine bağlıdır.

Anaerobik mikroorganizmalar için sıcaklığın en çok etkilediği parametreler maksimum spesifik çoğalma hızı (μ_{max}) ve ölüm sabitidir (b). Hidroliz katsayıları da sıcaklıkla değişir.

3. EVSEL ORGANİK KATI ATIKLARIN ANAEROBİK ARITIMI

3.1 Evsel Organik Katı Atık Karakterizasyonu

Evsel katı atıkların arıtımında, atıkların toplanma yöntemi ilk arıtma kademesini teşkil eder. Yerel halkın evsel katı atık bileşenlerini kaynağında ayırma eğilimi evsel atık karakterini belirleyen en önemli faktördür. Kaynağında ayırma evsel organik katı atık kalitesi açısından çok büyük öneme sahiptir. Evsel organik katı atık 3 şekilde elde edilebilir: Ayrılmamış atıktan, ayrı (kaynağından) toplanan atıktan yada kaynağında ayrılmış atıktan. Bu 3 ayrı katı atık türünden elde edilebilecek evsel organik katı atıkların (EOKA) farklı biyogaz potansiyelleri ve biyolojik arıtılabilirlikleri olacaktır.

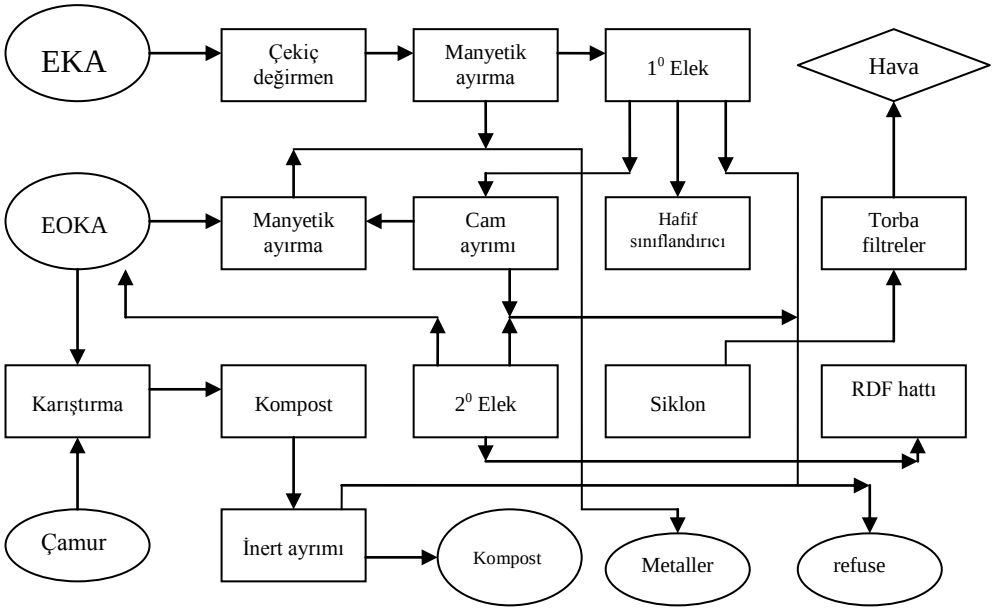
3.1.1 Mekanik Ayırma ile Elde Edillen Evsel Organik Katı Atık (MA-EOKA)

Kaynağında ayrılmamış katı atık toplanarak özel olarak dizayn edilmiş mekanik ayırma tesislerinde işlenerek MA-EOKA elde edilebilir. Katı atığın mekanik olarak ayırımını gerçekleştiren ayırma tesisleri 3 ana gruba ayrılabilir (Tablo 3.1).

Tablo 3.1: Katı atığın bileşenlerine ayrımını gerçekleştiren mekanik ayırma tesislerinin özellikleri **(Mata-Alvarez, 2003)**

Tesis Tipi	Özellikler
Basit	Parçalıyıcı, elek (50-100 mm delik boyutlu) ve mekanik ayırma ünitelerinden oluşur. Bu tesislerde 3 ürün elde edilebilir. Elek üstü (kağıt, plastik ve bir miktar organik madde) yakmaya gönderilir. Metaller geri dönüşüme gönderilir. Elek altı ise orgabik madde olarak biyolojik arıtmaya gönderilir.
Orta derece kompleks	Daha karmaşık bir proses sırası vardır. En az bir boyut ufaltma adımı, metal ayrımı ve birden fazla eleme işlemi yapılır. Bu tesislerden daha saf organik madde elde edilebilir.
Kompleks	Boyut ufaltma, metal ayrımı, eleme, parçalama, briket üretimi proseslerini içerir. Ürünler çok daha saftır ve elde edilen EOKA biyolojik arıtma için daha uygundur.

Tesise gelen atığın kalitesi ve tesiste uygulanan mekanik ayırma prosesleri elde edilen MA-EOKA özelliklerini oldukça etkilemektedir.



Şekil 3.1: Kompost prosesine uygun sübstrat hazırlayan karmaşık bir ayırma tesisinin akım şeması **(Cecchi ve diğ., 1991)**

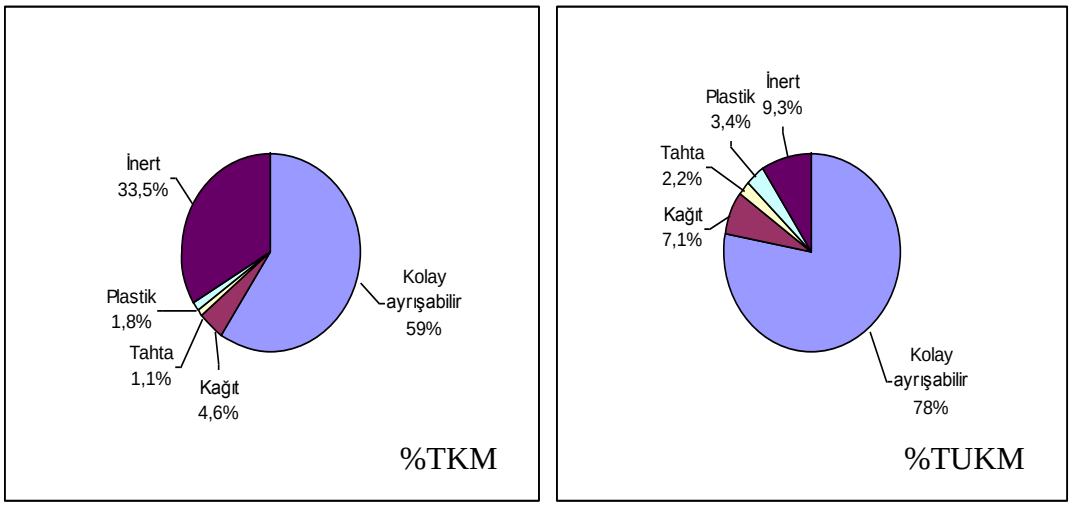
Tablo 3.2: Kompleks ön arıtma tesislerinde ayrılan MA-EOKA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Ortalama	Maksimum	Minimum	Numune adedi	Standart sapma
TKM (g/kg)	763	952	513,1	210	81,3
TUKM (%TKM)	43,9	57,4	29,1	210	5,4
TKOİ (%TKM)	59,6	90,4	23,3	41	17,4
TOK (%TKM)	19,3	34,4	7,5	187	5,3
IC (%TKM)	1,3	2,7	0,3	187	0,5
TKN (%TKM)	2,2	3,4	1,2	59	0,5
P (%TKM)	0,11	0,22	0,05	59	0,03

Tablo 3.2'de kompleks akım şemasına sahip bir mekanik ayırma tesisinde (Şekil 3.1) elde edilebilecek atığın fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir. MA-EOKA'nın katı madde içeriği oldukça yüksektir. Bunun nedeni atıkta bulunan inert bileşenlerin ayırma işlemleriyle tamamen giderilememesidir. Toplam uçucu katı madde içeriğine bakıldığında ise, ortalama değerin %50'nin altında olduğu görülmektedir. Tablo 3.3 ve Şekil 3.2'de atık içerisindeki bileşenlerin toplam katı madde (TKM) ve toplam uçucu katı madde (TUKM) oranları görülebilir **(Cecchi ve diğ., 1991)**.

Tablo 3.3: Kompleks ayırma tesislerinde elde edilebilecek MA-EOKA'nın içerisindeki bileşenlerin TKM ve TUKM bazında yüzdeleri

	%TKM	%TUKM
Kolay ayrışabilir	59	78
Kağıt	4,6	7,1
Tahta	1,1	2,2
Plastik	1,8	3,4
İnert	33,5	9,3
Toplam	100	100



Şekil 3.2: Kompleks ayırma tesislerinde elde edilebilecek MA-EOKA'nın TKM ve TUKM oranları

Kolay ayrışabilen madde, kağıt, tahta, plastik ve inert maddeler olmak üzere 5 ana bileşen göz önüne alınıştır (Tablo 3.3). Görüldüğü gibi inert madde içeriği oldukça yüksektir ve atığın sadece %40'ı anaerobik proseslerde sübstrat olarak kullanılabilir. Bunun da ötesinde, inert maddeler çürütülmüş çamurda da bozunmadan kalabileceğinden, çamurun tarımsal amaçlı kullanımını da sınırlandırmaktadır.

3.1.2 Ayrık Toplanan ve Kaynağında ayrılan Katı Atıklardan Elde Edilen Evsel Organik Katı Atık (AT-EOKA, KA-EOKA)

Ayrı toplama yöntemiyle elde edilebilecek EOKA iki kategoriye ayrılabilir: Kantin, market, restoran gibi yerlerden ayrı olarak toplanan organik kısım (AT-EOKA) ve evlerde kaynağında ayırma ile toplanan organik kısım (KA-EOKA).

EOKA türlerinin özellikleri ile ilgili literatürdeki bilgiler Tablo 3.4'de özetlenmiştir. Görüldüğü üzere toplam katı madde içeriği %15-25 arası değişmektedir. Toplam uçucu katı madde içeriği ise toplam katı maddenin %70-90'ı kadar olabilmektedir. Azot içeriği %2,5-3,5 TKM, fosfor içeriği ise %0,5-1 TKM arasında değişmektedir.

Tablo 3.4: EOKA türlerinin özellikleri

TKM (%)	TUKM (%TS)	N (%TKM)	P (%TKM)	Referans
31	70	-	-	**De Baere, 2000**
29	63	2,2 - 3,4	0,4 - 0,6	**Kubler ve diğ., 1999**
17 - 25	70 - 90	-	-	**CITEC, 2000 (*)**
7 - 15	80 - 90	1,5 – 3	1 - 3	**CITEC, 2000 (**)**

*KA-EOKA, **AT-EOKA

Mutfak atıklarından oluşan atıklarda katı madde oranı %25, uçucu katı madde oranı ise %80 TKM olabilmektedir. Tablo 3.5'de kantinlerden ayrı olarak toplanan EOKA'nın özellikleri görülmektedir. Bu tür sübstratların içerisinde ekmek gibi yiyecek atıkları fazla miktarda bulunabildiğinden kuru madde içeriği yüksektir.

Tablo 3.5: Kantinlerden toplanan AT-EOKA karakterizasyonu **(Cecchi ve diğ., 1997)**

Parametre	Aralık	Tipik Değer
TKM (%)	21,4 - 27,4	25,6
TUKM (%TKM)	91,3 - 99,7	96.5
TKOİ (gO_2/gTS)	1,2 -1,3	1,2
N (%TKM)	2,6 - 3,7	3,2
P (%TKM)	0,13 - 0,28	0,2

Sebze meyve marketlerinden toplanan organik atık da ise, su içeriği daha fazladır. Bu nedenle, kuru madde içeriği %10'dan daha küçük olmaktadır. Bu tür atıkların özellikleri ile ilgili literatürde bulunan bilgiler Tablo 3.6'da özetlenmektedir.

Tablo 3.6: Sebze ve meyve marketlerinden ayrık toplanmış AT-EOKA'nın ortalama özellikleri **(Pavan ve diğ., 2000)**

Parametre	Ortalama	Maks.	Min.	Numune Ad.	Standart Sapma
TKM (g/kg)	81,8	132,7	54,4	96	15,7
TUKM (%TKM)	81,9	92	78,2	96	11,3
TKOİ (gO_2/gTS)	1	1,5	0,7	32	18,1
N (%TKM)	2,1	3,3	1,4	23	0,5
P (%TKM)	2,8	3,3	1,3	23	0,5

Farklı yerlerden ayrı olarak toplanan EOKA'nın kuru madde oranı içerisindeki mutfak, sebze-meyve ve bahçe atıklarının miktarına göre değişiklik gösterebilir. Tablo 3.7'de bu tür atıkların karakterizasyonuna ait literatürdeki bilgiler verilmektedir.

Tablo 3.7: Farklı çalışmalarda KA-EOKA için elde edilmiş karakterizasyon değerleri

Parametre	**Cecchi ve diğ., 1989**	**Sans ve diğ., 1995**
TKM (g/kg)	200	163,9
TUKM (%TKM)	88	90
TKOİ (gO_2/gTS)	1,1	1,1
N (%TKM)	3,2	2,1
P (%TKM)	0,4	2,6

Mevsimsel değişimler de EOKA karakterini etkileyen önemli bir etkendir. Tablo 3.8'de bir yıllık gözlemler sonucu elde edilen bilgiler özetlenmektedir **(Zorhi, 1997)**. Toplanan atık besi tanklarında 1-2 saat bekletme süresiyle fermente edilerek elde edilen toplam uçucu asit (TUA) konsantrasyonu ölçülmüştür. Bu sayede mevsimsel değişimlerin atığın biyolojik olarak ayrışabilirliğine etkisi ortaya konmaya çalışılmıştır. Tablo 3.8'den de görülebileceği gibi, mevsimsel değişimler AT-EOKA karakterizasyonunu fazla etkilememektedir.

Tablo 3.8: AT-EOKA'nın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin 1 yıl boyunca izlenmesi ile elde edilen veriler **(Zorhi, 1997)**

Parametre	Ocak - Şubat	Şubat - Mayıs	Mayıs - Haziran	Haziran - Temmuz	Temmuz - Ağustos	Ağustos - Eylül	Eylül - Ekim	Ekim - Kasım	Kasım - Aralık
T (^{0}C)	12,6	7,5	21,4	22,2	24,5	23,1	15,1	8,8	7,1
pH	4,7	4,9	5	4,7	4	4,32	4,3	4,3	5
TKM (g/kg)	95,4	93,6	96,3	94,7	88,6	105,8	103,4	102,6	97,3
TUKM (%TKM)	91,5	94,5	89,2	88,9	90	92,2	90,6	90,9	91,2
TKOİ (gO_2/gTKM)	99,2	101,3	100,4	88,7	95,5	108,6	106,7	108,5	101,7
$KOİ_{çöz}$ (gO_2/TKM)	39,3	53,3	45,1	44,4	42,7	49,7	51,7	51,2	60,1
TUA (mgKOİ/l)	4092	4256	3948	3410	4062	7563	3023	3931	4563
N (g/kg)	-	-	-	-	23,2	23,4	23,1	23,2	21,5
P (g/kg)	-	-	-	-	3,9	3,7	3,7	3,8	3,5

Farklı EOKA türlerinin teorik metan potansiyelleri literatürdeki bilgiler ışığında Tablo 3.9 ve Tablo 3.10'da özetlenmektedir. Üretilen biyogazın metan içeriği %55 kabul edilmiştir.

Tablo 3.9: Farklı EOKA türlerinden elde edilebilecek maksimum metan verimi

Atık Türü	B_0 (m^3 CH_4/kg TUKM)	Literatür
MA-EOKA	0,301	**Valorga, 1985**
MA-EOKA	0,321	**De Beare ve diğ., 1984**
MA-EOKA	0,397	**Pauss ve diğ., 1984**
MA-EOKA	0,381	**Roux ve diğ., 1978**
MA-EOKA	0,158	**Cecchi ve diğ., 1989**
AT-EOKA	0,445	**Mata-Alvarez ve diğ., 1989**
KA-EOKA	0,401	**Cecchi ve diğ., 1986**
KA-EOKA	0,489	**Mata-Alvarez ve diğ., 1992**

Tablo 3.10: Farklı EOKA türlerinden elde edilebilecek maksimum metan ve biyogaz verimi

Sübstrat	B_0 (m^3 CH_4/kg TUKM)	G_0 (m_3/kg TUKM)
MA-EOKA	0,16 - 0,37	0,29 - 0,66
AT-EOKA	0,45 - 0,49	0,81 - 0,89
KA-EOKA	0,37 - 0,40	0,67 - 0,72

B_0 : Maksimum metan potansiyeli, G_0 : Maksimum biyogaz potansiyeli (%55 CH_4)

3.1.3 Farklı Biyolojik Ayrışma Oranlarına Sahip EOKA Türlerinin Anaerobik Arıtımı ile İlgili Çalışmalar

Literatürde, farklı EOKA türlerinin anaerobik arıtılması ilgili birçok çalışma mevcuttur. Farklı oranlarda birleştirilmiş EOKA karışımlarının termofilik ve yarı kuru şartlarda tek kademeli anaerobik arıtımı incelenmiştir **(Pavan ve diğ., 2000)**. $3m^3$ ve $1m^3$'lük pilot ölçekli tam karışımlı reaktörlerde, Tablo 3.11'de karakterizasyonu görülen EOKA türleri anaerobik şartlarda arıtılmıştır.

Tablo 3.11: Çalışmalarda kullanılan evsel organik katı atık türlerinin özellikleri

Parametre	MA-EOKA (*)	KA-EOKA (**)
TKM (g/kg)	647,2	163,9
TUKM (%TKM)	46,5	90,6
TKOİ (kgO_2/kg)	0,5	1,1
N (%TKM)	1,4	2,1
P (%TKM)	1,9	2,1

* 45 numunenin ortalaması, ** 115 numunenin ortalaması

5 set halinde yapılan deneysel çalışmanın sonuçları Tablo 3.12'de özetlenmektedir. Deneysel çalışmada, her sette arıtılan atık içerisindeki KA-EOKA oranı arttırılmaktadır. Besi maddesi karakterizasyonu incelendiğinde, substratın UKM içeriğinin içerisindeki KA-EOKA oranı ile doğru orantılı olarak arttığı

görülmektedir. Reaktöre beslenen atık içerisindeki KA-EOKA oranı arttıkça spesifik biyogaz üretimi 0,32 $m^3/kgUKM_{beslenen}$ (Set 1)'den 0,78 $m^3/kgUKM_{beslenen}$ (Set 5)'e yükselmektedir (Tablo 3.12).

Tablo 3.12: Çalışma süresince yürütülen işletme şartları ve elde edilen sonuçlar **(Pavan ve diğ., 2000)**

Set	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**
KA-EOKA (%TS)	0	15	30	50	100
İşletme Şartları					
T (^{0}C)	56,2	55,5	55,9	55,7	55,1
Hidrolik Bek. Süresi (gün)	11,7	12,5	11,6	11,2	11,8
OYH (kgTUKM/m^3.gün)	9,7	7,5	12,1	12,6	6
Verim					
GÜH (m^3/m^3.gün)	3,1	3,1	5,9	6,2	4,9
SGÜ (m^3/kgTUKM.gün)	0,32	0,42	0,49	0,5	0,78
TUKM giderimi (%)	37,3	42,8	59,3	57,9	82,2
KOİ giderimi (%)	34,8	44,2	47,4	53,2	79,8
Atık Karakterizasyonu					
TKM (g/kg)	252,5	140,3	202,2	185,9	98,2
TUKM (%TKM)	45,6	65,3	69,3	75,8	81,9
Çözünmüş KM (%TKM)	7,4	17,5	26,5	37	41,7
TKOİ (gO_2/kg)	140	117,8	192,5	177,8	95,1
$KOİ_{çöz}$ (gO_2/kg)	21,6	16,8	43,9	51,3	33,4
TUA (gHAc/l)	13	15,5	7,8	8,9	7,6
pH	6,4	5,7	5,2	4,4	4,4
Reaktör Karakterizasyonu					
TKM (g/kg)	142,4	82,1	86,6	96,7	52,1
TUKM (%TKM)	54,2	53,7	54,3	55,2	55,4
Çözünmüş KM (%TKM)	5,5	14,6	14,2	17,2	24,6
TKOİ (gO_2/kg)	99,1	55,9	58,3	66,4	31,9
KOİçöz (gO_2/kg)	5,3	4,8	5,7	14,1	5
TUA (gHAc/l)	0,4	1,3	1,8	6,3	1,4
pH	7,6	7,6	7,8	7,8	7,9
Alk(4) ($gCaCO_3$/l)	10	7,9	10,8	15,8	10,7
NH4-N (mg/l)	806	826	1150	2750	1200

GÜH: Gaz üretim hızı, SGÜ: Spesifik gaz üretimi, OYH: Organik yükleme hızı

Sistemde görülen yüksek gaz üretim hızı ve spesifik gaz üretim hızlarına rağmen, Set 3'de sistemin maksimum organik yükleme kapasitesine ulaşılmaktadır. Set 3'de reaktör içerisindeki TUA konsantrasyonu 6,3 g HAc/l olup, bu konsantrasyonun büyük bir kısmı propiyonik asitten kaynaklanmaktadır (3,5 g Hac/l). Bu durum, sistemin aşırı yüklendiğinin bir göstergesidir (Tablo 3.12).

Set 4'de sadece KA-EOKA arıtılmasına rağmen, organik yükleme 6 kgUKM/m^3.gün'e düşürüldüğünden dolayı reaktör içerisindeki TUA konsantrasyonu 1,4 g HAc/l olmaktadır. Ayrıca Set 4 yaz mevsimine denk geldiğinden dolayı, substrat besleme tanklarındaki atık, sıcaklık ve uzun bekleme süresinin de etkisiyle

bir miktar hidroliz olmuş olabilir ve bu yüzden sistem 2 kademeli konfigürasyona yaklaşmış olabilir.

Bu çalışmalardan elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir:

- Orta derecede kolay ayrışabilir substratlar (TUKM/TKM $\leq$ 0,7) 12 günlük hidrolik bekleme süresi ve 12 $kgTUKM_{beslenen}/m^3$.gün'e kadar olan organik yüklemelerle termofilik ve yarı kuru olarak tek kademeli anaerobik sistemlerde arıtılırsa yüksek reaksiyon verimleri (SGÜ = 0,5 $m^3/kgTUKM_{beslenen}$, GÜH = 6 m^3/m^3.gün) elde edilebilir.
- Kolay ayrışabilir sübstratların (TUKM/TKM > 0,7) arıtımında, organik yükleme hızının 6 $kgTUKM_{beslenen}/m^3$.gün değerlerinin üzerine çıkılması tavsiye edilmez.
- KA-EOKA yalnız başına arıtılacaksa, 2 kademeli sistemlerin kullanılması daha yararlı olur. Bu sayede daha yüksek organik yüklemeler yapılabilir.

KA-EOKA ve MA-EOKA türlerinin mezofilik sıcaklıklarda anaerobik arıtımı incelendiğinde, KA-EOKA ile beslenen reaktörler daha yüksek organik yükleme hızlarında çalışmasına rağmen UKM giderimi ve spesifik gaz üretimi MA-EOKA ile beslenen reaktörlere göre 3 kat daha fazla olmaktadır (Tablo 3.13). Reaktöre beslenen atığın biyolojik olarak ayrışabilirliği, reaktörün UKM giderme verimine doğrudan etki etmektedir. Beslenen MA-EOKA içerisindeki UKM'nin %50'sinden fazlasının biyolojik olarak ayrışamayan maddelerden oluşması nedeniyle, reaktörün UKM gideme verimi de düşmektedir. Daha yüksek biyogaz verimleri elde ederek sistemin fizibilitesini arttırmak için inert kısımların mutlaka kaynağında ayrılması gerekmektedir. **(Cecchi ve diğ., 1986, 1989b; Mata-Alvarez ve diğ., 1990)**.

Tablo 3.13: Farklı EOKA türlerinin mezofilik anaerobik arıtımı ile elde edilen veriler

EOKA Türü	**MA-EOKA**	**KA-EOKA**
İşletme Şartları		
$\theta_{Hidrolik}$ (gün)	15,6	13,6
OYH (kgTUKM/m^3.gün)	6,8	4,2
Verim		
TUKM giderimi (%)	36,5	67,1
Çöz. UKM giderimi (%)	57,6	89,7
TUA giderimi (%)	91	81
SGÜ (m^3/kgTUKM.gün)*	0,225	0,637
SMÜ (m^3CH_4/kgTUKM)**	0,114	0,398
Atık Karakterizasyonu		
TKM (kg/m^3)	107	57,1
Çöz UKM (kg/m^3)	11,8	16,3
TUA (kg/m^3)	3,18	4,3
Reaktör Karakterizasyonu		
TKM (kg/m^3)	67,9	18,8
Çöz UKM (kg/m^3)	5	1,5
TUA (kg/m^3)	0,29	0,8
Gaz Karakterizasyonu		
CH_4 oranı (%)	50,6	62,5

3.2 Katı Atıkların Anaerobik Arıtımında Kullanılan Ön Arıtma Yöntemleri

Yüksek oranda partiküler KOİ içeren organik atıkların ve atık suların anaerobik arıtımı yaygın olarak kullanılan bir prosestir. Çözümüş KOİ içeriği yüksek atık suların anaeorbik arıtılmasında metanojenik safha hız sınırlayıcı aşama olarak kabul görmektedir. Fakat katı atık gibi partiküler substratların arıtılmasında, kompleks polimerlerin hidrolizi hız sınırlayıcı kademe olarak öne çıkmaktadır **(Eastman ve Ferguson, 1981)**. Katı atıkları arıtan anaerobik çürütücülerin proses performansı atığın partikül boyutu azaltılarak arttırılabilir. Mekanik disintegrasyon metodları, atığın yüzey alanını arttırarak anaerobik biyolojik arıtılabilirliği arttırmaktadır. Substratı bir ön-arıtma prosesine tabi tutarak biyolojik proses performansı arttırılabilir. Polimer zincirlerini kırarak atığı çözünmüş maddelere dönüştüren bu ön-arıtma aşamaları mekanik, biyolojik veya fizikokimyasal prosesler olabilir.

3.2.1 Mekanik ön-arıtma

Katı atıkları arıtan anaerobik çürütücülerin performansı reaktöre beslenen atığın partikül boyutuna bağlıdır. Değişik çaplarındaki (1,3 - 20 mm) domates atıklarıyla

yapılan bir çalışmada biyogaz verimi ve katı madde giderme veriminin atığın partikül büyüklüklüğüyle ters orantılı olduğu bulunmuştur **(Hills ve Nakano, 1984)**. Atığın partikül boyutu azaltılıp atık yüzey alanı arttırılarak, daha hızlı bir proses ve daha iyi proses verimi elde edilebilir.

Farklı sübstratların partikül boyutları küçültülerek elde edilebilecek biyolojik olarak ayrışabilirlik artışları araştırılmış ve Tablo 3.14'de verilmiştir (**Palmowski ve Muller, 2000)**. Özellikle biyolojik olarak ayrışabilirliği düşük; yaprak, tohum ve saman gibi sübstratların partikül boyutları küçültülerek daha yüksek biyogaz verimi elde edilebileceği görülmektedir.

Tablo 3.14: Farklı organik atık türlerine uygulanan mekanik arıtma yöntemlerinin etkileri **(Palmowski ve Muller, 1999)**

	Numune Boyutu	Ön arıtma yöntemi	Biyogaz artışı	Çürütme süresi azaltımı*
Patates, elma ve havuç karışımı	2-2-2 cm	Rendelenmiştir	-	%50
Et	2-2-2 cm	Mufak robotuyla kesme kuvvetleri uygulanmıştır	%2	%23
Ayçiçeği toğumu	5 mm	Mufak robotuyla kesme kuvvetleri uygulanmıştır	%19	%45
Mapple yaprakları	2-2 cm	Un değirmeniyle sürtünme kuvvetleri uygulanmıştır	%14,4	%59
Hay Stems	1-5 cm	Bilyalı değirmende çekilmiştir	%18	%52

* Teknik çürütme süresi = maksimum biyogaz potansiyelinin %80'ine ulaşmak için gerekli süre

Atığın partikül boyutunun mekanik olarak azaltılması prosesi, özellikle hayvan atıkları gibi biyolojik olarak zor ayrışabilen lifler içeren atıkların biyogaz potansiyelini arttırabilir.

Hayvan atıklarını arıtan 5 ayrı biyogaz tesisinde besleme tanklarındaki atıklar maserasyon prosesine tabi tutularak biyogaz potansiyelindeki artış incelenmiştir **(Hartmann ve diğ., 1999)**. Maseratörler besleme tankı ve çürütücü arasına konmuş 3 veya 4 bıçaklı jiletlerdir (300-900 devir/dakika). Biyogaz veriminin %5-25 arası arttırılabileceği görülmüş fakat liflerin biyolojik olarak ayrışabilirliğindeki artışın partikül boyutundaki küçülmeden ziyade uygulanan sürtünme kuvvetinin, liflerin

yapısını bozmasından ileri geldiği saptanmıştır. Maserasyon prosesinin düşük işletme maliyetleri (0,1-1,3 kWsaat/m^3 hayvan atığı) bu metodu cazip kılmaktadır.

Mekanik olarak hücre parçalama metodu da, protein ve enzim gibi hücre içi ürünlerin elde edildiği biyoteknolojik uygulamalarda oldukça yaygın olarak kullanılan bir prosestir **(Schwedes ve Bunge, 1992)**. Bazı araştırıcılar, bu prosesi arıtma tesisi çamurlarının anaereobik arıtımından önce bir ön arıtma aşaması olarak kullanılmasını önermektedir **(Kopp ve diğ., 1997; Muller ve diğ., 1998)**. Biyolojik arıtma tesislerinde üretilen atık aktif çamurun büyük bir kısmı mikroorganizma hücrelerinden oluşmaktadır. Bu hücrelerin hücre duvarları hidroliz enzimlerine karşı oldukça dayanıklıdır. Mekanik yollarla hücre parçalama prosesi sayesinde hücreler parçalanarak kolay ayrışabilir organik madde miktarı arttırılır. Bunun da ötesinde hücre parçalama prosesi çamurun flok yapısını bozmakta ve hidroliz hızını arttırmaktadır.

Laboratuvar ölçekli 4 farklı mekanik hücre parçalama yöntemi (bilyalı değirmen, yüksek basınçlı homojenleştirici, ultrasonik homojenleştirici ve sürtünme boşluklu homojenleştirici) KM içeriği %1-4 ve UKM yüzdesi %40 olan arıtma çamurları üzerinde denenmiştir **(Muller ve diğ., 1998)**. Sürtünme boşluklu homojenleştirici haricindeki tüm metodlarda %90'a yakın çözünmüş KOİ artışı gözlenmiştir. Spesifik enerji tüketimi göz önüne alındığında, yüksek basınçlı homojenleştirici ve bilyalı değirmen en ekonomik metodlardır.

Ultrasonik ses ile yapılan ön arıtmanın da çamurun biyolojik olarak ayrışabilirliğine olan etkisi araştırılmıştır. 31kHz ses frekansı kullanılarak yapılan bir çalışmada, 22 günlük bekleme süresi ile işletilen çürütücülerin ön arıtmadan geçirilmemiş çamur için UKM giderimi %45,8 olurken, disintegrasyona uğratılmış çamur için verim %50,3'e çıkmaktadır **(Thiem ve diğ., 1997)**.

Alkali ve ultrasonik ön arıtma yöntemlerinin birlikte kullanılmasıyla yapılan diğer bir disintegrasyon çalışmasında ise çözünmüş KOİ'nin %78-89 oranında arttığı görülmüştür **(Chiu ve diğ., 1997)**. Bu oran sadece alkali yöntemle yapılan disintegrasyonda %36'da kalmaktadır. Bununda ötesinde, iki metodun birlikte kullanılmasıyla uçucu yağ asidi üretimi de artmakta ve TUA/KOİ oranı %66-84 olmaktadır. Bu oran ön arıtmadan geçmemiş çamurda %10 iken, alkali ön arıtmadan geçmiş çamurda ise %30 olabilmektedir.

Özel dizayn edilmiş santrüfüjler yardımıyla aktif çamurdaki mikrooranizma hücrelerinin mekanik olarak parçalanması da araştırılmıştır **(Dahanyos ve diğ., 1997)**. Bu metodun amacı; hem çamurun yoğunlaştırılması hem de hücrelerin parçalanmasıdır. Bu sayede ilave maliyetlere gerek duyulmamaktadır. Bu metodla yoğunlaştırılmış aktif çamurdan elde edilen metan verimi, hiçbir ön arıtmaya tabi tutulmamış çamurdan %84,6 fazla olmaktadır.

3.2.2 Biyolojik Ön-Arıtma Metodları

3.2.2.1 Enzimatik

Katı atıklar temelde karbonhidratlar, lipidler ve proteinlerden oluşur. Partiküler organik maddelerin biyogaz üretiminde sübstrat olarak kullanılabilmeleri için önce hidroliz olmaları gerekir. Bu proses hücre dışı hidroliz enzimleriyle gerçekleştirilir. Proteinler, proteaz ve peptidaz enzimleri tarafından peptid ve aminoasitlere dönüştürlür. Lipaz enzimi sayesinde lipidler, gliserol ve uzun zincirli yağ asitlerine dönüştürülür. Atıklar içerisindeki baskın karbonhidrat türü olarak gözüken selüloz, içerisinde endoglukanoz, celobiohidrolaz ve β-glukosidaz enzimlerinin bulunduğu bir enzim kompleksi ile glikoza dönüşür.

Anaerobik hidroliz hızı; pH, sıcaklık, hidrolik kalış süresi, mikrobiyal populasyon miktar ve özellikleri gibi birçok parametrenin bir fonksiyonudur. Bazı araştırmacılar katı atık, arıtma çamuru veya selüloz bakımından zengin sübstratlara hidroliz enzimlerinin dışarıdan eklenmesinin çözünmüş organik madde miktarına olan etkisini incelemişlerdir.

Birincil çamura hidroliz enzimleri eklenerek elde edilebilecek pozitif etkiler araştırılmıştır **(Scheidat ve diğ., 1999).** Çamurdaki toplam katı maddenin %1-10'u arasındaki oranlarda pepdidaz, karbohidrolaz ve lipazdan oluşan bir enzim kompleksi eklenmiştir. 39^0C'de enzim kompleksi eklenerek yapılan çalışma sonucunda çözünmüş KOİ'de artan enzim miktarlarıyla doğru orantılı olarak belirgin bir artış saptanmıştır. Çözünmüş KOİ konsantrasyonu 11g/l'den 18g/l'ye çıkmıştır. Aynı zamanda çamurunun viskozitesi de düşerek daha akışkan bir hale dönüşmüştür.

Bir başka çalışmada, çamur arıtımının asidojenik safhasında dışarıdan eklenen ticari proteaz enzimi, toplam katı madde giderimini %49'dan %58'e çıkartmaktadır **(Aoki ve Kawase, 1991)**. Bir diğer çalışmada ise, EOKA üzerine eklenen 10 mg protein/gr

kuru madde oranındaki selülaz enzimi, toplam şekerin %25-45'ini 2 günde ve 5^0C'de parçalamıştır. 0,3-10 arasındaki enzim/substrat oranlarında enzim aktivitesi ve monosakkarit verimi arasında doğrusal korelasyon bulunmuştur **(Clanet ve diğ., 1988)**.

Enzimle ön-arıtma yaklaşımının en önemli dezavantajı, biyolojik ayrışabilirlikte belirgin bir artış sağlayabilmek için fazla miktarda enzim gerekmesidir. Bu tür bir ön-arıtma yapılması planlanırken ekonomik fizibilite mutlaka göz önüne alınmalıdır. Biyolojik arıtma çamurlarının enzim destekli anaerobik arıtımını yapan tam ölçekli bir tesisten oldukça ilginç sonuçlar elde edilmiştir **(Radermacher ve diğ., 1999)**. 10000 m^3'lük iki adet çamur çürütücüsü bulunan bir biyolojik arıtma tesisinin, çamur çürütücülerinden birine sürekli olarak 500-700 mg/kg dozda büyük bir kısmı selülazdan oluşan bir enzim kompleksi eklenmiştir. Enzim dozlanmayan diğer çürütücüye göre 2 t/gün daha fazla çamur giderimi sağlanmış ve 840 m^3/gün daha fazla biyogaz üretilmiştir. Bu sayede çamur depolama maliyetlerinde 280,19 €/t kuru madde ve 9245 €/m^3 biyogaz iyileştirme sağlanmış olup, toplam maliyetlerde 175.100 €/yıl azaltım sağlanabilmiştir.

Katı atıkların enzimatik ön arıtımı için uygulanan yaklaşımlardan bir diğeri ise hidroliz mikroorganizmalarının kullanılmasıdır. Arıtma çamurları ve EOKA karışımlarının ön arıtımında hidroliz bakterilerinden oluşan karışık bir kültür kullanılmıştır. Bu kültür aktif çamurdan izole edilmiş olup *Bacillus cereus* (%38), *Arthrobacter sp.* (%9,5), *Bacillus polymixa* (%52) ve *Micrococcus* (%0,15) türlerini içermektedir. 25 ^{0}C ve pH = 7'de, 25 gün boyunca sürdürülen hidroliz süresince atığın uçucu katı madde miktarı 45 g/l'den 8 g/l'ye düşürülmüş ve çözünmüş KOİ 18g/l'den 32 g/l'ye çıkarılmıştır **(Del Borghi ve diğ., 1999)**.

3.2.2.2 Kompostlaştırma

Kompostlaştırma prosesi özellikle katı atığın yüksek katılı anaerobik arıtımından önce kullanılabilir **(Capella ve diğ., 1999)**. Bu ön arıtma metodunun esas amacı, atık içerisindeki uçucu katı maddenin belirli bir oranda giderimini sağlayarak, uçucu yağ asitlerinin aşırı birikmesini ve metanojenik safhayı inhibe etmesini önlemektir. Kağıt endüstrisi atık sularının arıtılmasıyla elde edilen birincil çamurun kompostlaştırma yöntemiyle ön arıtımı, bir sonraki aşamadaki anaerobik çürütücünün performansını %39 uçucu madde gideriminden %50'ye yükseltmektedir.

Kompostlaştırmanın anaerobik çürütücünün performansına olan etkisi kompostlaştırma derecesine bağlıdır. Düşük bekleme süreleriyle çalıştırılan anaerobik çürütücülerde %35 kompostlama gerekirken, daha uzun bekleme sürelerinde (49 gün) %10 kompostlaştırma hem en iyi uçucu madde giderimini (%70) hem de en yüksek metan verimini vermektedir **(Capella ve diğ., 1999)**. Anaerobik reaktördeki bekleme süresi ve arıtmanın temel amacına (yüksek biyogaz verimi ya da yüksek uçucu madde giderimi) göre ön arıtmanın derecesi optimize edilir. Eğer arıtmadaki temel amaç uçucu maddenin giderilmesi ise kompostlaştırma derecesi arttırılmalıdır, eğer temel amaç metan gazı üretimi ise ve anaerobik çürütücü hacmi için bir sınırlandırma yoksa kompostlaştırma derecesi düşük tutulmalıdır.

3.2.2.3 Aerobik Termofilik Çürütme

Aerobik termofilik prosesler, patojen mikroorganizmaların gideriminde ve partiküler atıkların çözünmüş hale getirilmesinde etkili olduklarından özellikle arıtma tesisi çamurları gibi katı atıkların arıtımında kullanılabilmektedir. Fakat aerobik termofilik proseslerle atığın tamamen giderimi oldukça yüksek miktarda oksijen gerektirdiğinden çok maliyetlidir. Ayrıca ısı kaybını minimize etmek için oldukça büyük reaktörlerin yalıtımını sağlamak gereklidir ve bu da ilave maliyetler getirir. Bu sebeple aerobik termofilik çürütme prosesi, konvansiyonel mezofilik anaerobik çürütme öncesi sadece bir ön-arıtma prosesi olarak düşünülebilir. Bu iki kademeli sistemde, aerobik termofilik çürütmeyle çamuru ön arıtmadan geçirerek patojen giderimi, hidroliz ve asetojenesis sağlanmaktadır. İkinci kademede uygulanan mezofilik anaerobik çürütme ise uçucu madde giderimi, biyogaz üretimi ve ilave patojen giderimi sağlamaktadır.

Aerobik termofilik çürütmede fazla oksijenin ve ya sınırlı oksijenin çözünmüş KOİ ile biyolojik olarak ayrışabilirlik üzerine olan etkisi araştırılmış ve düşük (sınırlı) oksijen konsantrasyonlarının daha etkili olduğu görülmüştür. Sınırlı oksijen konsantrasyonlarında hücre dışı enzimlerin daha fazla miktarlarda üretilebildiği saptanmıştır **(Mason ve diğ., 1987)**. Sınırlı oksijen konsantrasyonlarında optimum işletme sıcaklığı 65^0C ve optimum kalış süresi 0,6-1 gün bulunmuştur. Yoğunlaştırılmış fazla aktif çamur ve birincil çamur karışımının substrat olarak kullanıldığı başka bir çalışmada ise, bekleme süresi 0,6 günden 1,5 güne çıkarıldığında aerobik termofilik ön arıtmadaki uçucu katı madde giderme veriminin

%25'den %40 çıktığı görülmüştür. Ayrıca 0,6-1,5 gün arasındaki çamur yaşlarında sıcaklık 55 ^{0}C'den 65 ^{0}C'ye çıkarıldığında uçucu katı madde giderimi her bir çamur yaşı için %5 artmaktadır **(Cheubarn ve Pagilla, 1989)**. Enzim reaksiyonları sıcaklığa bağımlı olduğundan, sıcaklık çamurun aerobik termofilik çürütülmesindeki anahtar parametrelerden biridir. Arıtma tesisi çamurlarının aerobik termofilik çürütülmesinde görülen en önemli enzimatik aktivite proteolitik aktivitedir. Termofilik bakterilerin proteolitik aktivitesi için optimum sıcaklık aralığı 65-85 ^{0}C'dir.

3.2.3 Fiziko Kimyasal Ön-Arıtma Yöntemleri

3.2.3.1 Islak Hava Oksidasyonu

Islak hava oksidasyonu, moleküler oksijen ve organik maddenin birbiriyle temasını arttırma temeline dayanan fiziko-kimyasal bir prosestir. Yüksek sıcaklıklar altında (200-370 ^{0}C) organik maddenin bir kısmı karbondioksit ve suya dönüşürken, yüksek basınçlı (50-150 bar) sıvı da çözünmüş oksijen konsantrasyonunu ve oksidasyon hızını arttırır. Islak hava oksidasyonu, atıksularda biyolojik oksidasyona dirençli olan fenol ve karboksilik asitler gibi organik kirleticilerin ve mikrokirleticilerin tam veya kısmi gideriminde etkili bir metoddur **(Jogeklar ve diğ., 1991; Mantzavinos ve diğ., 1997)**. Islak oksidasyon proseslerinin biyolojik evsel atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamurun ön arıtımında kullanılması birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Yoğunlaştırılmış aktif çamurun ıslak oksidasyon prosesiyle ön artımında, sıcaklığın kalış süresi ve oksijen basıncından daha önemli bir parametre olduğu görülmektedir. 200-300 ^{0}C arası sıcaklıklarda katı madde giderimi sıcaklıkla beraber artmaktadır (%20 KM giderimi, %40 UKM giderimi (200 ^{0}C); %65 KM giderimi, %90 UKM giderimi (300 ^{0}C)) **(Khan ve diğ., 1999)**.

3.2.3.2 Ozonlama

Ozon, atıksu ve katı atıkların ön arıtımında kullanılabilecek güçlü bir oksitleyicidir. Ozonun atıksu içerisinde katı maddeler üzerinde etkisi 2 türlüdür **(Briere ve diğ., 1994)**.

- Ozonun katı madde üzerindeki direkt etkisi: Ozonun direkt etkisi, substratın doymamış bağlarına ve yüksek iyonik yoğunluklu bölgelerine olur.

- Ozonun parçalanması sonucu oluşan radikallerin katı madde üzerindeki etkisi: Radikallerin etkisi ortamdaki hidroksil iyonu konsantrasyonuna bağlıdır. pH arttıkça radikallerin etkiside artar.

Ozonlama verimi atığın tipine, ozon dozuna ve pH'a bağlıdır. Genelde, biyolojik olarak ayrışabilir ürünler elde edebilmek için yüksek ozon dozları gerekmektedir. Ancak ozon, düşük konsantrasyonlarda bile toksik maddeleri parçalayarak, metanojenik bakteriler üzerindeki toksik etkileri azaltabilir. pH'nın elde edilebilecek çözünmüş KOİ verimleri üzerindeki etkisi büyüktür. Düşük pH'larda ana oksitleyici ozondur, yüksek pH'larda ise radikallerin etkisi daha baskındır. Dolayısıyla düşük pH'larda daha yüksek çözünmüş KOİ verimleri elde etmek mümkündür. Buna karşılık yüksek pH'larda, biyolojik olarak ayrışamayan veya toksik bileşiklerin oksidasyonuyla elde edilen son ürünler, daha kolay ayrışabilir ve daha az toksiktir. Ozonun askıda katı maddeler üzerindeki oksitleyici etkisi, çözünmüş katı madde üzerindeki etkisinden daha fazladır.

Literatürde ozonlamanın anaerobik arıtma öncesinde bir ön arıtma prosesi olarak kullanımı da incelenmiştir. Bu amaçla yapılan bir çalışmada, toplam katı madde içeriği %9 olan yoğunlaştırılmış aktif çamur kullanılmıştır. 0-3,4 g O_3/l ozon dozlamalarında, ozonun partiküler KOİ'nin çözünmüş hale geçmesinde çok etkili olmadığı görülmüştür. Fakat ozonlanan çamurun anaerobik arıtılabilirliği artmıştır. 3,4 g/l ozon dozunda biyogaz üretimi %44 ve anaerobik arıtılabilirlik %60 artmıştır **(Angeliers, 1997)**.

Ozonla ön-arıtmada oluşabilecek toksik ürünler veya yüksek oksijen konsantrasyonları toksisite problemlerine neden olabilir. Organik peroksitler, düşük molekül ağırlıklı alkoller, bazı karbosilik asitler, aldehitler, H_2O_2 gibi bileşiklerin ozon ile reaksiyonları toksik bileşikler üretebilir **(Gilbert, 1983; Moerman ve diğ., 1994)**.

3.2.3.3 Kimyasal Ön-arıtma

Lignoselülozik sübstratların kimyasal maddeler kullanılarak ön-arıtımı geniş uygulama alanı bulunmuştur **(Millet ve diğ., 1975; Datta, 1981; Pavlostathis ve Gosset, 1985)**. Kimyasal ön-arıtmada alkali veya asidik çözeltiler kullanılabilmesine rağmen alkali çözeltiler anaerobik arıtma öncesinde kullanılmaya daha uygundur. Alkali çözeltiler arasında ise, lignoselülozik maddelerin ön arıtımında en yaygın

olarak sodyum hidroksit kullanılmaktadır. Yapılan bir araştırmada, buğday samanının doğal sıcaklıklarda sodyum hidroksit kullanılarak ön arıtımı sonucu anaerobik arıtılabilirliği artmıştır. %7,5 katı madde içerikli substrat (buğday samanı) 50 g NaOH/100 g KM dozajıyla 1 gün ön arıtmaya tabi tutularak, anaerobik şartlarda sübstrat giderme verimi %34,3'den %80'e çıkarılmıştır **(Pavlostathis ve Gosset, 1985)**. Mısır koçanının substrat olarak kullanıldığı bir başka çalışmada ise 24 ^{0}C'de %1 NaOH çözeltisiyle (16 ml/g substrat) beslenen substratın uçucu asit üretme oranı iki kat artmıştır (**Datta, 1981).**

NaOH eklenerek yapılan alkali ön-arıtma, arıtma çamurları gibi kompleks organik maddelerde de uygulanabilmektedir. Atık aktif çamura alkali ön arıtma uygulanarak, partiküler KOİ'nin %45'den fazlasını çözünür hale getirmek mümkündür **(Rajan ve diğ., 1989)**. Ayrıca, NaOH konsantrasyonu ve çamurun katı madde içeriğinin hidroliz üzerinde oldukça etkili olduğu saptanmıştır. %1 TKM içerikli çamur 20 ^{0}C'de 12 saat hidroliz edilmiş ve 10-40 meq NaOH/l arası farklı alkali dozlarında hidroliz hızının %13'ten %45'e çıktığı görülmüştür. Yine aynı çalışmada %1 KM içerikli atık aktif çamurun , oda sıcaklığında 1 gün boyunca 20 meq NaOH/l dozda ön arıtımı sonucu, uçucu madde giderimi %25-35, KOİ giderimi %30-75 ve gaz üretim miktarı %29-115 arası artmaktadır. Düşük çamur yaşı ve hidrolik bekleme süresiyle işletilen çamur çürütücülerde ön-arıtmanın fayda ve etkileri daha iyi görülebilmektedir.

Kimyasal ön arıtmayı etkileyen en önemli parametreler; katı madde konsantrasyonu, arıtma süresi ve alkali dozajıdır. Ayrıca kullanılan alkalinin türü de ön arıtmanın verimini etkiler **(Cochaux ve diğ., 1996; Penaud ve diğ., 1998)**. Yapılan çalışmalarda, mısır koçanının sodyum bikarbonat ve kireç karışımı ile ön arıtımının, sodyum hidroksitle yapılan ön arıtmadan daha yüksek TUA konsantrasyonlarına neden olduğu görülmüştür **(Datta, 1981)**. Yine yapılan çalışmalarda, atık aktif çamurun sodyum hidroksitle ön arıtımının kireçle ön-arıtıma göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Kimyasal ön arıtmada inhibisyon veya yüksek iyon konsantrasyonları nedeniyle ortaya çıkabilecek toksisite problemleri mutlaka dikkate alınmalıdır. Sodyum iyonu (NaOH eklendiğinde) metanojen bakteriler için inhibe edicidir **(Rajan ve diğ., 1989).** Sodyum iyonu toksistesi için sınır değer 0,3M'dür.

3.2.3.4 Isıyla Ön-Arıtma

Isıyla ön-arıtma genellikle taze ya da çürütülmüş çamurların şartlandırılmasında kullanılır. Isıyla ön-arıtma sonucunda bakteri hücreleri parçalanmakta, organik maddeler kısmi hidrolize uğramakta ve atığın biyolojik olarak arıtılabilirliği artmaktadır **(Dote ve diğ., 1993)**.

Isıyla ön-arıtmanın en önemli dezavantajları; koku oluşumu, ısı değişim tüplerinde oluşabilecek korozyon ve mikroorganizma büyümesi, yüksek enerji gereksinimidir. En önemli avantajları ise daha kolay susuzlaştırma imkanı, daha iyi biyolojik ayrışabilirlik, sübstrat sterilizasyonu ve daha fazla biyogaz üretimidir.

Farklı tip çamurların ısıyla ön arıtımı üzerine yapılan bir çalışmada, birincil çamurun 175 ^{0}C'deki ön arıtımı sonucunda biyogaz üretiminde artış gözlenmemiştir. Buna karşın, aktif çamurun ön arıtımı sonucunda metan üretimi %60, askıda uçucu madde giderimi %36 artmıştır. Ayrıca her iki çamurun da susuzlaşma özellikleri artmıştır **(Haug ve diğ., 1978, 1983)**. Atık aktif çamurun ısıyla ön arıtımı üzerine yapılan bir başka çalışmada ise 170 ^{0}C'de 60 dakika tutulan çamurun biyogaz üretimi 223 ml/g KOİ olmakta ve KOİ giderme verimi %60 çıkmaktadır. Bu değerler, ön arıtma işleminden geçirilmemiş çamurdan iki kat daha yüksektir **(Li ve Noike, 1992)**.

Isıyla ön-arıtmanın verimi süre ve sıcaklığa bağlıdır. Arıtma çamurlarının ön arıtımı 150-170 ^{0}C'den yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Hidrolik bekleme süresi ve sıcaklık arttıkça çamurun viskozitesi düşmektedir. Fakat aşırı yüksek hidrolik bekleme süreleri ve sıcaklıklar, bir sonraki anaerobik çürütme aşamasını olumsuz etkileyebilmektedir. 180 ^{0}C'nin üzerinde yapılan ön arıtma çalışmalarında çamurun çözünmüş KOİ değeri artarken, biyogaz miktarı ciddi bir şekilde düşmüştür **(Pinnekamp, 1989)**.

225 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılan bir başka çalışmada ise, çözünmüş organik madde konsantrasyonu monomerlerin (monosakkarit ve aminoasit) polimerizasyonu sonucu oluşan büyük moleküller nedeniyle azalmıştır. Atık aktif çamurun ısıyla ön arıtımı için optimum sıcaklık değeri 175 ^{0}C olarak bulunmuştur **(Stuckey ve McCarty, 1978)**. 175 ^{0}C'nin üstündeki sıcaklıklarda oluşan anaerobik arıtılabilirliği düşük bileşikler, biyogaz verimini de düşürmektedir.

3.2.3.5 Birleşik Ön-Arıtma

Organik atıklardan elde edilen biyogaz miktarını arttırmanın bir diğer yolu ise, ısıyla ön-arıtım ve kimyasal ön arıtım metodlarını birleştirmektir. Partiküler KOİ'nin termo-kimyasal hidrolizinde genellikle alkali kimyasallar kullanılır. Atık aktif çamurun termo-kimyasal ön arıtımında, lipidler asidik veya alkali şartlarda gliserol ve yağ asitlerine, karbonhidrat ve polisakkaridler daha ufak şekerlere, proteinler asidik şartlarda amino asitlere hidroliz olurlar. Proteinler, asidik şartlarda alkali şartlara göre daha hızlı hidroliz olurlar. DNA ve RNA hidroliz olarak orto-fosfat, şekerler ve bazlara dönüşür. Ayrıca moleküller arası birçok farklı reaksiyon da gerçekleşir. Örneğin karboksil ve amino grupları birleşerek, kahve renginde azotlu polimerler ve melanoidler gibi polimerler oluşabilir. Polimerizasyon, sıcaklık yükseldikçe ve aşırı yüksek yada düşük pH'larda artmaktadır. Oluşan bileşiklerin biyolojik olarak ayrışabilirliği düşüktür. Tablo 3.15'de çeşitli atıkların termo-kimyasal ön-arıtımı konusunda literatürde bulunan çalışmalar özetlenmektedir.

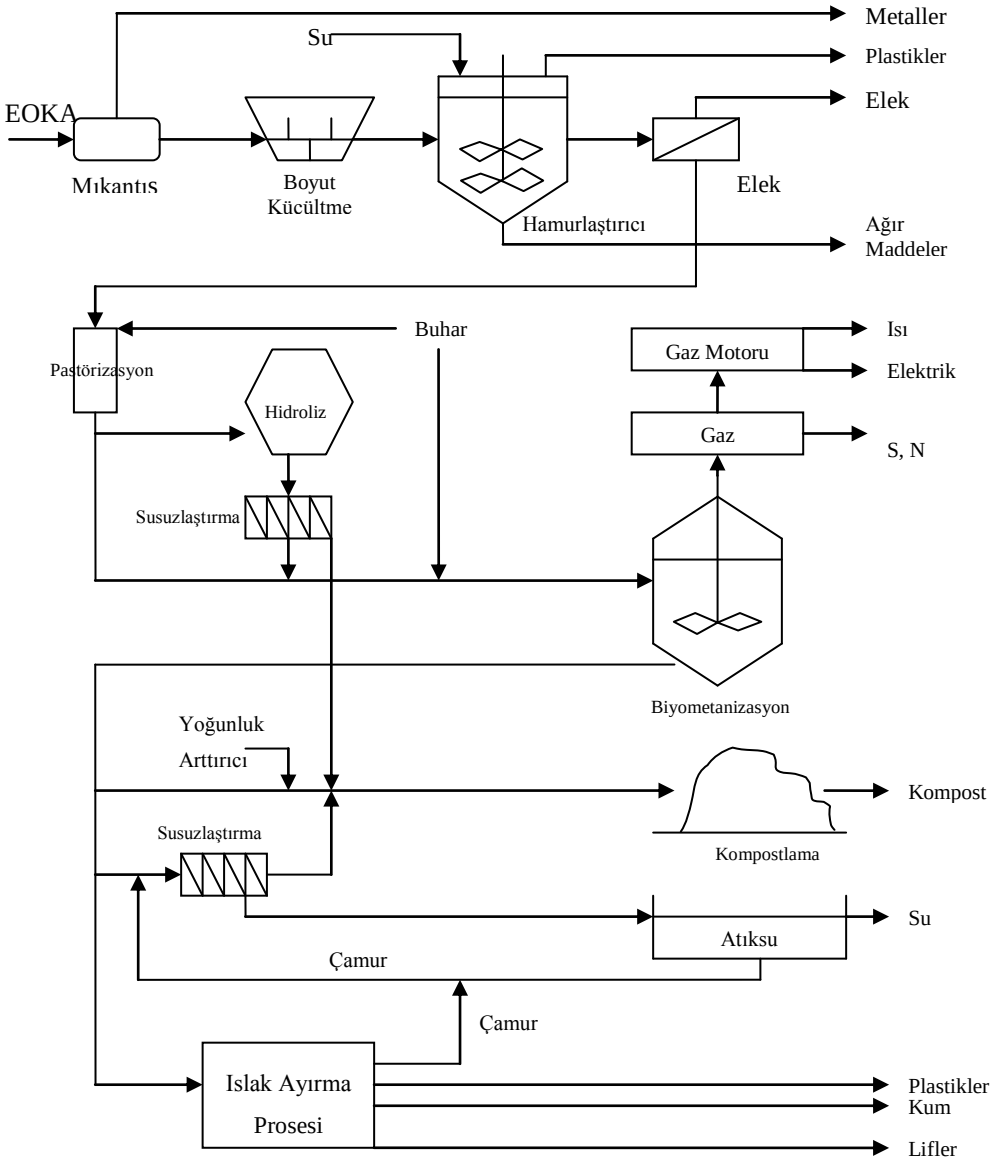
Tablo 3.15: Isıyla ön arıtma ve kimyasal ön-arıtma metodlarının farklı atık türleri üzerindeki etkileri

Substrat	Belirlenen optimum şartlar	Çözünür hale geçme üzerine olan etki	Biyolojik olarak ayrışma üzerine etki	Referans
Atık aktif çamur	175 ^{0}C 30 meqNaOH/l 1 saat	Partiküler KOİ %55 daha fazla çözünmektedir	KOİ'nin CH_4'e dönüşümü %78 artmaktadır	**Stuckey ve McCarty, 1978**
Organik çamur	175 ^{0}C, 30 dakika pH = 12	Partiküler KOİ %68 daha fazla çözünmektedir	Metan üretiminde %57 artış sağlanmaktadır	**Haug ve diğ., 1978**
Su yosunu	121 ^{0}C pH = 11 1 saat	Partiküler KOİ %48-58 daha fazla çözünmektedir	Metan üretimi artmaktadır	**Patel ve diğ., 1993**
Birleşik çamur	130 ^{0}C 0,3gNaOH/gUKM 5 dakika	UKM %45 daha fazla çözünmektedir	Metan üretiminde %220 artış sağlanmaktadır	**Tanaka ve diğ., 1997**
Endüstriyel çamur	140 ^{0}C pH = 12 30 dakika	Partiküler KOİ %78 daha fazla çözünmektedir	Biyolojik olarak ayrışabilirlik %40 artmaktadır	**Penaud ve diğ., 1998**

3.3 Katı Atık Arıtımında Kullanılan Anaerobik Reaktörler

Bu bölümde merkezi tesislerde mekanik olarak ayrılmış evsel organik katı atıkların, kaynağında ayrılmış atıkların ve sebze-meyve-bahçe (SMB) atıklarının biyolojik arıtımında kullanılan biyometanizasyon tesisleri incelenecektir. Katı atıkların anaerobik reaktörlerde arıtılabilmesi için bazı ön-arıtma ve son-arıtma prosesleri

gereklidir. Ön arıtma prosesleri manyetik ayrım, döner tambur, parçalama, eleme, hamurlaştırma, çöktürme ve pastörizasyon olarak sayılabilir. Bunların yanında susuzlaştırma, ıslak mekanik ayrım ve kompostlaştırma da birçok ürünün (Tablo 3.16, Şekil 2.1) geri kazanılabileceği son-arıtma prosesleri olarak sayılabilir (**Mata-Alvarez, 2003)**.



Şekil 3.3: Katı atıkların anaerobik arıtımında kullanılan başlıca ön ve son arıtma prosesler

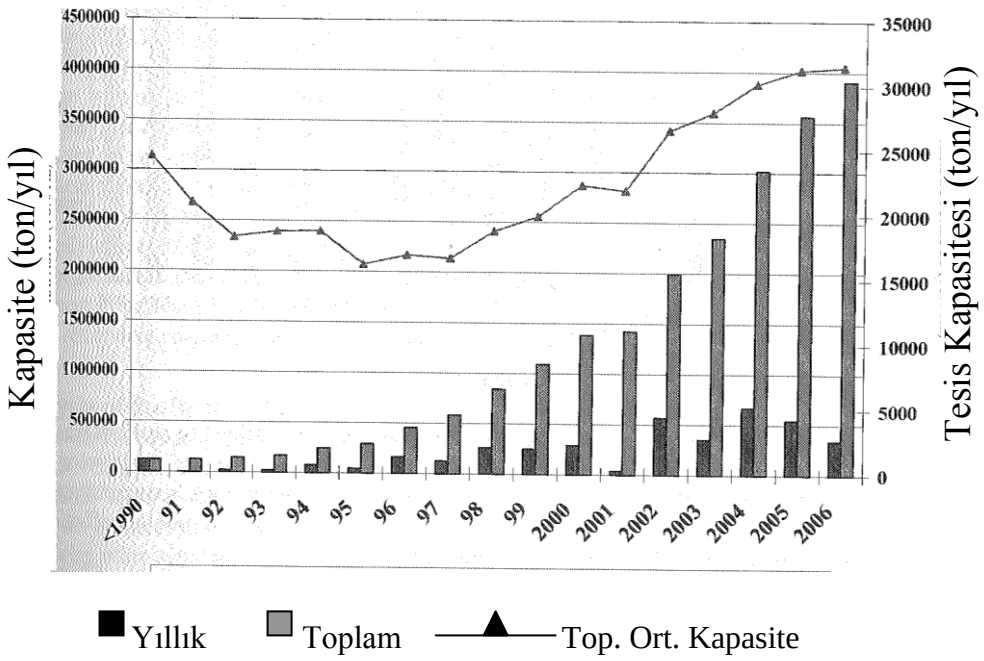
Evsel katı atıkların anaerobik olarak arıtıldığı tesisler birçok prosesin birleşiminden oluşmaktadır (Şekil 3.3). Atıktan elde edilebilecek ürünlerin miktar ve kalitesini çoğu kez atığın bileşimi ve yapısı belirlese de, anaerobik reaktörün dizaynı da ürünlerin miktar ve kalitesini etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Ayrıca

anaerobik reaktör dizaynı gerekli ön-arıtma ve son-arıtma ihtiyaçlarını da belirler. Evsel organik katı atıkların anaerobik şartlarda arıtıldığı reaktörler içlerinde barındırdıkları katı madde yüzdesine (ıslak ve kuru sistemler), kademe sayısına (tek ve çift kademeli sistemler) ve prosesin yürütüldüğü işletme sıcaklığına (mezofilik ve termofilik sistemler) göre sınıflandırılmaktadır.

Tablo 3.16: Evsel atık arıtımı için dizayn edilen anaerobik arıtma tesislerinde uygulanabilecek prosesler ve ürünleri

Proses	Ürün
Ön-arıtma	
- Manyetik ayrım	Metaller
- Boyut küçültme	
- Hamurlaştırma	Yapı malzemesi olarak kullanılabilecek ağır inertler
- Eleme	İri kısım, plastikler
- Pastörizasyon	
Çürütme	
- Hidroliz	BNR tesislerinde kullanılabilecek kolay ayrışabilen karbon
- Metan Üretimi	Biyogaz
- Biyogaz Değerlendirme	Elektrik, Isı (Buhar)
Son-arıtma	
- Mekanik susuzlaştırma	
- Aerobik stabilizasyon	Kompost
- Atıksu arıtma	Su
- Islak ayırma	Kum, çamur

Evsel organik katı atıkların anaerobik olarak arıtımı özellikle Avrupa'da büyük ilgi görmektedir. 1999 yılında Avrupa'da, EOKA'yı anaerobik olarak arıtan tesis sayısı 53 ve toplam kapasiye 1.037.000 t atık/yıl iken, bu gün tesis sayısı 123'e kapasite ise 3.905.000 t atık/yıl'a çıkmıştır. 6 yıl içerisinde tesis sayısı 2,3 kat, kapasite ise yaklaşık 4 kat artmıştır (Şekil 3.4 ve Tablo 3.17) **(De Baere, 2005)**.



Şekil 3.4: Avrupa'da katı arıtımı yapan kurulu tesislerin kapasitesi

Tablo 3.17: Avrupa'da kurulu kapasite ve tesis adedi artışı

Periyot	Kapasite Artımı (t/yıl)	Ortalama Tesis Büyüklüğü (t/yıl)	Tesis Adedi	Yıllık Kurulan Tesis Adedi Ortalaması
1991-1995	33.000	12.700	13	2,6
1996-2000	186.000	21.100	44	8,8
2001-2005	428.000	42.800	52	10,8

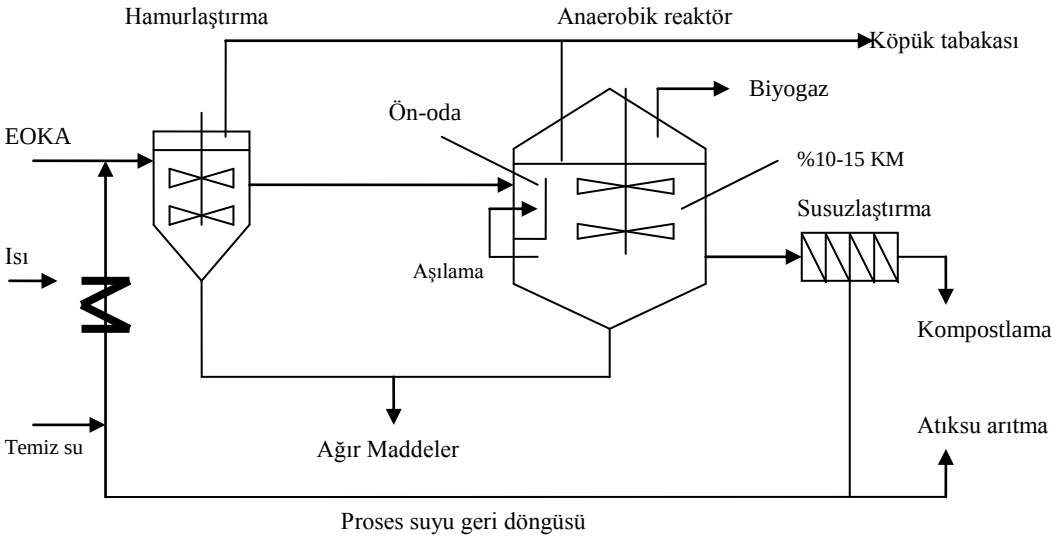
3.3.1 Tek Kademeli Sistemler

Organik katı atıkların havasız arıtımı (biyometan üretimi) prosesi bir dizi biyokimyasal reaksiyondan oluşur. Bu reaksiyonların ilk safhasında hidroliz ve asidifikasyon gerçekleşmekte, ikinci safhasında ise üretilen asetat, hidrojen ve karbondioksit metana dönüştürülmektedir. Tek kademeli sistemlerde bütün biyokimyasal reaksiyonlar tek bir reaktörün içerisinde gerçekleştirilirken, iki kademeli sistemlerde reaksiyonlar iki ayrı reaktörde gerçekleşmektedir.

Avrupa'da, evsel organik katı atıkların (EOKA) ve organik atıkların anaerobik arıtımında kullanılan gerçek ölçekli tesislerin %90'ı tek kademeli sistemlerdir. Tek kademeli sistemler işletme koşullarına göre "ıslak (düşük katılı)" ve "kuru (yüksek katılı)" sistemler olarak ikiye ayrılırlar.

3.3.1.1 Tek Kademeli "ıslak" Tam karışımlı Reaktörler

Tek kademeli "ıslak" sistemler, atıksu arıtma tesislerinin fazla çamurlarının arıtımında yıllardır kullanılan anaerobik çürütücülere benzemektedir. Bu tarz sistemlerde EOKA, tesiste oluşan proses suyu veya temiz suyla seyreltilerek katı madde içeriği %15'in altına getirilir. Bu sayede yoğunlaştırılmış çamur kıvamına getirilen atık tam karışımlı reaktörlerde arıtılabilir. Bu prensibe dayanan ilk gerçek ölçekli tesis 1989 yılında Finlandiya'nın Waasa şehrinde kurulmuştur (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Tek kademeli havasız ıslak tip reaktör sistemi (Waassa Prosesi)

Waassa prosesinde, ardışık kesikli olarak işletilen hamurlaştırıcı evsel organik katı atıkları parçalamak, homojenize etmek ve seyreltmek için kullanılmaktadır. Seyreltme işlemi için temiz su ya da prosesten geri döndürülen atıksu kullanılarak, atık %10-15 katı madde oranına getirilir. Elde edilen organik çamur daha sonra mekanik olarak karıştırılan tam karışımlı anaerobik reaktörlerde arıtılmaktadır.

Tek kademeli ıslak prosesler çok basit gibi görünmesine rağmen, yüksek bir proses performansı sağlanabilmesi için birçok teknik sorunun çözülmesi gerekmektedir **(Westergard ve Teir, 1999; Farneti ve diğ., 1999)** (Tablo 3.18). Özellikle mekanik olarak ayrılmış EOKA içerisindeki iri ve ağır parçaların giderilmesi ve katı madde yüzdesinin düşürülmesi (çamur haline getirilmesi) oldukça kompleks prosesler olabilir. Hem iri, ağır ve inert parçaların ana akımdan ayrılması hemde organik kısmın ana akım içerisinde tutulması, elekler, hamurlaştırıcılar, tamburlar, sıkıştırıcılar, kırıcılar ve yüzdürücülerden oluşan çok komplike bir ön-arıtma tesisi

gerektirir. Bu ön-arıtma aşamaları kaçınılmaz olarak uçucu maddelerde %10-15'lik kayba ve biyogaz üretiminde düşüşe neden olmaktadır **(Farneti ve diğ., 1999)**.

Anaerobik arıtım sırasında, çamurlaştırılmış atık tam olarak homojen bir yapı göstermemektedir. Ağır partiküller dibe çökmekte ve reaktörün üst kısmında yüzen bir köpük tabakası oluşmaktadır. Bu yüzden reaktör içerisinde birbirinden farklı yoğunlukta ve fazda 3 tabaka oluşmaktadır. Ağır parçalar reaktörün dibinde birikerek karıştırıcılara zarar verebilir. Ayrıca birkaç metre kalınlığa ulaşabilen köpük tabakası reaktör yüzeyini kaplayarak efektif karıştırmayı engeller. Bu sebeple, hafif ve ağır fraksiyonlar periyodik olarak reaktörden atılmalıdır. Ağır ve iri partiküller pompalara da zarar verebileceğinden, bunların özel olarak dizayn edilmiş hidrosiklonlarla ya da içerisinde çökelme bölmesi olan hamurlaştırıcılarla anaerobik reaktöre girmeden önce temizlenmesi germektedir.

Tam karışımlı reaktörlerin diğer bir dezavantajı ise kısa devrelerin oluşabilmesidir. Kısa devre, reaktöre beslenen atığın bir kısmının ortalama bekleme süresinden daha kısa sürede reaktörü terketmesidir. Kısa devreler sadece biyogaz miktarını azaltmakla kalmayıp, aynı zamanda atığın yeteri kadar hijyenize (patojenlerin bertaraf edilmesi) olmasını da engellemektedir. Waasa prosesinde kısa devreleri engellemek için, atık anaerobik reaktörün içerisine yapılmış ön odaya beslenir. Ön odada sağlanan piston akım şartları atığın en azından birkaç gün reaktör içerisinde kalmasını garantiler. Ön-oda atığın yeterince hijyenize olmasını garantilememektedir, bu nedenle hamurlaştırıcı içerisine buhar püskürtülerek atık 1 saat boyunca 70^0C'de tutulmak suretiyle patojen mikroorganizmalar giderilir.

Tablo 3.18: Tek Kademeli Islak Sistemlerin Üstünlük ve Kısıtları

Kriter	Üstünlükler	Kısıtlar
Teknik	• Klasik çamur çürütme prosesine benzer	• Kısa devreler • Yüzen ve çöken fazlar • Mekanik ekipmanda aşınma • Komplike ön arıtma ihtiyacı
Biyolojik	• İnhibitörler eklenen temiz suyla seyrelirler	• Reaktör muhtevası tam karışımlı olduğundan şok yüklere karşı hassasiyet • Atılan inert ve plastikler nedeniyle uçucu madde kaybı
Ekonomik ve Çevresel	• Atığı iletmede kullanılan ekipmanlar ucuzdur	• Fazla su tüketimi • Büyük reaktör hacimleri • Komplike ön arıtma ihtiyacı • Büyük hacimleri ısıtmak için gereken yüksek enerji ihtiyacı

Tam karışımlı sistemlerde reaktör muhtevasını karıştırabilmek için birçok yol mevcuttur. Kapalı bir reaktörün içerisindeki hareketli parçalarda oluşabilecek sorunları çözmek oldukça zor olduğundan dolayı, hareketli mekanik parçalar içermeyen birçok karıştırma yöntemi geliştirilmiştir. Örneğin; Linde prosesinde reaktör muhtevası ortadaki bir tüpten reaktörün içerisine gönderilen biyogazla karıştırılmaktadır. Mekanik karıştırıcıların ve gaz sirkülasyonunun birlikte kullanıldığı karıştırma yöntemleri de bulunmaktadır **(Cozzolino ve diğ., 1992)**.

a) Biyolojik Arıtma Performansı

Biyolojik performansın 3 göstergesi vardır:

- Biyokimyasal reaksiyon hızı
- Organik madde giderme verimi (reaksiyonun tamamlanma oranı)
- Proses kararlılığı

Anaerobik reaksiyonların tamamlanma oranını, gerçek tesiste giderilen substrat başına üretilen biyogaz miktarı ile laboratuar ortamında optimum şartlarda işletilen doldur-boşalt tipteki düzeneklerin (metanojenik aktivite testi gibi) biyogaz verimleri ile karşılaştırarak belirlenebilir. Ancak genel de reaksiyonun tamamlanma oranı uçucu katı madde (UKM) giderme yüzdesi olarak ifade edilir. Bunun nedeni biyogaza dönüşüm oranının proses performansından çok atığın bileşimine bağlı olmasıdır. Örneğin gerçek ölçekli bir tesisin metan üretimi yaz ve kış aylarında 170-

320 $m^3CH_4/kgUKM_{beslenen}$ (%40-75 UKM giderimi) arasında değişebilir. Zira yaz aylarında tesise gelen atık daha fazla miktarda park-bahçe atığı içerir. Park bahçe atıkları, mutfak atıklarından daha fazla miktarda ligno-selülozik lifler içerdiğinden daha düşük miktarda biyogaz üretimi gerçekleşir. Benzer şekilde tam karışımlı ıslak bir reaktörde yapılan çalışmalarda kaynağında ayrılmış EOKA'nın, mekanik olarak ayrılmış EOKA'ya göre daha yüksek biyogaz üretim potansiyeline sahip olduğu görülmüştür **(Pavan ve diğ., 2000)**.

Biyolojik arıtma performansının diğer bir göstergesi de, sürdürülebilir maksimum reaksiyon hızıdır. Bu hız; substrat besleme hızı (Ör: maksimum organik yükleme hızı OYH_{maks} (kgUKM/m^3.gün)) yada ürün oluşum hızı (birim zamanda reaktörün birim hacmi başına üretilen biyogaz yada metan hacmi (m^3CH_4/m^3.gün)) olarak ifade edilebilmektedir. Bu göstergeler, atık bileşimine daha az bağımlı olduklarından ve reaktör tipine bağlı biyolojik aktiviteyi daha iyi yansıtmaları nedeniyle, biyogaza dönüşüm oranı ve uçucu madde giderme yüzdesine göre daha anlamlıdır. Farklı tip reaktörlerin biyolojik aktivitelerini karşılaştırmanın en doğru yolu bu 3 göstergenin birlikte değerlendirilmesidir.

EOKA'nın ve sebze-meyve atıklarının tek kademeli ıslak sistemlerde termofilik anaerobik arıtımında kullanılmış, mekanik olarak ayrılmış EOKA için sürdürülebilir OYH_{maks} = 9.7 kgUKM/m^3.gün, kaynağında ayrılmış sebze meyve atıkları için OYH_{maks} = 6 kgUKM/m^3.gün olarak bulunmuştur **(Pavan ve diğ., 2000)**. Benzer sonuçlar C/N oranı 20'den büyük olan tarıma dayalı endüstrilerin atıklarının mezofilik tek kademe ıslak arıtımında da gözlenmiştir **(Weiland, 1992)**. Mekanik olarak ayrılmış EOKA'nın ıslak proseslerle arıtıldığı 2 adet tam ölçekli tesisden, İtalya'nın Verona şehrinde kurulmuş olan OYH = 8 kgUKM/m^3gün **(Farneti ve diğ., 1999)**, Hollanda'da kurulmuş olan diğer tesis ise OYH = 5 kgUKM/m^3.gün'e göre tasarlanmıştır.

Maksimum organik yükleme hızını tam olarak hangi parametrelerin belirlediği açık olmamakla bereber, organik yükleme hızını en çok etkileyen faktörler; biyokütle konsantrasyonu, sübstratın bakteri hücresi içine kütle transfer hızı, inhibe edici maddelerin birikmesi olarak sayılabilir. Maksimum organik yükleme hızlarından daha yüksek besleme hızlarına çıkıldığıda, uçucu yağ asitleri ve amonyak gibi inhibe edici maddelerin birikmesi nedeniyle biyogaz üretimi düşer. Özellikle fazla miktarda protein içeren atıklardaki yüksek Kjeldahl-N seviyeleri, yüksek pH değerlerinde

amonyak inhibisyonuna neden olarak metanojenik aktiviteyi düşürebilir. Ayrıca uçucu yağ asitleri reaktör içerisinde birikerek, hidroliz ve asetat üretimi reaksiyonlarını inhibe edebilir **(Angelidaki, 1992)**. Metan üretiminin hız sınırlayıcı adım olduğu, biyolojik olarak kolay ayrışabilir atıkların anaerobik arıtımında oluşabilecek şok yüklemelerde uçucu yağ asitleri metanojenik safhayı inhibe edici seviyelere ulaşabilmektedir.

Tek kademeli ıslak sistemlerin en büyük kısıtlarından biri, reaktörün içeriği tam karışımlı ve homojen olduğundan, bakterilerin yüksek inhibitör konsantrasyonlarından korunabildiği bölgelerin olmamasıdır. Bu yüzden tam karışımlı reaktörler inhibitörlere karşı hassastırlar. Ancak bu kısıt atığa eklenen temiz su ile inhibitör konsantrasyonlarının seyreltilmesi sayesinde ortadan kaldırılabilir. C/N oranının 20'den küçük olduğu bazı tarıma dayalı endüstrilerin atıklarında, seyreltme için tamamen temiz su kullanılsa bile amonyak konsantrasyonu sınır seviyenin altına indirilemeyebilir **(Weiland, 1992)**. Bu tür atıkların arıtımında tek kademeli sistemler yerine iki kademeli sistemler kullanılmalıdır.

Endüstrideki tek kademeli sistemlere olan eğilimin tersine, bilimsel araştırmalar daha çok iki veya daha fazla kademeli ya da doldur-boşalt tipteki reaktörler üzerinde yapılmaktadır. Bunun en önemli nedeni, iki kademeli sistemlerin araştırmacılara daha iyi kontrol ve reaksiyonların ara kademelerini inceleme olanağı tanımasıdır. Endüstrilerin tek kademeli sistemleri tercih etmesinin en önemli nedenleri ise, basit dizaynları nedeniyle daha az teknik problem yaşamaları, daha düşük işletme ve ilk yatırım maliyeti gerektirmeleri sayılabilir. Tek kademeli sistemler iyi dizayn edilir ve işletilirse, birçok organik atık türünü arıtma performansları çift kademeli reaktörler kadar yüksek olabilir **(Weiland, 1992)**.

b) Ekonomik ve Çevresel Değerlendirme

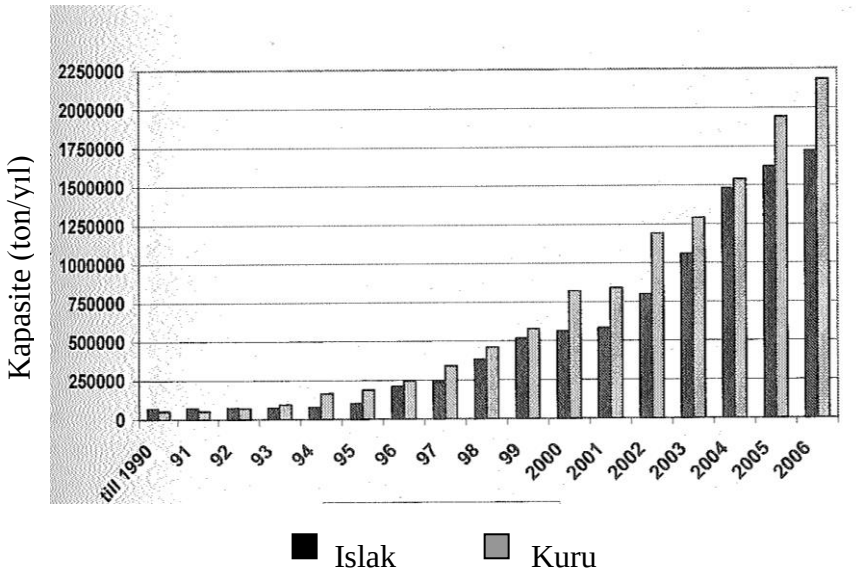
Katı atıkların seyreltilmesi daha ucuz ekipmanların (pompayla iletim) kullanılabilmesine imkan tanırken aynı zamanda daha büyük reaktörler, daha fazla karıştırma enerjisi ihtiyacı, daha büyük susuzlaştırma ekipmanları ve daha kompleks bir ön-arıtma tesisi gerektirir. Bu yüzden işletme ve ilk yatırım maliyetleri tek kademeli "kuru" sistemlere yaklaşabilir.

Tek kademeli ıslak sistemlerin en önemli kısıtlarından biri, atılan köpük tabakası ve ağır maddelerle kaybedilen UKM sonucu biyogaz veriminin düşmesidir. Bir diğer

kısıt ise atığı seyreltmek için oldukça fazla miktarda temiz su gerektirmesidir (≈ 1m^3 musluk suyu/ton katı atık). Su tüketimi hem ekolojik olarak hem de ekonomik olarak bir mahzur teşkil eder. Çünkü bazı durumlarda suyun satın alınması ve oluşan atıksuyun ayrıca arıtılması gerekebilir. Ayrıca atığın seyreltilerek hacminin arttırılması reaktör hacimlerini ve bu reaktörleri ısıtmak için gerekli buhar ihtiyacını arttırır. Ancak reaktörleri ısıtmak için kullanılan buhar biyogazdan elektrik üretmede kullanılan motorların soğutulmasıyla elde edilen buhardan karşılandığı için, tesisin net enerji üretimi değişmemektedir. Dolayısıyla temiz su kullanarak atığı seyreltmenin birçok mahzuru vardır. Bu yüzden atığı seyreltmek için temiz su yerine, EOKA'dan daha az katı madde içeriğine sahip farklı substratların (atıksu arıtma tesisi çamurları, çiftlik ve hayvan atıkları) kullanımına öncelik verilmelidir.

3.3.1.2 Tek Kademeli Kuru Sistemler

Katı atıkların orjinal halleriyle (suyla seyreltilmeden) arıtıldığı sistemlerde (kuru sistem) biyogaz üretiminin en az ıslak sistemler kadar yüksek olduğu 1980'li yıllardan beri bilinmektedir **(Spendlin ve Stegmann, 1998; Baeten ve Verstraete, 1993; Oleszkiewicz ve Poggi-Varaldo, 1997)**. Kuru sistemlerde aşılması gereken en önemli sorunlar, yüksek katı madde oranlarında biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlanması ile atığın iletimi (pompalanması) ve karıştırılmasıdır. 1980'lerden önceki endüstriyel arıtma tesisleri ıslak prosesler olarak kurulmuşken, bu tarihten itibaren kurulan tesislerin yarısı ıslak proses diğer yarısı ise kuru prosesler olarak kurulmuştur **(De Baere, 1999, 2005)**. Son 16 yılda Avrupa'da kurulan anaerobik çürütücüler incalendiğinde kuru sistemlerin ıslak sistemlerin önüne geçtiği görülmektedir (Şekil 3.6). Avrupa'da kurulu kapasitenin %44'ünü ıslak sistemler oluştururken %56'sı kuru sistemlere aittir **(De Baere, 2005)**.



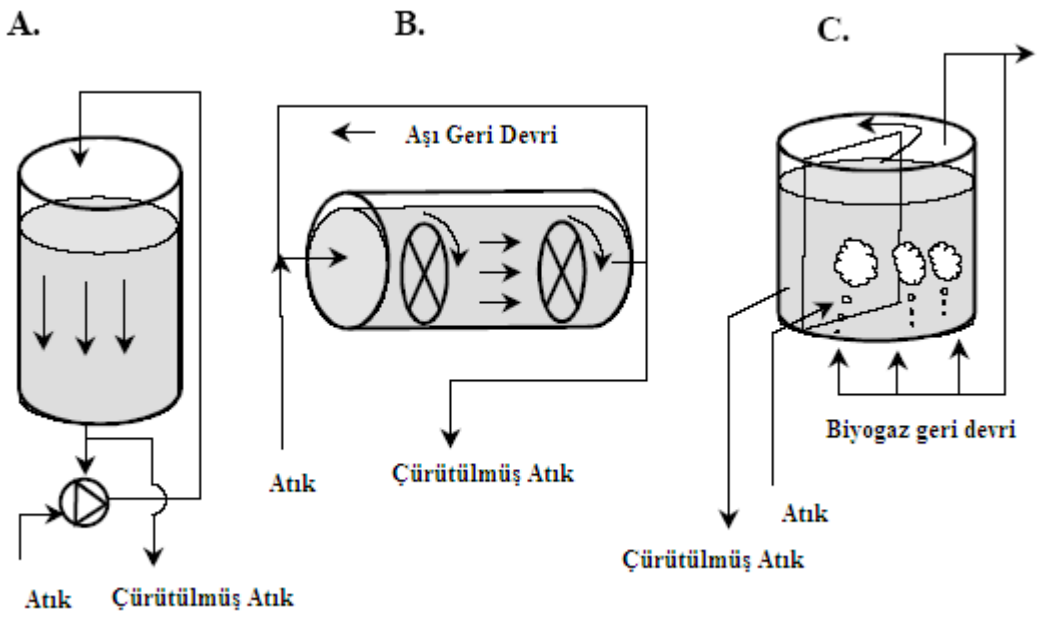
Şekil 3.6: Avrupa'da kurulu ıslak ve kuru sistemlerin kapasiteleri

Kuru sistemlerde reaktörün katı madde içeriği %20-40 arasında tutulur. Bu sayede sadece çok kuru substratları (>50%TKM) seyreltmek gerekmektedir **(Oleszkiewicz ve Poggi-Varaldo, 1997)**. Yüksek katı madde oranlarından dolayı bu tür atıkların karıştırılması ve ön arıtımı ıslak sistemlerden farklıdır.

Bu tür atıklar, taşıma bantlarıyla ya da viskozitesi yüksek akımların iletiminde kullanılan güçlü pompalarla taşınırlar. Bu tarz ekipmanlar ıslak sistemlerde kullanılan santrifüj pompalardan çok daha pahalı ve de sağlamdır. %20-50 arası katı madde içeriğine sahip atıklar bu tür pompalarla iletilebilir ve taş, cam, tahta gibi safsızlıklar pompaya zarar vermez. Atık, reaktöre beslenmeden önce yapılması gereken tek ön arıtma 40 mm'nin üzerindeki safsızlıkların temizlenmesidir. Bu işlem mekanik olarak ayrılmış EOKA'da döner eleklerle, kaynağında ayrılmış EOKA için ise öğütücülerle uygulanabilir **(Fruteau de Laclos ve diğ, 1997; De Baere ve Boelens, 1999)**. Elek ya da öğütücülerden geçen taş, cam gibi ağır inert maddelerin atıktan ayrılmasına gerek yoktur. Kuru sistemler için gerekli ön arıtma sistemleri ıslak sistemlere göre daha basittir.

Yüksek katılı reaktördeki atık, yüksek vizikositesi nedeniyle reaktörün içinde piston akımlı tipte hareket etmektedir. Bu durum tam karışımlı reaktörlerin kullanıldığı ıslak sitemlerin tam tersidir. Reaktörün piston akımlı olması sebebiyle, mekanik parçalar (karıştırıcı) gerekmez. Ancak bu tür reaktörlerdeki en önemli sorun arıtılan atığın biyokütle ile yeterli karışımının sağlamasıdır. Yeterli aşılamanın sağlanması ve bazı bölgelerde aşırı yüklenmelerin ve asidifikasyonun önlenmesi için çok önemlidir.

Atığın etkin karıştırılabilmesi bakımından genelde 3 tip reaktör tasarımı uygulanmaktadır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7: Tek kademeli "kuru" (yüksek katılı) reaktör tasarımları (A. Dranco, B. Kompogas, C. Valorga)

Dranco prosesinde karıştırma, reaktörün altından çekilen atığın taze atıkla birlikte reaktörün üst kısmına geri devrettirilmesiyle sağlanmaktadır (1 birim taze atık başına 6 birim çürütülmüş atık). Bu basit dizayn, katı madde oranı %20-50 arası atıklar için başarıyla kullanılabilmektedir. Kompogas prosesi de Dranco prosesine benzerdir, fakat farklı olarak piston akım yatay düzlemde gerçekleştirilir. Yatay piston akım, reaktör içerisinde düşük devirde dönen pervanelerle desteklenmiştir. Bu pervaneler aynı zamanda homojenizasyonu, gaz ayrımını ve ağır parçacıkların karışımını da sağlamaktadır. Bu sistemde, reaktör içerisindeki katı madde muhtevası ≈%23 olarak ayarlanmalıdır. Düşük değerlerde, cam, kum gibi ağır parçacıklar çökerek reaktör içinde birikebilmektedir. Daha yüksek katı madde oranları ise, akıma ve karıştırmaya karşı aşırı direnç göstermektedir. Valorga sistemi ise daha farklıdır, zira piston akım silindirik reaktörün içinde yatay düzlemde dairesel olarak gerçekleşmekte ve karıştırma işlemi 15 dakika aralıklarda reaktöre yüksek basınçla enjekte edilen biyogazla sağlanmaktadır **(Fruteau de Laclos ve diğ, 1997)**. Bu pnömatik karıştırma metodu oldukça etkilidir ve bu sayede arıtılan atığın tekrar reaktöre geri devrettirilmesine gerek kalmamaktadır. Bu tip karıştırma sisteminin en önemli

mahzuru gaz enjeksiyon deliklerinin sık sık tıkanması ve bunların bakımının çok zor olmasıdır. Kompogas sisteminde olduğu gibi, reaktör muhtevasını %30 KM'de tutabilmek için proses suyu reaktöre geri devrettirilmektedir. Ağır patiküller çökerek reaktörde birikim yapabileceklerinden, Valorga sistemi KM oranının %20'nin altında olduğu ıslak atıklar için uygun değildir.

Mekanik nedenler sebebiyle Kompogas reaktörünün kapasitesi sabittir, tesisin kapasitesi 15000 ya da 25000 ton/yıl kapasiteli reaktörleri paralel bağlayarak ayarlanır. **(Thurm ve Schmid, 1999)**. Diğer taraftan Dranco ve Valorga reaktörleri istenilen kapasiteye göre boyutlandırılabilir fakat 3300 m^3 ve 25 m'den yüksek dizayn edilmemektedirler.

a) Biyolojik Arıtma Performansı

Yüksek katılı (kuru) sistemlerde, atık seyreltilmeden reaktöre beslendiği için mikroorganizmaların ıslak sistemlerden daha fazla inhibisyona maruz kalacağı düşünülebilir. Ancak pilot ölçekli ve tam ölçekli çalışmalarda elde edilen yüksek organik yükleme değerleri, yüksek katılı sistemlerin düşük katılılara göre inhibisyondan daha az etkilendiğini göstermektedir. Kuru sistemlerde, ıslak sistemlerden daha yüksek organik yükleme değerlerine çıkılabilmektedir.

C/N oranının 20'den büyük olduğu atıkların arıtıldığı termofilik bir Dranco prosesinde amonyak inhibisyonunun görülmediği belirlenmiştir **(Six ve De Baere, 1992).** Amonyak inhibisyonu için sınır değerler anaerobik reaktör içindeki amonyum konsantrasyonu olarak verilebilir. 40^oC'de işletilen bir Valorga prosesi (Tilburg) 3g/l'ye kadar olan amonyum konsantrasyonlarında bile yüksek organik yüklemelere dayanabilmektedir **(Fruteau de Laclos ve diğ., 1997)**. Buna karşın, 52 ^0C'de işletilen bir Dranco prosesi ise maksimum 2,5g/l amonyum konsantrasyonuna kadar kararlılığını koruyabilmektedir. Bu sınır değerler "ıslak" sistemler için bildirilen değerlerden fazla yüksek değildir. Bunun nedeni kuru sistemlerde amonifikasyon miktarının ıslak sistemlere göre daha az olması ve bu yüzden daha az miktarda amonyum üretilmesi olabilir. Bunun diğer bir açıklaması ise kuru sistemlerde mikroorganizmaların toksik maddelere ve organik şoklara karşı daha iyi korunabiliyor olması olabilir. Tek kademeli kuru sistemlerin teknik, biyolojik, ekonomik ve çevresel açıdan üstünlük ve kısıtları Tablo 3.19'da özetlennmiştir.

Tablo 3.19: Tek kademeli "kuru" sistemlerin üstünlük ve kısıtları

Kriter	Üstünlükler	Kısıtlar
Teknik	• Reaktörün içerisinde harekertli parça yoktur • İnert ve plastiklerin ayrılmasına gerek yoktur • Kısa devre oluşmaz	• Islak atıklar (KM<%20) tek başlarına arıtılamazlar
Biyolojik	• Ön-arıtmada UKM kaybı daha azdır • Yüksek OYH • İnhibitörler reaktörün içerisine daha az yayılırlar	• İnhibitörleri temiz suyla seyreltme imkanı genelde yoktur
Ekonomik ve Çevresel	• Daha ucuz ön-arıtma • Daha küçük reaktörler • Tam hijyenizasyon • Çok az su kullanımı • Daha az ısıtma ihtiyacı	• Daha dayanıklı ve daha pahalı atık iletme malzemeleri (pompa, borular)

Uçucu katı madde giderimi bakımından ise yukarıda incelenen 3 farklı reaktör dizaynıda yaklaşık aynı performansı göstermektedir ve park-bahçe atıklarından 90 Nm^3/ton atık, yemek atıklarından 150 Nm^3/ton atık biyogaz üretebilmektedir (**Fruteau de Laclos ve diğ., 1997; De Baere, 1999)**. Bu değerler yaklaşık 210-300Nm^3CH_4/ton UKM ve 50-70% UKM giderimine karşı gelmekte olup, %40-70 UKM giderimi görülen "ıslak" sistemlere oldukça yakındır **(Weiland, 1992; Pavan ve diğ., 1999b; Westergard ve Teir, 1999)**. Kuru tip sistemlerde ağır parçacıklar ve köpük tabakası tahliye edilmediğinden dolayı ıslak tip sistemlere göre daha yüksek bir biyogaz üretimi beklenir.

Yüksek katılı "kuru" prosesler ile düşük katılı "ıslak" prosesler arasındaki farklılık, sürdürülebilir organik yükleme hızında belirginleşir. Hollanda'nın Tilsburg şehrindeki Valorga dizaynı tipindeki arıtma tesisinde 40 ^{0}C' de işletilen 3000 m^3'lük iki reaktörde, haftada 1000 ton sebze-meyve-bahçe atığı arıtılabilmektedir **(Fruteau de Laclos ve diğ., 1997)**. Bu değer 5 kg UKM/m^3 güne karşılık gelmektedir. Bu değer ıslak sistemler kadar yüksektir. Optimize edilmiş kuru sistemler daha da yüksek organik yüklemelerle işletilebilmektedir. Örneğin Belçika'nın Brecht şehrindeki Dranco tipi arıtma tesisi, yıllık ortalama 15 kg UKM/m^3 gün organik yükleme değerlerinde çalıştırılmaktadır **(De Baere, 1999)**. Bu değere atık hiç seyreltilmeden ulaşılabilmektedir. Yaz aylarında 14 gün çamur yaşında %65 UKM giderimi elde edilebilmektedir. Dranco prosesinde organik yükleme için tipik tasarım

değeri 12 UKM/m^3 gün'dür, bu değer ıslak sistemlerin 2 katıdır. Dolayısıyla, aynı miktar atığı arıtmak için gerekli Dranco reaktörü hacmi, ıslak tip reaktörlerin yarısı kadardır.

b) Ekonomik Ve Çevresel Değerlendirme

Islak ve kuru sistemlerin işletme ve ilk yatırım maliyetleri birbirine çok yakındır. Kuru tip sistemlerde kullanılan ekipman ve özel parçalar ıslak sistemlere göre daha pahalıdır, buna karşılık kuru sistemlerde atık için gereken ön arıtma ihtiyacı ve reaktör hacmi ıslak tip reaktörlere göre daha küçük ve ucuzdur. Kuru tip sistemlerdeki daha düşük ısı ihtiyacının genellikle ekonomik bir getirisi olmamaktadır (Fazla ısı ekonomik olarak değerlendirilemiyorsa). Bu ısı genellikle gaz motorlarındaki fazla (atık) ısıdan elde edilmektedir. Islak sistemlerdeki gibi üretilen elektriğin ~30%'u tesis içinde kullanılır.

Islak ve kuru tip sistemlerin arasındaki en büyük fark çevresel konularda ortaya çıkar. Islak sistemler 1 ton EOKA için 1m^3 temiz su gerektirirken, kuru sistemler 10 kat daha az su gerektirmektedir. Dolayısıyla kuru sistemlerde oluşan atık su miktarı çok daha azdır. Kuru sistemlerin diğer bir çevresel üstünlüğü de, reaktör içerisindeki piston akım sayesinde termofilik şartlarda atığın tam hijyenizasyonu sağlaması ve patojen içermeyen son ürün elde edilebilmesidir **(Baeten ve Verstraete, 1993)**.

3.3.2 İki Kademeli Sistemler:

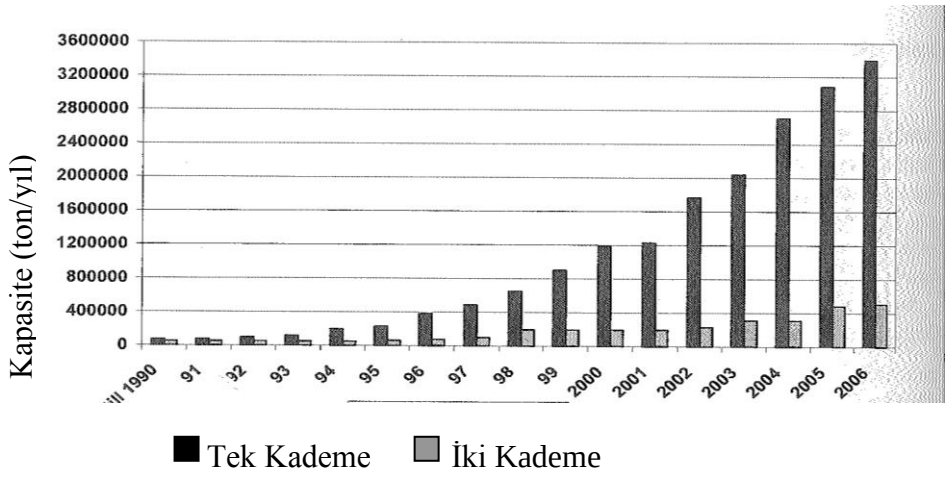
Anaerobik arıtma sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar farklı optimum çevresel şartları gerektirmektedir. Bu sebeple iki veya daha fazla kademeli sistemler geliştirilmiştir. Anaerobik arıtma sürecinin farklı adımlarında gerçekleşen reaksiyonları, ayrı ayrı reaktörlerde optimize etmek reaksiyon hızını ve biogaz miktarını arttırabilir **(Ghosh ve diğ., 1999)**. Bu amaçla genelde 2 kademeli sistemler kullanılır ve birinci reaktörde hidrolizin hız sınırlayıcı kademe olduğu hidroliz-asidifikasyon reaksiyonları, ikinci reaktörde ise yavaş mikrobiyal büyümenin hız sınırlayıcı olduğu asetojenesis ve metanojenesis reaksiyonları gerçekleşir **(Liu ve Ghosh, 1997; Palmowski ve Müller, 1999)**. Bu iki ana kademe farklı reaktörlerde gerçekleştiğinden, metan üretiminin gerçekleştiği ikinci reaktörü yüksek biyokütle konsantrasyonlarında ve yüksek çamur yaşlarında çalıştırmak mümkündür **(Weiland, 1992; Kübler ve Wild, 1992)**.

İki kademeli sistemlerin işletilmesinin tek kademeli sistemlerden daha kompleks olması nedeniyle, beklenen hız ve biyogaz artışıları her zaman elde edilemeyebilir **(Weiland, 1992)**. İki kademeli sistemlerin en önemli üstünlüğü, tek kademeli sistemlerde kararsız performanslara yol açabilen bazı atık türlerinin daha kararlı bir şekilde arıtılabilmesidir. İki kademeli sistemlerin üstünlük ve kısıtları Tablo 3.20'da özetlenmiştir.

Tablo 3.20: İki kademeli sistemlerin üstünlük ve kısıtları

Kriter	Üstünlükler	Kısıtlar
Teknik	• Değişik tasarımların yapılabilmesine uygunluk	• Kompleks proses
Biyolojik	• Selüloz içeriği az olan kolay ayrışan (mutfak atıkları) atıklar için çok uygundur • C/N<20 olan atıkların arıtımı için en uygun tasarım	• Katı kısım metan reaktörüne gönderilmediğinde düşük metan üretimi
Ekonomik ve Çevresel	• Son üründe (kompost) daha az ağır metal içeriği (katı kısım metan reaktörüne beslenmediğinde)	• Daha yüksek ilk yatırım maliyeti

Oldukça kolay ayrışabilen atıkların arıtıldığı endüstriyel bazdaki uygulamalarda ise genelde daha basit olan tek kademeli sistemler tercih edilmektedir. Bu tür uygulamalarda biyolojik stabilite; tamponlayıcı madde eklenmesi, atıkların farklı atıklara birlikte arıtılması veya çok sıkı kontrol edilen besleme hızı ile kontrol edilmektedir **(Weiland, 2000)**. Endüstriyel uygulamalarda kurulu arıtma kapasitesinin yalnızca %10'unu iki kademeli sistemler oluşturmaktadır **(De Baere, 1999, 2005) (**Şekil 3.8**).**



Şekil 3.8: Avrupa'da kurulu tek ve iki kademeili sistemlerin toplam kapasitesi

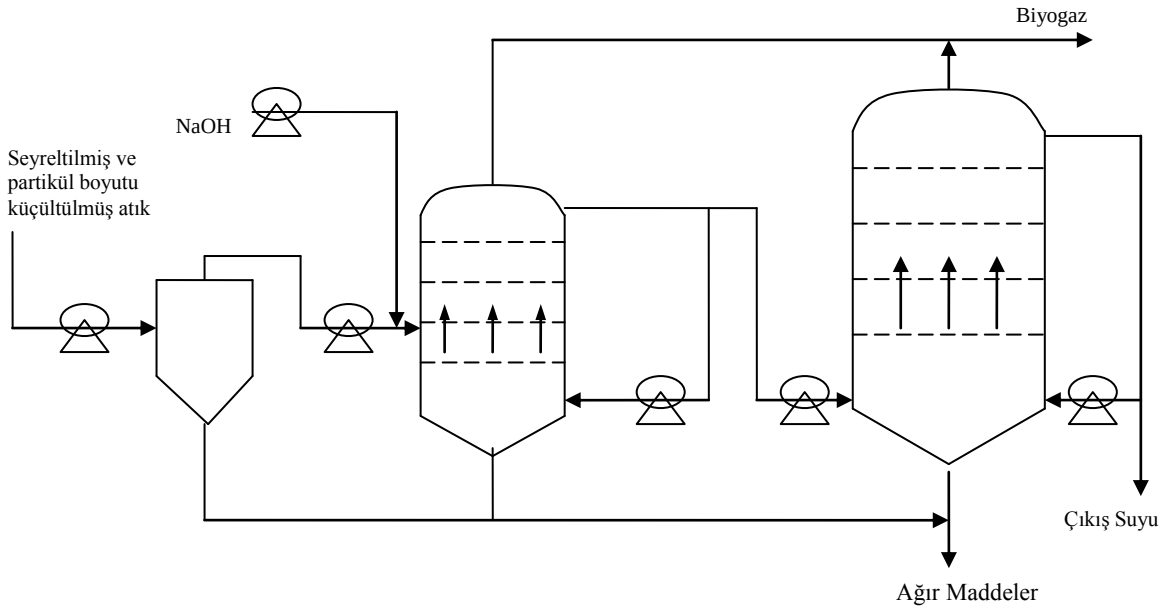
İki kademeli sistemler genelde ikinci reaktördeki biyokütle bekleme süresine göre sınıflandırılmaktadır. Bu kriterin kullanılmasının en büyük nedeni, reaktörün biyolojik stabilitesini belirlemesidir. Kararsız performansın en önemli nedenleri atığın heterojenliği, organik yüklemedeki değişkenlikler ya da azot gibi inhibe edici maddeleri aşırı miktarda barındıran atıklardır. İki kademeli sistemlerin hepsi organik yüklemedeki değişkenliklere karşı bir miktar koruma sağlamaktadır. Buna rağmen, sadece biyokütle konsantrasyonunun ve çamur yaşının yüksek olduğu iki kademeli sistemler, yüksek azot ve diğer inhibitörlerin konsantrasyonlarına dayanabilmektedir **(Weiland, 1992)**. Bu sebeple 2 kademeli tasarımların birçoğunda ikinci reaktörde çamur yaşı yüksek tutulur.

3.3.2.1 İki Kademeli Çamur Yaşı Düşük "Geri Devirsiz" Sistemler

Laboratuvar araştırmalarında kullanılan en basit iki-kademeli sistem tasarımı, birbiri ardına seri bağlanmış 2 tam karışımlı reaktör şeklindedir **(Pavan ve diğ., 1999; Scherer ve diğ, 1999)**. Kullanılan reaktörlerin teknik özellikleri tek kademeli "ıslak" sistemlere çok benzemektedir. Atıklar 1. çürütücüye girmeden önce öğütülür ve %10 KM içerecek şekilde proses suyuyla seyreltilir.

Diğer bir tasarım kombinasyonu ise "ıslak-ıslak" veya "kuru-kuru" şeklinde çalışan iki piston akımlı reaktörün seri bağlanmasıyla elde edilebilir. Örneğin; ıslak-ıslak çalışan Schwarting-Uhde prosesinde, %12 TKM'ye seyreltilmiş ve partikül çapı küçültülmüş kaynağında ayrılmış organik atık reaktör içerisine yerleştirilmiş delikli plakalar arasında dikey yönde ilerler (Şekil 3.9). Dikey yöndeki üniform hareket kesikli çalıştırılan pompalarla sağlanır. Bu hareket aynı zamanda atığın karışımını da

sağlamaktadır **(Trösch ve Niemann, 1999)**. Dikey yönlü bu hareket biyogazı da yukarı yönde iter. Bu dizaynda reaktör içerisinde hareketli parça olmadan, kesikli çalışan pompalarla atığın karışımı sağlanabilmektedir. Sistem piston akımlı çalıştığından kısa devreler oluşmamakta ve termofilik şartlarda uygulandığında atığın hijyenizasyonu da sağlanmaktadır. Ayrıca diğer ıslak reaktörlerde görülen köpük oluşumu da görülmez. Ancak geçirimli plakalar çok kolay tıkanabildiği için bu proses nisbeten daha saf (plastik, cam, metal gibi inert parçalar içermeyen) ve kolay ayrışabilen atıklar için uygundur.



Şekil 3.9: Partikül boyutu küçültülmüş (≈ 1mm) ve %12 KM'ye seyreltilmiş KA-EOKA'ya uygulanılabilen iki kademeli "ıslak-ıslak" piston akımlı sistem (Schwarting-Uhde prosesi)

BRV prosesinde (ıslak-kuru tasarım) ise, kaynağında ayrılmış ve %34 TKM içeriğine ayarlanmış organik atıklar önce aerobik şartlarda işletilen hidroliz reaktörüne beslenir. Bu reaktörde atık kısmi hidrolize uğramakta ve solunum nedeniyle atığın %2'si kaybedilmektedir. Hidroliz prosesinin mikro-aerobik şartlarda yapılmasının en önemli nedeni, solunum sebebiyle kaybedilen KOİ'ye karşılık sıvı faza geçen KOİ miktarının çok daha fazla olmasıdır **(Wellinger ve diğ., 1999; Capela ve diğ., 1999)**. Takriben 2 günlük hidroliz süresinden sonra, hidroliz edilen atık yatay yönde piston akım modunda işletilen metan reaktörlerine alınır. Arıtma işlemi 55^{o}C'de ve %22 TKM'de 25 gün sürer. Sistemin en önemli avantajları, metan reaktörünün kuru

şartlarda işletilmesinden dolayı reaktör hacimlerinin küçük olması ve piston akım sonucu atığın tam hijyenizasyonunun sağlanmasıdır.

a) İki Kademeli Geri Devirsiz Sistemlerin Biyolojik Arıtma Performansı

İki kademeli sistemlerin en önemli üstünlüğü sebze-meyve atıkları gibi kolay ve hızlı ayrışabilen atıkların yüksek bir biyolojik kararlılıkta arıtılabilmesidir **(Pavan ve diğ., 1999)**. Çok hızlı hidroliz olabilen sebze meyve atıkları, tek ve iki kademeli laboratuvar ölçekli reaktörlere beslendiğinde, tek kademeli sistem 3,3 kgUKM/m^3.gün organik yüklemede proses stabilitesini kaybetmesine rağmen iki kademeli sistem 7 kgUKM/m^3.gün OYH'larında bile stabilitesini kaybetmemiştir **(Pavan ve diğ., 1999)**. Buna karşın atığın homojen karışımına ve sabit organik yükleme hızlarında reaktöre beslenmesine özel önem verilirse, tek kademeli sistemler de çift kademeliler kadar güvenilir ve stabil çalışabilmektedir **(Weiland, 1992)**.

Organik yükleme hızlarındaki kısa dönemli salınımlar, tek kademeli sistemlerde kısa dönemli aşırı yüklenmelere neden olabilir. Ancak iki kademeli sistemlerde OYH'ndaki dalgalanmalar 1. kademe tarafından dengelenmekte, bu sayede 2. kademeye uygulanan organik yükleme hızı zamana göre üniform bir özellik göstermektedir. Ön çürütücünün bu dengeleme etkisi özellikle metan üretiminin hız sınırlayıcı olduğu selüloz içeriği az olan atıkların arıtımında çok faydalıdır **(Edelman ve diğ., 1999)**. Bu sayede 2. reaktördeki metan üretim reaksiyonları aşırı organik yüklemeden korunmaktadır. Hidroliz safhasının hız belirleyici adım olduğu yavaş ayrışabilen birçok atık türünde ise şok yükler inhibisyona neden olmayabilir **(Noike ve diğ. 1985)**.

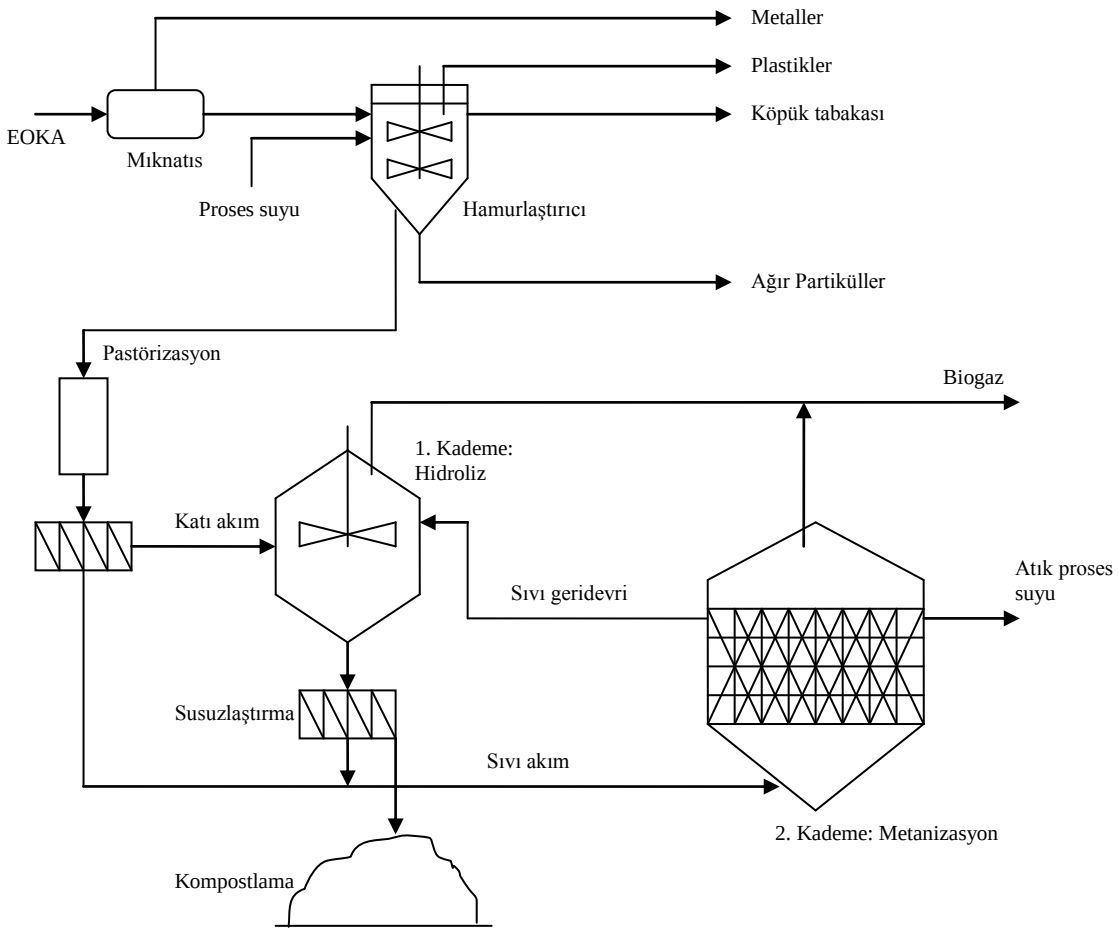
Çamur yaşı ve reaktör içi biyokütle konsantrasyonu yüksek olmayan iki kademeli sistemler ve tek kademeli sistemler biyogaz üretimi ve OYH_{maks} açısından karşılaştırıldığında, iki sistem arasında çok az fark olduğu görülmektedir. Örneğin; BRV prosesi 8 kgUKM/m^3.gün, Schwarting-Udhe prosesi ise maksimum 6 kgUKM/m^3.gün organik yükleme hızlarında işletilebilmektedir **(Trösch ve Niemann, 1999)**. Bu değerler, tek kademeli sistemlerin organik yükleme hızlarına oldukça yakındır.

3.3.2.2 İki Kademeli Çamur Yaşı Yüksek Sistemler

Biyolojik raeksiyonların hızını arttırmak, şok yüklerden ve inhibe edici maddelerden minumum düzeyde etkilenen daha kararlı bir sistem tasarımı için, ikinci kademede bulunan ve yavaş çoğalan metanojenlerin miktarının arttırılması istenir. Bu iki şekilde gerçekleştirilebilir.

İkinci kademedeki metanojenlerin konsantrasyonlarını arttırmak için kullanılabilecek ilk metod, hidrolik bekleme süresi ve çamur (yaşı) bekleme süresinin metan reaktöründeki katı madde içeriği arttırılarak birbirlerinden ayrılmasıdır. Ancak arıtılan sübstratın %15'inden fazlası inert katı madde ise, reaktörün içerisinde biriken katı maddede aktif biyokütle oranı giderek düşecektir. Dolayısıyla bu yöntem sadece hızlı hidrolize olabilen ve biyolojik ayrışabilirliği yüksek mutfak ve kapalı sebze pazarı/süpermarket atıkları için uygundur **(Weiland, 1992; Madokoro ve diğ., 1999)**. Katı madde içeriğini arttırmanın diğer yolları, reaktöre içsel çöktürme entegre etmek yada ikinci kademenin çıkış suyunu bir membran sistemi ile filtre ederek elde edilen çamuru reaktöre geri döndürmektir **(Madokoro ve diğ., 1999)**.

Çamur yaşını arttırmanın bir diğer yolu ise ikinci kademeyi (metanojenik reaktör) biyofilm oluşumuna imkan veren bir destek maddesi ile dizayn etmektir. Bu sayede, yüksek biyokütle konsantrasyonları ve uzun çamur yaşları elde edilebilmektedir. Bu tasarımın en önemli mahzuru, ikinci reaktöre beslenen atığın askıda katı madde içeriğinin çok düşük olması gerekliliğidir. Bu yüzden hidroliz aşamasından çıkan atığın askıda katı maddesi giderilmelidir. Bu prensibe dayanan 2 proses geliştirilmiştir.



Şekil 3.10: İkinci kademenin biyofiltre olarak tasarlandığı çift kademeli "ıslak-ıslak" tip proses (BTA prosesi)

BTA prosesinde (Şekil 3.10), hamurlaştırıcıdan çıkan atık (%10 katı madde) önce pastörize edilir ve sonra susuzlaştırılır. Susuzlaştırma aşamasında elde edilen sıvı kısım metan reaktörüne gönderilir **(Kübler ve Wild, 1992)** ve katı kek ise proses suyuyla ıslatılarak, mezofilik şartlarda çalışan tam karışımlı bir reaktörde (θ_h = 2-3 gün) hidroliz edilir. Hidroliz reaktörünün pH'sını 6-7 arasında tutabilmek için metan rektörünün proses suyu geri devrettirilir. Hidroliz reaktörünün çıkış akımı tekrar susuzlaştırılır ve sıvı kısım metan reaktörüne gönderilir. Metan reaktörü sadece katı madde oranı düşük sıvı akımları arıttığından biyofiltre olarak tasarlanabilir. Teknik açıdan bu sistem ıslak sistemlerin tüm mahzurlarını (kısa devreler, köpük oluşumu, ağır partiküllerin dibe çökmesi, boruların büyük partiküllerle tıkanması ve hamurlaştırıcıdan atılan maddelerle birlikte %10-30 arası uçucu organik madde kaybı gibi) içerir. Bu sistemin en önemli dezavantajı ise, diğer sistemlerin tek bir reaktörle yapabildiği arıtımın dört ayrı reaktörle gerçekleştirilebilmesidir.

Biopercloat prosesinde, BTA sisteminden farklı olarak ilk kademe "kuru" ve mikro-aerobik şartlarda gerçekleştirilmekte ve hidroliz reaksiyonunu hızlandırmak için atık üzerine sürekli olarak proses suyu geri devrettirilmektedir **(Edelmann ve diğ., 1999; Wellinger ve diğ., 1999)**. Elde edilen atıksu (≈ 100 kgKOİ/l) destek malzemesiyle doldurulmuş piston akımlı bir anaerobik filtreye beslenir. İlk kademenin aerobik olması ve ikinci kademenin biyofilm büyüme şeklinde olması sistemin 7 gün gibi düşük bekleme sürelerinde çalışabilmesini sağlamaktadır.

a) İki Kademeli Yüksek Çamur Yaşlı Sistemlerin Biyolojik Performansı

Metan reaktörünün biyofiltre olarak tasarlandığı iki kademeli sistemlerde, yüksek biyokütle konsantrasyonları elde edilebilir. Bu nedenle iki kademeli sistemler inhibisyona karşı daha dayanıklıdır. Organik olarak ayrışabilirliği yüksek tarıma dayalı bir endüstrinin atıklarının arıtımında kullanılan tek kademeli pilot sistem 4 kgUKM/m^3 organik yükleme ve 5 gNH_4^+/l konsantrasyonlarında stabilitesini kaybederken, 2 kademeli sistem 8 kgUKM/m^3.gün organik yüklemelerde bile rahatlıkla çalışabilmektedir **(Weiland, 1992)**.

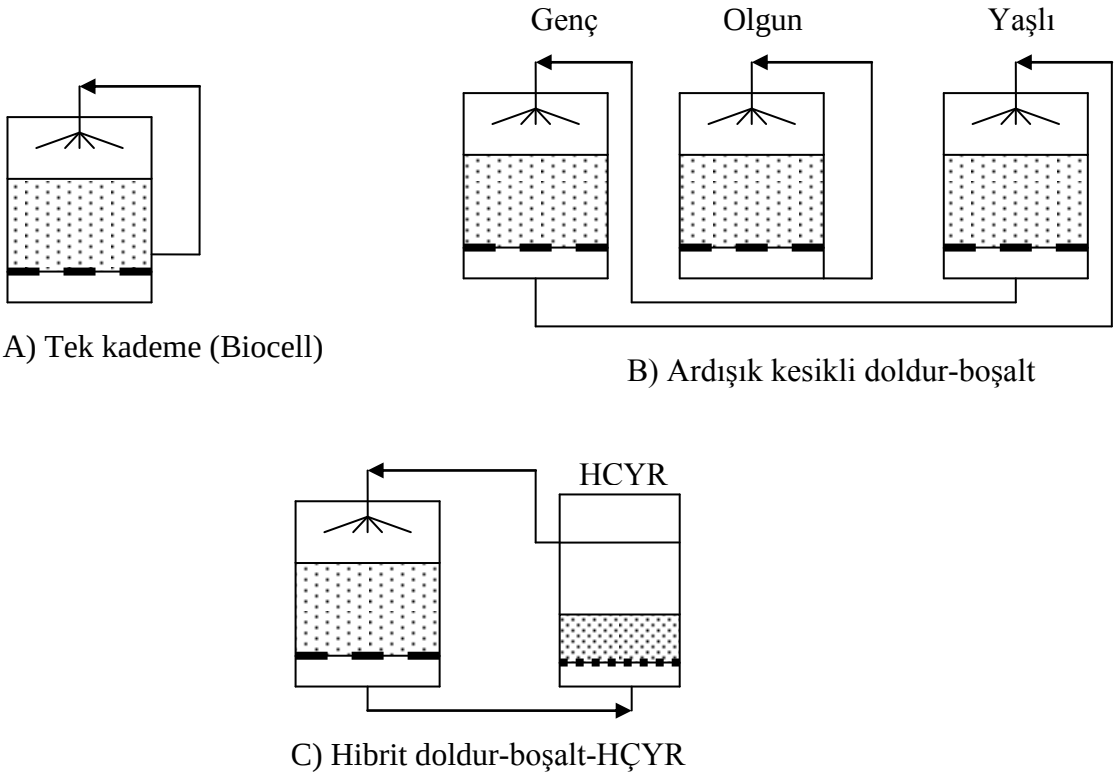
İki kademeli sistemlerin diğer bir üstünlüğü de yüksek organik yükleme hızlarında işletilebilmeleridir. BTA prosesinde 10 kgUKM/gün, Biopercloat sisteminde 15 kgUKM/gün organik yüklemeler yapılabilmektedir. Fakat kısa hidroliz süreleri nedeniyle atık içerisinde kalan kaba partiküler organik maddeler reaktörlere beslenemediğinden dolayı biyogaz üretimi %20-30 düşmektedir **(Kübler ve Wild, 1992; Garcia ve Schalk, 1999; Wellinger ve diğ., 1999)**.

3.3.3 Doldur-Boşalt Sistemler

Doldur-boşalt sistemlerde, reaktörler aşı maddesi eklenerek veya eklenmeden taze atıkla doldurulur. Reaktöre beslenen atığın katı madde içeriği %30-40 arasındadır. Doldur-boşalt sistemler düzenli depo alanları gibi gözükse de 2 nedenle düzenli depo alanlarında üretilen biyogazdan 50-100 kat daha fazla biyogaz üretebilmektedirler. Bunlardan birincisi, sızıntı suyunun reaktöre sürekli geri devrettirilmesidir. İkincisi ise doldur-boşalt reaktörlerin düzenli depolama alanlarında görülebilecek sıcaklıklardan daha yüksek ve kontrol edilen sıcaklıklarda işletilmesidir.

Doldur-boşalt sistemlerin basit tasarım ve kontrolü, ağır ve kaba parçalardan etkilenmemesi, düşük yatırım ve işletme maliyetleri bu sistemleri özellikle gelişmekte olan ülkeler için cazip kılmaktadır **(Ouedragogo, 1999)**.

Asit ve metan üretimi safhalarının gerçekleştiği yere göre 3 tip doldur-boşalt sistem dizaynı geliştirilmiştir (Şekil 3.11).



A) Tek kademe (Biocell)

B) Ardışık kesikli doldur-boşalt

C) Hibrit doldur-boşalt-HÇYR

Şekil 3.11: Farklı doldur-boşalt reaktörlerde sızıntı suyu geri devir seçenekleri

Tek kademeli doldur-boşalt reaktörlerde sızıntı suyu reaktörün üzerine geri devrettirilir. Bu işlem Biocell prosesinin temel prensibidir. Hollanda'da bu prosesi uygulayan 35.000 ton/yıl kapasiteli tam ölçekli bir tesis kaynağında ayrılış organik katı atığı başarıyla arıtmaktadır **(ten Brummeler, 1999)**. Atık 480 m^3 efektif hacimli 14 adet paralel çalışan betonarme reaktöre doldurulmaktadır. Reaktörlerin altındaki bölmelerde toplanan sızıntı suyu reaktörlerin üst kısımlarından püskürtülmektedir. Bu sistemin ve diğer doldur-boşalt sistemlerin en önemli mahzuru geçirimli tabakanın tıkanabilmesidir. Bu problem, reaktör içerisine 4 m'den daha yüksek atık doldurulmayarak ve taze atığı boşluk arttırıcı malzeme ile karıştırarak (1 ton taze atığa 1 ton susuzlaştırılmış çürütülmüş atık ve 0,1 ton tahta talaşı karıştırılır.) önlenmeye çalışılır **(ten Brummeler, 1999)**. Çürütülmüş atıkla karıştırılarak hem aşılama yapılmakta, hem de taze atığın seyrelmesi sağlanmaktadır. Bu tür reaktörler

açılır ve boşaltılırken patlayıcı koşullar oluşabileceğinden dolayı güvenlik önlemleri alınmalıdır.

Ardışık kesikli doldur-boşalt tip reaktörlerde ise, yüksek konsantrasyonda uçucu yağ asiti içeren genç bir reaktörün sızıntı suyu, metanojenik safhaya geçmiş daha olgun bir reaktöre devrettirilmektedir. Olgun reaktörün düşük konsantrasyonda uçucu asit içeren ve pH tamponlama kapasitesi yüksek olan sızıntı suyu ise, genç reaktöre devrettirilir. Bu konfigürasyon çapraz aşılamayı sağlamakta ve bu sayede taze atığı aşıyla karıştırma gereği kalmamaktadır.

Hibrit doldur-boşalt-HÇYR tarzı tasarımda ise, metan üretimi havasız çamur yataklı reaktörde (HÇYR) gerçekleştirilir. Anaerobik mikroorganizmaların granüller oluşturduğu HÇYR'ler yüksek konsantrasyonlarda uçucu yağ asidi içeren sıvı atıkları, yüksek organik yüklemelerde arıtabilmek için oldukça uygundur **(Anderson ve Saw, 1992; Chen, 1999)**. Doldur-boşalt sistemlerin en önemli üstünlük ve kısıtları Tablo 3.21'de özetlenmiştir.

Tablo 3.21: Doldur-boşalt sistemlerin üstünlük ve kısıtları

Kriter	Üstünlükler	Kısıtlar
Teknik	• Basit tasarım • Düşük teknoloji • Safsızlıklardan etkilenmez	• Tıkanma problemleri • Boşluk arttırıcı madde gereksinimi • Reaktörler boşaltılırken patlama riski
Biyolojik	• Çok sayıda reaktör kullanıldığından oldukça güvenilir bir prosestir	• Kanallanmalar nedeniyle düşük biyogaz verimi • Düşük OYH
Ekonomik ve Çevresel	• Ucuz, gelişmekte olan ülkelere uygun • Düşük su tüketimi	• Çok geniş alan ihtiyacı

a) Doldur boşalt sistemlerin biyolojik arıtma performansı

Hollanda'daki kurulu bir BIOCELL tesisinde kaynağında ayrılmış evsel organik katı atıktan, 70 kg biyogaz/ton atık üretilebilmektedir. Bu değer aynı atık türünü arıtan tek kademeli sürekli beslemeli sistemlerden %40 daha düşüktür **(Saint-Joly ve diğ., 2000; De Baere, 1999)**. Bu düşük verimin en önemli nedeni, reaktör içerisinde oluşabilen kanallanmalardır. Kanallanma nedeniyle sızıntı suyu reaktöre üniform dağılmamakta ve belirli yollar izlemektedir. Bu da sistemin biyogaz verimini düşürmektedir. BIOCELL prosesinin organik yükleme hızı sürekli beslemeli

sistemlerden çok düşük değildir. Hollanda'daki BIOCELL tesisi 3,6 kg UKM/m^3.gün organik yükleme hızına göre tasarlanmış olup, yaz aylarında 5,1 kgUKM/m^3.gün OYH'larında da sorunsuz çalışabilmektedir **(ten Brummeler, 1999)**.

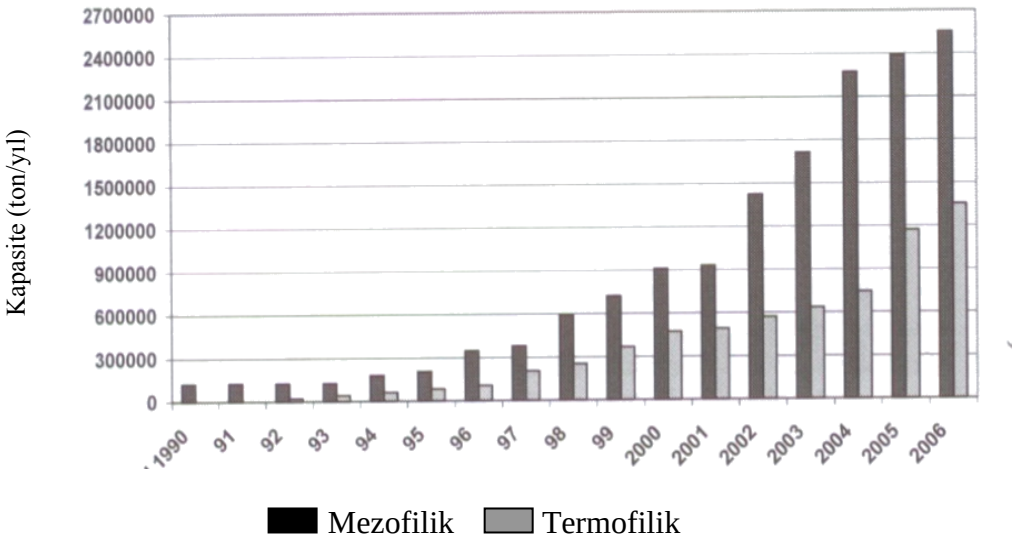
Ardışık kesikli doldur-boşalt reaktörlerde ise, üretilen uçucu asitlerin olgun reaktörlerde hızlı bir şekilde giderilmesi reaksiyon hızlarını arttırmaktadır. Bu sayede proses performansı daha güvenilir bir hale gelir ve biyogaz kompozisyonu daha az değişir **(O'Keefe ve diğ., 1992; Silvey ve diğ., 1999)**. 55^0C'de işletilen pilot reaktörlerde 3,2 kgUKM/m^3.gün OYH'larında, maksimum biyogaz üretim potansiyelinin %80-90'ı kadar biyogaz elde edilebilmiştir **(O'Keefe ve diğ., 1992; Silvey ve diğ., 1999)**.

b) Doldur boşalt sistemlerin ekonomik ve çevresel değerlendirmesi

Doldur-boşult sistemler teknik olarak daha basit olduğundan, ilk yatırım maliyetleri sürekli sistemlerden ≈ %40 düşüktür **(ten Brummeler, 1992)**. Ancak gerek yüksekliklerinin sürekli beslemeli kuru sistemlerin %20'si, gerekse OYH'larının bu sistemlerin yarısı kadar olması nedeniyle, sürekli beslemeli kuru sistemlerden 10 kat daha fazla alan gerektirmektedirler. İşletme maliyetleri ise diğer sistemlerden bir miktar daha azdır **(ten Brummeler, 1992)**.

3.3.4 Termofilik ve Mezofilik Sistemler

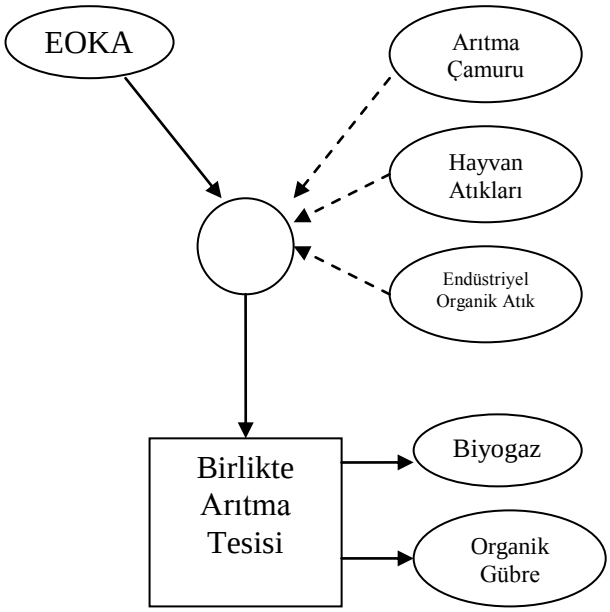
Anaerobik çürütme genelde mezofilik sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bunun ana nedeni, termofilik sistemlerin kararlılığının daha düşük olması ve daha kolay proses arızaları oluşturma riskidir. Buna rağmen son 15 senede birçok tam ölçekli termofilik tesis devreye alınmıştır (Şekil 3.12). Ayrıca Danimarka'daki tüm merkezi biyogaz tesisleri de termofilik şartlarda çalışmaktadır. Tüm bunlar termofilik proseslerin etkin izleme ve kontrol yoluyla oldukça kararlı bir şekilde çalıştırılabildiğinin bir göstergesidir. Termofilik şartlarda reaksiyon hızları daha yüksek olduğundan, sistem daha düşük bekletme sürelerinde işletilebilir. Termofilik işletme şartları atığın daha iyi hijyenize olmasını sağlar. EOKA, hayvan atıkları ve arıtma çamurunda bulunabilecek patojenler termofilik şartlarda bir kaç saat içinde yok edilebilmektedir. Ayrıca atık içerisinde bulunabilen zararlı ot tohumları ve fitalatlar, bilhassa hipertermofilik (67 ^{o}C) şartlarda yok edilebilir ve bu sayede çürütücü çıktısının tarımsal amaçlı kullanım kalitesi arttırılabilir **(Hartmann ve Ahring, 2005)**.



Şekil 3.12: Avrupa'da mezofilik ve termofilik tesislerin toplam kurulu kapasiteleri

3.4 EOKA'nın Diğer Atık Türleri ile Birlikte Havasız Arıtımı

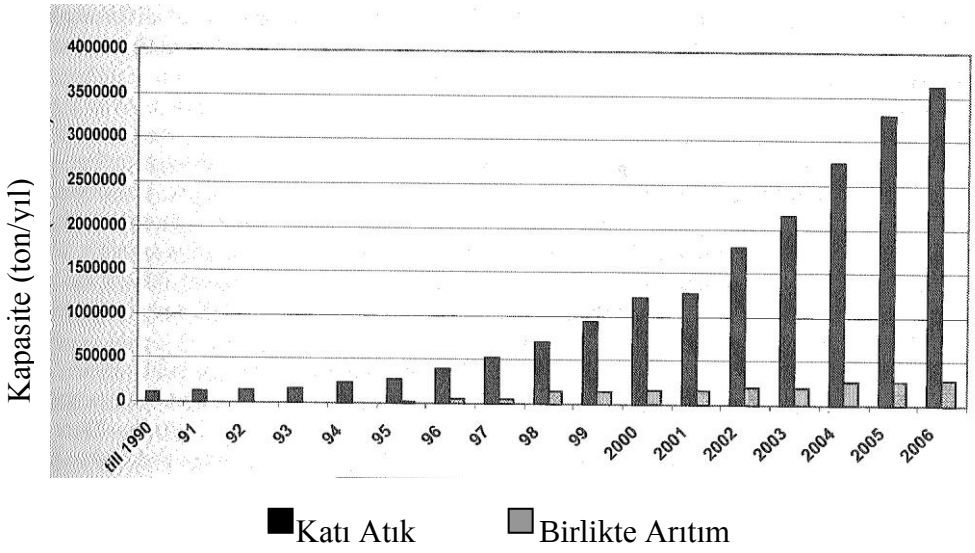
Evsel organik katı atığın (EOKA) birçok özelliği bu atıkların anaerobik arıtımını zorlaştırmaktadır (yüksek C/N oranı, pH ve yüksek katı madde içeriği). Farklı atık türülerinin EOKA ile birlikte arıtımı anaerobik proseslerin atık yönetimi çerçevesinde optimize edilmesine olanak sağlamaktadır. Birlikte arıtım kavramı, farklı atık türlerinin tek bir entegre arıtma tesisinde arıtımını içermektedir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13: EOKA ile birlikte arıtmanın prensibi

Birlikte arıtım yaklaşımı organik atıklardan elde edilebilecek biyogaz miktarını arttırarak, biyolojik arıtma tesislerin işletimini ekonomik olarak daha fizibil hale getirmektedir **(Ahring ve diğ. 1992)**. Birlikte arıtım yolu ile organik atığın anerobik arıtımı sonucunda hem atık stabilizasyonu hem de gübre (kompost) eldesiyle beraber enerji üretimi de sağlanmaktadır. Bu bakış açısıyla organik atık değerli bir kaynak özelliği kazanmaktadır. Birlikte arıtım, yıl boyunca kalite ve karakteristik bakımından önemli derecede değişkenlik gösteren organik katı atığın daha stabil bir şekilde arıtımına da imkan verir sağlar **(Angelidaki ve Ahring, 1997; Ahring, 1995)**.

Birlikte arıtım yaklaşımı son yıllarda birçok tarımsal ve endüstriyel organik atık tipine başarıyla uygulanmaktadır. Örneğin Danimarka'da (Merkezi Ortak Biyogaz Tesisleri) birlikte arıtım hayvan atıklarının ve endüstriyel organik atıkların arıtımında, 1980'lerin ortalarından beri başarıyla kullanılmaktadır **(Danimarka Enerji Ajansı, 1995)**. Buna karşın Şekil 3.14 görülebileceği üzere, Avrupada arıtılan EOKA'nın sadece %7'si birlikte arıtım yaklaşımı ile arıtılmaktadır **(De Baere, 2000, 2005)**.

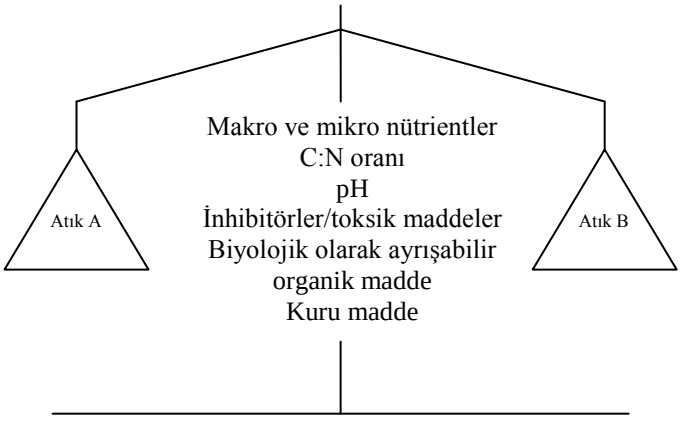


Şekil 3.14: Avrupa'da katı atığın tekil olarak veya diğer atıklarla birlikte arıtıldığı tesislerin kurulu kapasiteleri

Anaerobik arıtma tesislerinde birlikte arıtım uygulamalarıyla elde edilebilecek başlıca aşağıdaki faydalar sağlanır:

- Metan geri kazanım veriminin artması
- Proses stabilitesinin artması
- Daha iyi bir atık yönetiminin sağlanması
- Farklı atık akımlarının tek bir entegre arıtma tesisinde toplanmasının getireceği ekonomik yararlar
- Daha büyük kapasitedeki merkezi arıtma tesisleriyle arıtılabilecek atık miktarının artması

Birlikte arıtım yaklaşımında kilit nokta farklı substratlar içerisindeki birçok parametrenin (makro ve mikro besi maddeleri, C/N oranı, pH, inhibitörler ve toksik bileşikler, biyolojik olarak ayrışabilir organik madde, kuru madde) karışık substrat içerisinde dengelenmesini sağlamaktır (Şekil 3.15).



Şekil 3.15: Birlikte arıtım sayesinde atıkların pek çok özelliği dengelenebilir

Kararlı bir proses performansı için besi maddelerinin dengelenmesi, uygun bir C/N oranı ve stabil pH değeri gerekmektedir. Yüksek C/N oranı sistemde azot eksikliğine sebep olurken, düşük C/N oranı amonyak toksisitesine neden olur. Atıktaki nutrient yetersizliği nutrient bakımından zengin bir atık tipiyle yapılacak birlikte arıtım neticesinde giderilebilir. Amonyak toksisitesi sıvı fazdaki amonyak konsantrasyonunun seyreltilmesiyle veya C/N oranının ayarlanmasıyla giderilebilir **(Kayhanian ve Tchobanoglus, 1992)**. Uçucu yağ asitleri konsantrasyonundaki artış sonucu meydana gelen pH düşmesi yüksek tamponlama kapasitesine sahip atık ilavesiyle dengelenebilir.

Biyolojik olarak zor/yavaş ayrışabilen organik atıkların (ligno-selüloz) kolay ayrışabilen organik atıklarla birlikte arıtımı biyogaz veriminin artması yönünde fayda sağlamaktadır. EOKA gibi yüksek katı madde içeriğine sahip atıkların birlikte arıtım yaklaşımı içerisinde çiftlik atıkları gibi daha az katı madde oranına sahip atıklarla karıştırılarak arıtılması pompalama ve mekanik arıtımla ilgili oluşabilecek problemlerin en aza indirilmesini sağlar **(Angelidaki ve Ahring, 1997)**.

Birlikte arıtım yaklaşımı ile EOKA'nın anaerobik olarak arıtılmasının sağladığı en önemli fayda, EOKA içerisindeki kolay ayrışabilir organik madde oranının yüksek olmasıdır. Bu sayede 330 l/kgUKM' ye kadar metan gazı elde edilebilmektedir **(Rintala ve Jarvinen, 1996; Six ve De Baere, 1992)**.

Birlikte arıtım düşük katılı (ıslak) ve yüksek katılı (kuru) sistemlerin her ikisinde de uygulanılabilmesine rağmen daha çok düşük katılı sistemlerde kullanılmaktadır. Yüksek katılı sistemlerde farklı atık türlerinin birlikte arıtılması, atığın nütrient dengesini sağladığından proses performansını arttırır. Düşük katılı sistemlerde ise, seyreltik atıklar (düşük katı madde oranına sahip) EOKA ile birlikte arıtılarak EOKA'nın katı madde içeriği düşürülebilir.

EOKA'ın C/N oranı, içerisindeki bileşenlere göre değişiklik göstermektedir. EOKA içerisindeki organik bileşenlerin farklı C/N oranları vardır. Mutfak atıklarında biyolojik olarak ayrışabilen C/N < 20 olabilirken, kağıt atıklarında bu oran 100'den bile büyük olabilmektedir. Yüksek katılı anaerobik çürütücülerde optimum C/N oranı 25-30 arasıdır **(Kayhanian ve Tchobanoglus, 1992; Kayhanian ve Hardy, 1992)**.

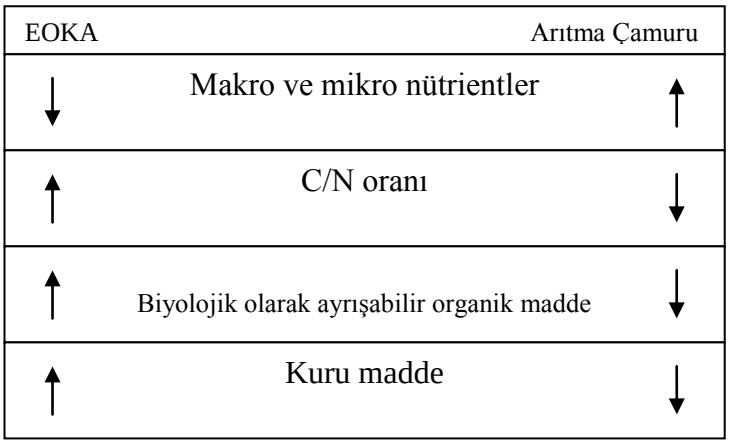
EOKA içerisindeki toksik bileşikler incelendiğinde, kadmiyumun daha çok bahçe atıklarından kaynaklandığı, fitalatların ise daha çok evsel atıklardan (plastik poşetler) ileri geldiği bulunmuştur **(Kjolholt ve diğ., 1998)**. EOKA içerisindeki safsızlıklar (plastik, cam, metal) birlikte arıtımdan çıkan çamurun tarımsal amaçlı kullanımını da sınırlandırmaktadır. Bu safsızlıklar ve ağır metaller EOKA'nın toplanma mekanizmasıyla ilgilidir. KA-EOKA, MA-EOKA'ya göre daha az safsızlık ve ağır metal içerir **(Richard ve Woodbury, 1992; Ahring ve Johansen, 1992)**.

Evsel atığın farklı sübstratlarla birlikte arıtımı ile ilgili çalışmalar daha çok evsel atıksu arıtma tesislerinin fazla çamuru ve hayvan atıkları ile yapılmaktadır. Bu tür atıkların birlikte arıtımını yapan birçok tam ölçekli tesis mevcuttur.

3.4.1.1 EOKA ve Arıtma Çamurlarının Birlikte Arıtımı

Mevcut kentsel atıksu arıtma tesislerinin birçoğunda çamur çürütücülerin bulunması EOKA'nın çamurla birlikte arıtımını oldukça cazip kılmaktadır **(Kayhanian ve Rich, 1996; Rivard ve diğ., 1990)**. Bu sayede birlikte arıtım yaklaşımı, katı atık ve fazla çamur gibi iki büyük atık akımını birleştirerek ve büyük yatırımlara gerek kalmadan uygulanabilmektedir.

Düşük katı madde konsantrasyonları ve organik yüklemelerde çalışan çamur çürütücülere, oldukça fazla katı madde içeriğine sahip EOKA çamurla birlikte beslenebilir. Bu sayede, arıtma çamurundaki makro ve mikro nütrientler EOKA'daki nütrient eksikliğini kapatacaktır (Şekil 3.16). Ayrıca hem EOKA'nın katı madde içeriği düşürülebilecek hem de tesisin biyogaz veriminde önemli bir artış sağlanabilecektir. %8-20 UKM bazında dozlanan arıtma çamuru, EOKA'nın stabilizasyon derecesini arttırmaktadır **(Kayhanian ve Tchobanoglus, 1992; Kayhanian ve Rich, 1996)**.



Şekil 3.16: EOKA ve arıtma çamurlarının farklı sübstrat karakteristikleri

1990 öncesinde yapılan birlikte arıtma çalışmalarının birçoğu düşük katılı proseslerdir. Son dönemlerde, EOKA ve arıtma çamurları yüksek katılı sistemlerde de birlikte arıtılabilmektedir. Yüksek katılı sistemlerde çamur daha çok aşılama ve mikrobiyal büyüme için gerekli nütrientleri sağlamak amacıyla kullanılır **(Kayhanian ve Rich, 1996; Rivard ve diğ., 1990)**.

EOKA ve arıtma çamurlarının ıslak sistemlerde birlikte arıtımı konusunda yapılan bir çalışmada, UKM giderimi ve spesifik gaz üretimi bakımından en iyi verimin EOKA/Arıtma Çamuru = 80/20 (KM bazında) elde edilebildiği gözlenmiştir.

(Demirekler ve Anderson, 1998; Diaz ve diğ.; 1981). Bu oran hacim bazında %25 EOKA, %75 arıtma çamuru olmaktadır **(Hamzawi ve diğ., 1998)**. Elbetteki bu oranlar EOKA ve çamurun katı madde içeriğine, biyolojik olarak ayrışabilirliğine ve C/N oranlarına göre değişkenlik gösterebilir. Bu sebeple, incelenen EOKA ve çamurun optimum karışım oranının bulunabilmesi için literatürdeki bilgiler ışığında laboratuar veya pilot ölçekli deneysel çalışmalar yürütülmelidir.

3.4.1.2 Hayvan Atıklarıyla Birlikte Arıtım

Çiftlik ve hayvan atıkları uzun yıllardan beri anaerobik reaktörlerde biyogaz elde etmek amacıyla arıtılmaktadır. Bunun en önemli nedenleri, bu atık türünün temel bir sübstrat olması ve bol miktarda üretilmesidir. Hayvan atıkları yüksek konsantrasyonlarda amonyak içerdiğinden, oldukça yüksek tamponlama kapasitesine sahiptir. Ayrıca hayvan atıklarının katı madde içeriği EOKA'ya göre daha düşüktür (Domuz çiftliği atıklarında %3,5 TKM, büyük baş hayvan atıklarında %6-9 TKM). Hayvan atıkları bakteriyal büyüme için gerekli nütrientler bakımından da zengin olup, tarımsal gübre değeri de yüksektir (Şekil 3.17).

EOKA		Hayvan Atıkları
↓	Makro ve mikro nütrientler	↑
↑	C/N oranı	↓
↓	Tamponlama Kapasitesi	↑
↑	Biyolojik olarak ayrışabilir organik madde	↓
↑	Kuru madde	↓

Şekil 3.17: EOKA ve hayvan atıklarının farklı sübstrat karakteristikleri

Hayvan atıkları tek başlarına anaerobik olarak arıtıldıklarında metan verimi 10-20 m^3CH_4/ton gibi düşük değerlerde kalmaktadır. Bunun temel sebepleri, düşük katı madde içeriği ve yüksek orandaki ligno-selülozik madde içeriğidir. Ligno-selülozik lifler anaerobik arıtmaya karşı çok dayanıklıdır (inert) ve reaktörden çürütülmeden çıkarlar. Tarıma dayalı endüstrilerin atıkları ve EOKA, hayvan atıklarıyla birlikte

arıtım için çok uygundur ve biyogaz potansiyelini arttırır **(Mathrani ve diğ., 1994, Ahring ve Johansen, 1992)**.

3.4.1.3 Diğer Organik Atık Türleriyle Birlikte Arıtım

EOKA'nın farklı atık türleriyle birlikte arıtımı konusunda literatürde birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda zeytin işleme endüstrisi atık suları, algler, mezbağa atıkları ve et işleme endüstrisi atıkları gibi ikincil sübstratlar kullanılmıştır **(Angelidaki ve Ahring, 1997; Cecchi ve diğ., 1993; Kübler ve diğ., 2000; Brinkman, 1999; Mata-Alvarez ve diğ., 2000)**.

Zeytin yağı atıksularının farklı seyrelme oranlarında, hayvan atıkları, arıtma çamuru ve EOKA ile doldur-boşalt tipte reaktörlerde birlikte arıtımı araştırılmıştır. Zeytin yağı atık sularında çözünmüş organik madde içeriği çok yüksek, buna karşılık amonyak içeriği çok düşüktür ve atık inhibe edici fenoller içerir. EOKA ve arıtma çamuru ile yapılan birlikte arıtma çalışmaları sadece zeytin atıksuları yüksek oranlarda seyreltildiğinde gerçekleştirilebilmiştir. EOKA ve arıtma çamurlarının yeterli tamponlama kapasitesi olmadığından reaktör pH'sı düşmüş ve proses inhibe olmuştur. Hayvan atıkları ile yapılan çalışmada ise zeytin yağı atık atıksuları seyreltmeye gerek kalmadan arıtılabilmiştir. Hayvan atıklarının yüksek alkalinite içeriği prosesin inhibisyon olmadan yürüyebilmesini sağlamıştır. Sonuç olarak zeytin işleme endüstrisi atıksularının EOKA ile birlikte arıtımın mümkün olduğu, fakat optimum ikincil sübstratın hayvan atıkları olduğu gösterilmiştir **(Angelidaki ve Ahring, 1997)**.

4. AKTİF ÇAMUR MODELİ NO.1 (ACTIVATED SLUDGE MODEL NO.1, ASM1)

1983 yılında, biyolojik atık su arıtma tesislerin dizaynı ve işletilmesinde kullanılmak üzere matematik modellerin geliştirilmesi ve uygulanması amacıyla International Association of Water Quality (IAWQ) tarafından uluslar arası bir çalışma grubu oluşturulmuştur. Bu grubun amaçları konuyla ilgili mevcut modellerin incelenmesi ve karbon oksidasyonu, nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerini gerçekleştiren sistemlerin performansını en gerçekçi biçimde tahmin edebilecek mümkün olan en basit modelin geliştirilmesidir. Yapılan çalışmalar sonucunda, 1987 yılında Activated Sludge Model No.1 (ASM1) **(Henze ve diğ., 1987)** olarak adlandırılan model ortaya çıkmıştır.

ASM1 çıkışından itibaren, yeni KOİ fraksiyonlarının eklenmesi, flok oluştuturan ve flamentli bakterilerin populasyon dinamiklerinin yansıtılması, biyolojik fosfor giderimini tanımlayan proseslerin eklenmesi amacıyla genişletilmiştir. Fakat modelin orjinal hali halen, aktif çamur sitemlerini temsil etmek için kullanılan en yaygın modeldir. Biyolojik fosfor gideriminin düşünülmediği durumlarda halen temel model olarak kabul edilebilir.

ASM1'deki birçok temel kavram, University of Cape Town (UCT) modeli olarak da bilinen daha önceden hazırlanmış bir modelden alınmıştır. Alınan en önemli iki kavram bisübstrat hipotezi ve ölüm-rejenerasyon hipotezidir. 1980 yılında ortaya çıkan bisübstrat hipotezine göre; pratik deneylere dayanılarak atık sulardaki biyolojik olarak ayrışabilen KOİ iki ana fraksiyona ayrılmıştır: Kolay ayrışabilen ve yavaş ayrışabilen KOİ. Kolay ayrışabilen KOİ, mikroorganizmaların hücre duvarlarından kolayca geçebilen ve hızlı bir şekilde sentezde kullanılabilen basit moleküllerden oluşur. Yavaş ayrışabilen KOİ ise, hücre duvarından geçmeden ve metabolizmada kullanılmadan önce hücre dışı enzimlerle parçalanması (hidroliz) gereken daha büyük kompleks moleküllerdir.

ASM1 modelinde mikroorganizmaların büyüme kinetikleri Monod-tipi denklemlerle ifade edilmektedir. Monod-tipi denklemler matematiksel olarak sürekli

denklemlerdir ve bu sayede simulasyonlar sırasında ortaya çıkabilecek nümerik hatalar en aza indirilmiştir. ASM1 anlama ve okuma kolaylığı açısından matris formatında verilmektedir (Tablo 4.1). Model matrisinden de anlaşılabileceği gibi, ASM1 nitrifikasyon, denitrifikasyon ve karbon giderimi proseslerini, 8 proses denklemi ve 13 durum değişkeni ile ifade eder.

Tablo 4.1: ASM1'in matris gösterimi **(Henze ve diğ., 1987)**

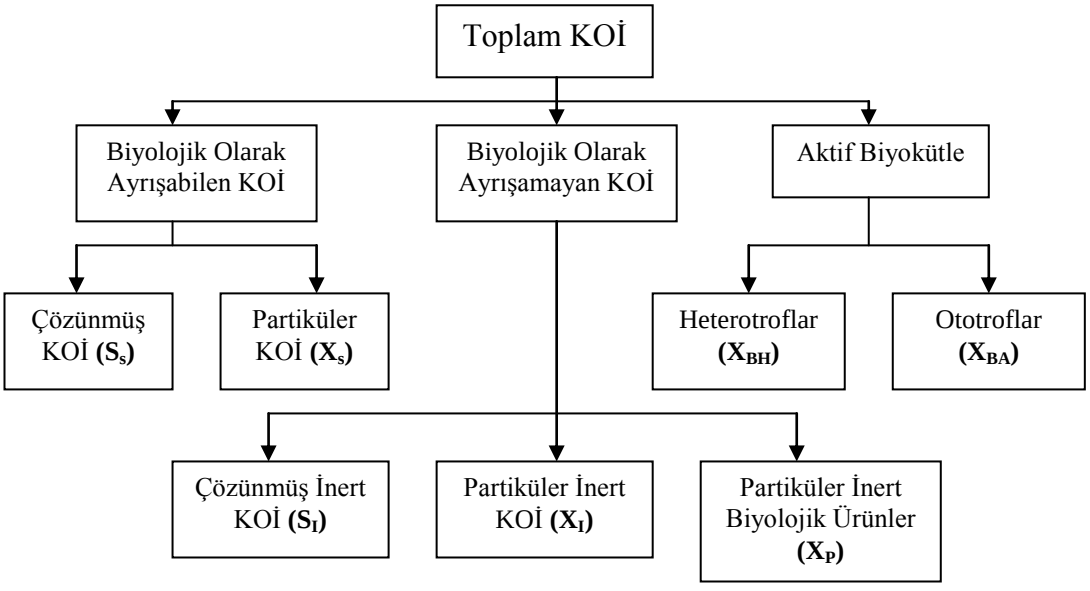
i	Komponent	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Proses hızı
j	Proses	S_I	S_S	X_I	X_S	$X_{B,H}$	$X_{B,A}$	X_P	S_O	S_{NO}	S_{NH}	S_{ND}	X_{ND}	S_{ALK}	
1	Heterotrofların aerobik çoğalması		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$\frac{1-Y_H}{Y_H}$		-i_{XB}			$-\frac{i_{XB}}{14}$	$\hat{\mu}_H\left(\frac{S_S}{K_S+S_S}\right)\left(\frac{S_O}{K_{O,H}+S_O}\right)X_{B,H}$
2	Heterotrofların anoksik çoğalması		$-\frac{1}{Y_H}$			1				$\frac{1-Y_H}{2,86.Y_H}$	-i_{XB}			$\frac{1-Y_H}{14.2,86.Y_H}$ $-\frac{i_{XB}}{14}$	$\hat{\mu}_H\left(\frac{S_S}{K_S+S_S}\right)\left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H}+S_O}\right)\left(\frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}}\right)\eta_g X_{B,H}$
3	Ototrofların çoğalması						1		$-\frac{4,57}{Y_A}+1$	$\frac{1}{Y_A}$	$-i_{XB}-\frac{1}{Y_H}$			$-\frac{i_{XB}}{14}-\frac{1}{7Y_A}$	$\hat{\mu}_A\left(\frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}}\right)\left(\frac{S_O}{K_{O,A}+S_O}\right)X_{B,A}$
4	Heterotrofların ölümü				1-f_P	-1		f_P					i_{XB}-f_P.i_{XB}		$b_H.X_{B,H}$
5	Ototrofların ölümü				1-f_P		-1	f_P					i_{XB}-f_P.i_{XB}		$b_A.X_{B,A}$
6	Çözünmüş organik azotun amonifikasyonu										1	-1		1/14	$k_a.S_{ND}.X_{B,H}$
7	Partiküler organik maddenin hidrolizi		1		-1										$k_h\frac{X_S/X_{B,H}}{K_X+(X_S/X_{B,H})}\left[\left(\frac{S_O}{K_{O,H}+S_O}\right)+\eta_h\left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H}+S_O}\right)\left(\frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}}\right)\right]X_{B,H}$
8	Partiküler organik azotun hidrolizi											1	-1		$\rho_T.(X_{ND}/X_S)$
Gözlenen dönüşüm hızları [M/L3.T]		$r_i=\sum_j v_{ij}.\rho_j$													
	Stokiyometrik parametreler: Y_H: Heterotrofik dönüşüm oranı Y_A: Ototrofik dönüşüm oranı f_p: Partiküler ürünlere dönüşen biyokütle oranı i_{XB}: Aktif Biyokütle için N/KOİ i_{XP}: İnert biyokütle için N/KOİ	Çözünmüş inert organik madde [M(KOİ)/L3]	Kolay ayrışabilen sübstrat [M(KOİ)/L3]	Partiküler inert organik madde [M(KOİ)/L3]	Yavaş ayrışabilen sübstrat [M(KOİ)/L3]	Aktif heterotrofik biyokütle [M(KOİ)/L3]	Aktif ototrofik biyokütle [M(KOİ)/L3]	İçsel solunumdan kaynaklanan partiküler ürünler [M(KOİ)/L3]	Oksijen (negatif KOİ) [M(KOİ)/L3]	Nitrat ve Nitrit azotu [M(N)/L3]	NH4+NH3 azotu [M(N)/L3]	Biyolojik ayrışabilen çözünmüş organik azot [M(N)/L3]	Biyolojik ayrışabilen partiküler organik azot [M(N)/L3]	Alkalinite (Molar)	

4.1 Aktif Çamur Modeli No.1 (ASM1)'deki Durum Değişkenleri

4.1.1 KOİ Bileşenleri ve Durum Değişkenleri

ASM1'de karbonlu organik madde biyolojik olarak ayrışabilen KOİ, biyolojik olarak ayrışamayan KOİ (inert KOİ) ve biyokütle olarak üç ana kısma ayrılmaktadır (Şekil 4.1). Biyolojik olarak ayrışabilen KOİ ise; kolay ayrışabilen çözünmüş KOİ (S_s) ve yavaş ayrışabilen partiküler KOİ (X_s) olarak iki temel kısma ayrılmaktadır. Yavaş ayrışabilen KOİ'nin bir kısmı çözünmüş KOİ olabilmesine rağmen ASM1'de bu kısım yavaş ayrışabilen partiküler KOİ içerisine katılmaktadır. Biyolojik olarak ayrışamayan KOİ; çözünmüş inert (S_I) ve partiküler inert (X_I) kısımlarından oluşmaktadır. Çözünmüş inert madde (S_I) sistemi, son çöktürme havuzunun çıkış suyuyla terk eder. İnert partiküler madde ise, çamur içerisinde hapsolur ve inert UKM olarak sistemde birikir. İnert partiküler madde atılan fazla çamurla birlikte sistemden uzaklaştırılmakta, bir kısmı da son çöktürme havuzunun çıkış suyunda görülebilmektedir. ASM1'de aktif biyokütle, heterotrofik biyokütle (karbon giderimi ve denitrifikasyon yapan; X_{BH}) ve ototrofik biyokütle (nitrifikasyon yapan; X_{BA}) olarak ikiye ayrılmaktadır. Son olarak, biyokütle ölümünden açığa çıkan inert partiküler ürünleri temsil etmek için bir durum değişkeni (X_p) daha eklenmiştir. Özet olarak ASM1'deki toplam KOİ dengesi denklem 4.1'deki gibi hesaplanabilir.

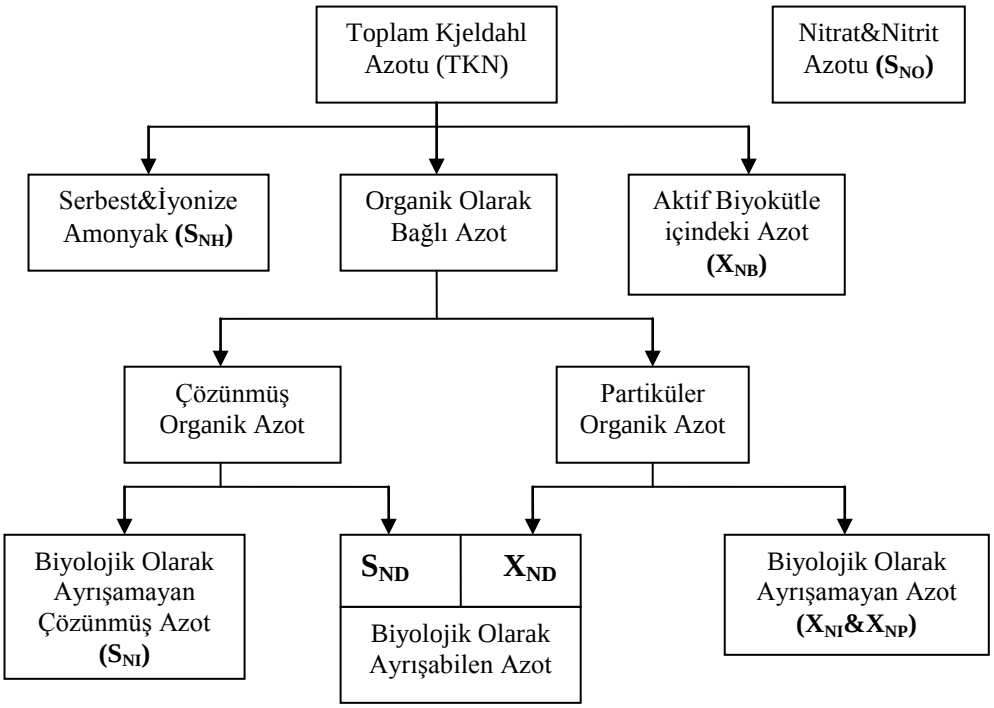
$$KOİ_{top} = S_I + S_s + X_s + X_{BH} + X_{BA} + X_I + X_P \qquad \textbf{(4.1)}$$



Şekil 4.1: ASM1'deki KOİ bilşenleri ve durum değişkenleri

4.1.2 Azot Bileşenleri ve Durum Değişkenleri

ASM1'de azotlu madde Şekil 4.2'de görülen bileşenlere ayrılmıştır. Toplam Kjeldahl azotu; amonyak azotu (S_{NH}), organik olarak bağlı azot ve aktif biyokütle bünyesindeki azot olmak üzere 3 kısma ayrılmaktadır (Şekil 4.2). Karbonlu maddelerde olduğu gibi, organik maddeye bağlı olarak bulunan azot, biyolojik olarak ayrışabilen yada ayrışamayan çözünmüş ve partiküler kısımlara ayrılmaktadır. Bu ayrımda dikkat edilmesi gereken nokta; sadece biyolojik olarak ayrışabilen organik azotun (X_{ND}) ve biyolojik olarak ayrışabilen çözünmüş azotun modele birer durum değişkeni olarak dahil edilmiş olmasıdır. Aktif biyokütle içerisindeki azot (X_{NB}), biyokütle ölümünden açığa çıkan biyolojik olarak ayrışabilen organik azotu temsil etmek için modele dahil edilmiştir. Model matrisinde (Tablo 4.1) olmamasına rağmen partiküler inert organik ürünler içerisindeki azot (X_{NP}) ve inert organik partiküler madde (X_I) içerisindeki azot kolayca hesaplanabilir. Azot dengesinin korunması ve denitrifikasyonun modellenebilmesi amacıyla, amonyağın oksidasyonu sonucu modelde oluşan tek ürün olarak kabul edilen nitrat (S_{NO}) da modele eklenmiştir.



Şekil 4.2: ASM1'deki azot bileşenleri ve durum değişkenleri

4.1.3 Diğer Durum Değişkenleri

ASM1'deki diğer iki durum değişkeninden birincisi; negatif KOİ olarak ifade edilen çözünmüş O_2 konsantrasyonu (S_O), ikincisi ise alkalinitedir (S_{ALK}). Alkalinitenin modeldeki diğer proseslere bir etkisi yoktur.

4.2 Dinamik Prosesler

ASM1'deki dinamik prosesler aşağıda kısaca açıklanmaya çalışılacaktır:

4.2.1 Heterotrofik Biyokütlenin (X_{BH}) Aerobik Şartlarda Çoğalması

ASM1'de mikroorganizma büyümesi Monod kinetiğine göre modellenmiştir. Heterotrofik biyokütlenin büyümesi için kolay ayrışabilen sübstrat (S_S) kullanılmakta ve oksijen ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Yeni hücre sentezi için gerekli azot amonyaktan sağlanır. S_S ve S_O konsantrasyonlarının her ikiside büyüme için hız sınırlayıcı olabilir (Tablo 4.1).

4.2.2 Heterotrofik Biyokütlenin Anoksik Şartlarda Çoğalması (Denitrifikasyon)

Denitrifikasyon prosesi moleküler oksijenin olmadığı ortamlarda nitrat azotunun bakteriler tarafından elektron transfer zincirinde bir elektron alıcı olarak kullanılması ve indirgenmesine dayanmaktadır. Bu proses oksijenli solunuma alternatif olarak anoksik solunum olarak da adlandırılmaktadır. Anoksik şartlar altında denitrifikasyon bakterileri nitrat disimilasyonu adı verilen bir mekanizmayla nitratı indirgerler. Nitrat ve nitrit hücre solunumunda oksijenin yerini almaktadır. Nitrifikasyonun tersine birçok mikroorganizma türü denitrifikasyon prosesini gerçekleştirebilmektedir. Denitrifikasyon yapabilen mikroorganizma türlerinin en çok bilinenleri; *Achromobacter, Bacillus, Aerobacter, Micrococcus, Alcaligenes, Flavobacterium, Proteus'*dur. Bu bakterilerin tamamı fakültatiftir ve aerobik yada anoksik şartlarda benzer metabolik yolları kullanırlar.

Denitrifikasyon iki kademeli bir prosestir. Birinci adımda organik maddenin okisdasyonu sonucu açığa çıkan elektronlar kullanılarak nitrat nitrite indirgenir. Tüm denitrifikasyon bakterileri ilk reaksiyonun ürünü olarak nitrit üretirler. İkinci adımda nitrit daha da indirgenerek gaz halindeki son ürünlere dönümektedir. ASM1'de denitrifikasyon prosesi tek kademeli bir reaksiyon olarak modellenmektedir.

Organik karbon kaynağındaki elektronların, elektron alıcıya aktarılmasında kullanılan biyokimyasal proses oksijenli solunum ve denitrifikasyon için aynıdır. Her iki proseste de aynı enzimatik reaksiyon serisi kullanılır, aralarındaki tek fark oksijenin bulunmadığı durumlarda üretilebilen nitrat indirgeyici enzimdir. Bu enzim nitrat disimilasyonu için kullanılan elektron transfer zincirini tamamlar.

Ortamda oksijen bulunduğu durumlarda nitrat indirgeyici enzimlerin sentezi durmakta ve metabolik aktivite oksijenli solunuma dönmektedir. Buna rağmen pozitif çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında bile denitrifikasyonun devam ettiği birçok kere gözlenilmiştir. Aerobik şartlardaki denitrifikasyonun sebebi, bakteriyal flok içerisinde bir oksijen gradyanının bulunması ve floğun iç kısımlarında oksijensiz ortamların oluşmasıdır. Bu tür ortamlarda denitrifikasyon hızı oldukça azalmaktadır.

Fakültatif bakterilerin aerobik veya anoksik şartlarda solunum mekanizmalarındaki benzerlik, bu tip bakterilerin tek çamurlu sistemlerde kolayca oksijenli solunumdan anoksik solunuma geçebilmelerini sağlamaktadır.

Oksijenin olmadığı şartlarda heterotrofik mikroorganizmalar nitratı oksijen alıcısı olarak kullanabilirler. ASM1'de mikroorganizmaların elektron vericisi çözünmüş kolay ayrışabilen KOİ (S_s)'dir. Bu proses sonucunda; heterotrofik biyokütle, azot gazı ve alkalinite üretilmektedir. Denitrifikasyon prosesi de Monod kinetiğine göre ifade edilmiş, fakat aerobik büyümeden farklı olarak hız denklemi "$\eta < 1$" ifadesiyle çarpılmaktadır. Kinetik ifadenin 1'den küçük bir sayıyla çarpılarak yavaşlatılmasının sebepleri anoksik şartlardaki daha düşük mikroorganizma maksimum büyüme hızı ya da heterotrofik biyokütlenin sadece bir kısmının nitratı elektron alıcısı olarak kullanabilmesi olabilir. Hücre sentezinde azot kaynağı olarak amonyak kullanılmaktadır. ASM1 modelinde denitrifikasyon yapan heterotrofik mikroorganizmaların anoksik şartlar altında çoğalması prosesi denklem (4.2)'ye göre modellenmektedir.

$$\rho_j = \hat{\mu}_H \left(\frac{S_S}{S_S + K_S} \right) \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \right) \eta_g X_{B,H} \qquad \textbf{(4.2)}$$

Denitrifikasyon yapan mikroorganizmaların çoğalma hızı Monod tipi ikili denklemle ifade edilmiştedir. Bu denklem (4.2), karbon kaynağı ve elektron vericisi görevi yapan organik madde ve elektron alıcısı görevi yapan nitratı içerir. Denklem (4.2)'de

görülebileceği üzere nitrat, oksijenli solunumdaki çözünmüş oksijene benzer bir görev yapar. Oksijenin bulunduğu ortamlarda denitrifikasyonu yavaşlatmak ve durdurmak için oksişen anahtarı kullanılmaktadır (Denklem 4.2).

4.2.3 Ototrofik Biyokütlenin ($X_{B,A}$) Aerobik Şartlarda Çoğalması (Nitrifikasyon)

Nitrifikasyon yapan bakteriler zorunlu aerob ve kemotrofturlar. Ototrof olmaları sebebiyle inorganik karbon kaynaklarını indirgerler. Bu proses çok fazla enerji gerektirdiğinden, ototrofik mikroorganizmaların biyokütle dönüşüm oranları (Y_A), aktif çamur ve biyofilm sistemlerinde görülen aerobik heterotroflardan daha küçüktür. Kemolitotrofik doğaları gereği elektron kaynağı olarak kullandıkları azot bileşikleri, organik elektron kaynaklarından, H_2'den ve sülfattan daha az enerji açığa çıkarır.

Nitrifikasyon iki adımlı bir prosesdir. Birinci adımda amonyum (NH_4^+) aşağıdaki enerji üreten reaksiyona göre nitrite oksitlenmektedir.

$$NH_4^+ + 3/2O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O \quad \textbf{(4.3)}$$

Amonyağın nitrite yükseltgendiği birinci adım reaksiyonunu gerçekleştiren en önemli bakteri türü *Nitrosomonas*tır. *Nitrosococcus, Nitrosospira, Nitrosovibrio, Nitrosolobus* gibi diğer birçok kemootrofik bakteri grubu da amanyoğı nitrite oksitleyebilmektedir.

Nitrifikasyon reaksiyonundaki ikinci adım ise, nitritin (NO_2^-) nitrata (NO_3^-) yükseltgenmesidir.

$$NO_2^- + 1/2O_2 \rightarrow NO_3^- \quad \textbf{(4.4)}$$

(4.4) reaksiyonunu gerçekleştiren en önemli bakteri grubu ise *Nitrobakter*dir.

ASM1 modelinde amonyağın nitrata oksidasyon prosesi tek kadameli bir reaksiyon olarak kabul edilmiştir. (4.5) reaksiyonuna göre;

$$NH_4^+ + 3H_2O \rightarrow NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \quad \textbf{(4.5)}$$

$$1 \text{ e- eqv } NH4^+\text{-N} = \frac{14\,(gr/mol\,NH_4^+ - N)}{8\,(e^-/mol\,NH_4^+ - N)} = 1{,}75\,(gr\ NH_4^+ - N/e^-) \quad \textbf{(4.6)}$$

$$1e\text{- eqv } O_2 = \frac{32\,(gr/mol\,O_2)}{4\,(e^-/mol\,O_2)} = 8(gr\,O_2/e^-) \quad \textbf{(4.7)}$$

$$\frac{gr\,O_2}{gr\,NH_4^+ - N} = \frac{8(gr\,O_2/e^-)}{1{,}75(gr\,NH_4^+ - N)} = 4{,}57 \quad \textbf{(4.8)}$$

Denklem (4.5-4.8)'den de görülebileceği gibi 1 gr NH_4^+-N'nu nitrata dönüştürebilmek için teorik olarak 4,57 gr oksijen gerekmektedir. Amonyağın nitrata tek kademeli bir prosesle (nirifikasyon) oksidasyonu, ototrofik mikroorganizmaların çoğalmasına ve oksijen ihtiyacı oluşmasına neden olmaktadır. Amonyağın hücre sentezinde azot kaynağı olarak kullanılması da amonyağın bir kısmını tüketmektedir. Bu prosesin ayrıca alkalinite (hem amonyağın miktoroganizma bünyesine geçmesi hem de amonyağın nitrata oksidayonu nedeniyle) ve oksijen ihtiyacı üzerinde belirgin bir etkisi vardır. Nitrifikasyon prosesinde, okside edilen her 1mg/l amonyak için 7,07 mg/l $CaCO_3$ tüketilir Nitrifikasyon yapan mikroorganizmaların biyokütle dönüşüm oranları (Y), heterotrofik mikroorganizmalara göre çok düşük olduğundan üretilen ototrofik biyokütle miktarı çok azdır. ASM1'de ototrofik biyokütlenin çoğalması prosesinin hız denklemi, (4.9)'a göre ifade edilmektedir.

$$\rho_j = \hat{\mu}_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \cdot \left(\frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \right) X_{B,A} \quad \textbf{(4.9)}$$

4.2.3.1 Nitrifikasyon Kinetiğine Etki Eden Faktörler

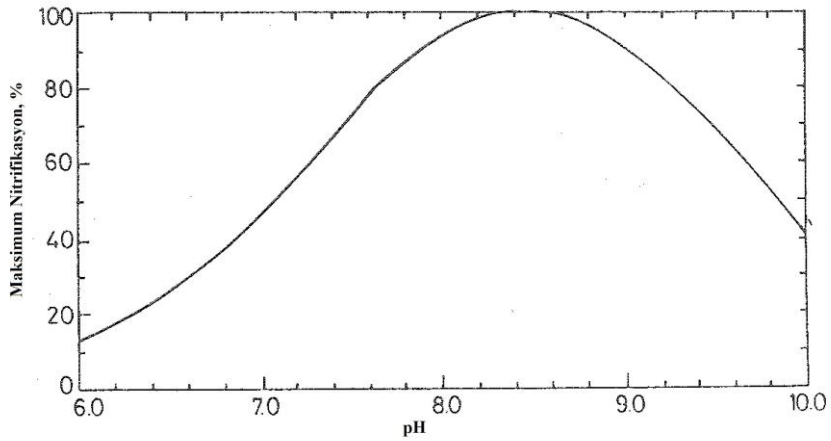
Bazı çevresel faktörler nitrifikasyon kinetiğini etkilemektedir. Bu faktörler bazı durumlarda nitrifikasyon hızında karar verici rol oynar, çünkü ototrofik mikroorganizmalar çevre şartlarındaki değişime, heteotrofik mikroorganizmalara göre daha hassastırlar. Nitrifikasyon prosesi üzerinde belirgin etkisi olan çevresel parametreler:

1- Çözünmüş oksijen konsantrasyonu: Denklem (4.9)'da oksijen seviyesinin nitrifikasyon prosesinin hızına olan etkisi görülebilmektedir. Bu ifade ototrofik büyüme hızı üzerinde S_{NH} ve S_O ya bağlı çift doygunluk fonksiyonu şeklinde tanımlanmaktadır. S_O azaldıkça büyümeyi kısıtlayıcı substrat haline gelmektedir.

Denklem (4.9)'daki S_O terimi, düşük O_2 konsantrasyonlarında aerobik büyümeyi durdurmak için kullanılan bir anahtar fonksiyonudur. Denklem 4.9'da yer alan $K_{O,A}$

değeri için literatürde 0,4 mgO_2/l'den 2 mgO_2/l'ye kadar çok değişken değerler bulunmaktadır (Tablo 4.2). ASM1'de $K_{O,A}$ için 0,4 mgO_2/l değeri kullanılmaktadır **(Henze ve diğ., 1987)**. K_{OA} değeri aktif çamur içerisindeki flokların fiziksel özelliklerine, karıştırma hızına, oksijenin flok içerisine difüzyon hızına göre değişebilir. Aktif çamur sistemlerinde tam nitrifikasyon hedefleniyorsa, havalandırma havuzunda minimum 2 mgO_2/l oksijen konsantrasyonu bulunması istenir.

2- pH: Nitrifikasyon hızı iki nedenden dolayı ortamın pH'ından çok etkilenmektedir. Birincil neden, hidrojen ve hidroksil iyonlarının, nitrifikasyon yapan bakterilerin büyüme hızı üzerindeki inhibe edici etkisidir. İkinci neden ise, nitrifikasyon reaksiyonun, ortamın alkalinitesini tüketerek pH'nın düşmesine neden olmasıdır. Deneysel çalışmalar nitrifikasyon için optimum pH'nın 7,5-8,5 arasında olduğunu göstermiştir. pH düştükçe nitrifikasyon verimi de azalır. Yüksek pH'larda ise pH≈9,5'a kadar nitrifikasyon hızı fazla etkilenmez (Şekil 4.3). pH'nın Nitrosomonasın maksimum büyüme hızına olan etkisini hesaplamak için aşağıdaki denklem (4.10) önerilmektedir **(Downing ve Knowles)**.



Şekil 4.3: pH'nın nitrifikasyon hızına olan etkisi

$$\hat{\mu}_{A,pH} = \hat{\mu}\,(1 - 0{,}833.(7{,}2 - pH)) \qquad \textbf{(4.10)}$$

K_{NH} değerinin pH'a göre değişimi için ise, aşağıdaki ifade önerilmektedir **(Ekana ve Marais)**.

$5 < pH < 7.2 \qquad K_{NH,pH} = K_{NH}\,Ø^{(7,2-pH)}$ **(4.11)**

Ø = pH hassaslık katsayısı = 2,35

Denklem (4.11)'de, K_{NH}'ın pH = 7,2-8,5 arasında sabit olduğu kabul edilmektedir. Bu aralığın dışındaki pH'lar için K_{NH} katsayısı denklem (4.11)'a göre hesaplanabilmektedir.

3- Sıcaklık: Bütün biyokimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi nitrifikasyon kinetiği de sıcaklıktan etkilenmektedir. Sıcaklığın en önemli etkisi maksimum spesifik büyüme hızı ($\hat{\mu}_A$) üzerinde olmaktadır. Sıcaklığın ($\hat{\mu}_A$) üzerindeki etkisi Arrhenius tipi bir denklemle ifade edilebilmektedir.

$$\mu_A = \hat{\mu}_{A20}.\theta^{(T-20)} \qquad \textbf{(4.12)}$$

θ = sıcaklık sabiti, için literatürde 1,08-1,123 arası değerler bulunmaktadır.

4- İnhibitörler: Nitrosomonas ve Nitrobakter'in her ikiside sübstrat ve ürün inhibisyonundan etkilenebilmektedir. NH_4^+ ve NO_2^-'nin yüksek konsantrasyonlarının Nitrobakter üzerinde inhibe edici etkisi vardır. Yüksek konsantrasyonlarda amonyak sadece NO_2^-'a dönüştürülebilmekte ve NO_3^- oksidasyonu gerçekleşmemektedir. Bu yüzden ortamda NO_2^- birikmektedir.

Nitrifikasyon yapan mikroorganizmalar birçok organik ve inorganik bileşiğe (fenolik bileşikler, organik kimyasallar, aminler, tanninler, alkoller, siyanür, eter gibi) düşük konsantrasyonlarda bile hassalık göstermektedir.

Ağır metaller de nitrifikasyon üzerinde inhibisyon yapabilir. **(Skinner ve diğ., 1961)** 0,25 mg/l nikel , 0,25 mg/l krom ve 0,1mg/l bakır konsantrasyonları üzerindeki değerlerde amonyak oksidasyonu tamamen inhibe olmaktadır.

4.2.4 Heterotrofik Biyokütle Ölümü (İçsel Solunum)

ASM1'deki bu proses ölüm-rejenerasyon hipotezine dayanılarak modellenmektedir. Mikroorganizmalar sabit bir hızda ölürken oluşan organik maddenin bir kısmı biyolojik olarak ayrışamayan madde kabul edilip partiküler inert ürünlere (X_P) eklenir. Diğer kısmı ise, yavaş ayrışabilen organik madde olarak X_S havuzuna eklenir. Bu proseste KOİ kaybolmamakta ve elektron alıcısı (O_2 veya NO_3) tüketilmemektedir. Prosesin aerobik, anoksik ve anaerobik şartlarda aynı hızda gerçekleştiği kabul edilmektedir.

4.2.5 Ototrofik Biyokütlenin Ölümü

Heterotrofik mikroorganizmaların içsel solunumu gibi modellenmiştir.

4.2.6 Çözünmüş Organik Azotun Amonifikasyonu

Biyolojik olarak ayrışabilen çözünmüş organik azot heterotrof miktoorganizmaların yürüttüğü 1. dereceden bir denklemle amonyağa dönüşür.

4.2.7 Biyolojik Olarak Yavaş Ayrışabilen Partiküler Organik Maddelerin Aerobik ve Anoksik Şartlarda Hidrolizi

Yavaş ayrışabilen sübstrat (X_S) hücre dışı enzimlerle kolay ayrışabilen çözünmüş sübstrata (S_S) dönüştürülmektedir. ASM1'de bu proses sadece aerobik ve anoksik şartlarda gerçekleşebilen yüzey reaksiyonu kinetiğine göre modellenmiştir. Anoksik şartlar altında gerçekleşen hidroliz hızı aerobik şartlara göre bir η_h faktörüyle ($\eta_h < 1$) yavaşlatılmaktadır. Hız reaksiyonu heterotrofik biyokütleye göre birinci derecedendir, fakat sübstrat miktarı biyokütleden fazlaysa hız doygunluğa ulaşır.

Tablo 4.1'den de görülebileceği gibi denitrifikasyon hızı sübstrat giderim hızıyla çok yakından ilişkilidir. Denitrifikasyon prosesinin modellenmesinde, kolay ayrışan sübstrat ve yavaş ayrışan sübstratı birbirinden ayıran bisübstrat hipotezi önem kazanmaktadır. Kolay ayrışabilen sübstratlarla beslenen aerobik ve anoksik reaktörlerde birbirlerine çok yakın (η_g = 0,7-1) sübstrat giderim hızları görülebilmektedir. Oysa ki; yavaş ayrışan sübstratlarla beslenen anoksik reaktörlerdeki sübstrat giderim hızı aynı sübstratla beslenen aerobik reaktörlerden %38 daha düşük bulunmaktadır. Partiküler sübstratların çoğalma reaksiyonlarında kullanılabilmesi için hidroliz olarak çözünmüş sübstratlara dönüşmesi gerektiği kabul edilirse, hidroliz prosesinin anoksik büyüme için hız kısıtlayıcı olduğu anlaşılır. Bu nedenle, anoksik şartlarda gerçekleşen hidroliz reaksiyonu için bir düzeltme faktörü (η_h = 0,4) kullanılır.

4.2.8 Organik Azotun Hidrolizi

Biyolojik olarak ayrışabilen partiküler organik azot, partiküler organik maddenin hidroliz reaksiyonuna bağlı olarak, çözünmüş organik azota dönüşmektedir.

4.3 Model Parametreleri

Matematiksel bir modelin kinetik ve stokiometrik katsayılarının deneysel ölçüm sonuçlarını (veriler) en iyi yansıtacak şekilde seçimine model kalibrasyonu denir. Aktif çamur modellerinde olduğu gibi, kalibrasyon genelde denge durumunda işletilen pilot ölçekli tesislerde yapılan kontrollü deneylerle gerçekleştirilmektedir. Fakat, bu şekilde elde edilen veriler 2 sebepten dolayı gerçek bir tesisteki durumu tam olarak yansıtmayabilir. Bunun birinci sebebi, gerçek ölçekli bir tesisin pilot ya da laboratuar ölçekli bir tesisle aynı şekilde işletilmesindeki zorluktur. Bunun da ötesinde, mikroorganizmaların pilot ölçekli tesislerdeki davranışları ile tam ölçekli tesislerdeki davranışları birbirinden farklı olabilir. Bu yüzden parametre değerlerine etki eden ortam koşulları çok iyi belirlenmelidir. İkinci neden ise; deneyler ve hesaplar kinetik ve stokiyometrik katsayıların sabit olduğu varsayımına dayanır. Bazı deneylerin yapılması birkaç gün ya da birkaç hafta sürebileceğinden çok sık yapılamamaktadır. Buna karşılık birçok parametrenin değeri zamana bağlıdır ve uzun bir zaman periyodu içerinde oldukça fazla değişikenlik gösterebilir. Tesis konfigürasyonu, işletme şartları, mikroorganizma populasyon dinamikleri, toksik maddelerin inhibisyon dereceleri, atık su bileşimi, sıcaklık, pH vb. faktörler kinetik ve stokiyometrik parametrelerin değerlerine etki eder. Ayrıca gerçek tesislerde tesise gelen atık suyun bileşimi de sürekli olarak değişiklik gösterir. Kinetik ve stokiometrik katsayıların değerleri uzun zaman periyotlarında değişebilirken, giriş atık suyunun bileşimi birkaç saat içerisinde bile değişebilir. Giriş atık su özelliklerinin model davranışı üzerindeki etkisinin çok büyük olması kalibrasyon aşamasını daha da zorlaştırmaktadır.

Model parametrelerinin hassaslığı, değişkenliği ve belirsizliği incelendiğinde; bazı parametrelerin model sonuçlarına etkisinin diğer parametrelere göre fazla olduğu görülmektedir. Bu sebeple özellikle bu tür parametrelerin değerlerinin daha doğru belirlenmesi gerekmektedir. Bu tür bir inceleme ASM1 üzerinde de yapılmış ve nitrifikasyon denitrifikasyon yapan tesislerdeki uzun çamur yaşları sebebiyle, giriş KOİ değerinin model sonuçları üzerinde çok etkili olmadığı görülmüştür **(Jeppson, 1996)**. Nitrifikasyon-denitrifikasyon yapan sistemler üzerindeki en çok etkili parametreler:

- Heterotrof mikroorganizmaların ölüm hızı
- Heterotrofik mikroorganizmaların anoksik şartlar altındaki büyüme hızı
- Maksimum spesifik hidroliz hızı
- Hidroliz için yarı doygunluk sabiti
- Ototrofik mikroorganizmaların spesifik büyüme hızı

Yapılan kalibrasyon çalışmalarında farklı parametre setlerinin yaklaşık olarak aynı model davranışına neden olabileceği gösterilmiştir. Bunun nedeni modelin birçok parametresinin birbiriyle korelasyonlu olmasıdır. Bu sebeple parametreleri teker teker kalibre etmek yerine, tüm parametre setini aynı anda kalibre etmek gerekmektedir. Aşağıda parametreler arasındaki ilişkilerden bazı örnekler verilmiştir.

- Çoğalma hızı ve ölüm hızı: Çoğalma hızını arttırmak ve ölüm hızını azaltmak daha büyük bir net çoğalmaya neden olur, fakat bu aynı zamanda sübstrat tüketim hızını ve oksijen ihtiyacını arttıracaktır.
- Biyokütle dönüşüm oranı ve çoğalma hızı: Aynı anda hem biyokütle dönüşüm oranını hem de çoğalma hızını arttırmak substrat dönüşüm oranında birbirlerini dengeleyebilir fakat bu durum oksijen tüketimini artıracaktır.
- Biyokütle dönüşüm oranı ve giriş atıksuyundaki heterotrof mikroorganizma miktarı: Yüksek biyokütle dönüşüm oranı ve giriş akımında düşük heterotrofik mikroorganizma konsantrasyonu, düşük biyokütle dönüşüm oranı ve giriş akımında yüksek heterotrofik mikroorganizma konsantrasyonuyla aynı sonuçları verebilir.

ASM1 için önerilen parametre değerleri ve bu parametreler için literatürde bulunan değerler Tablo 4.2'de verilmiştir. Yapılan modelleme çalışmalarında, Tablo 4.2'deki parametre değerlerinin çevresel şartlardan çok etkilendiği unutulmamalı ve bu değerler mertebe olarak ortalama değerler kabul edilmelidir.

Tablo 4.2: ASM1'in önerilen parametre seti **(Henze ve diğ., 1987)**

Model Parametreleri	**Sembol**	**Birim**	**20 ^{0}C**	**10 ^{0}C**	**Literatür**
Stokiyometrik Parametreler					
Heterotrofik verim	Y_H	g hücre KOİ/g $KOİ_{sübstrat}$	0,67	0,67	0,38-0,75
Ototrofik verim	Y_A	g hücre KOİ/g $N_{giderilen}$	0,24	0,24	0,07-0,28
Biyokütlenin partiküler ürünlere dönüşen kısmı	f_P	-	0,08	0,08	-
N/KOİ aktif biyokütle	i_{XB}	g N/g $KOİ_{biyokütle}$	0,086	0,086	-
N/KOİ inert biyokütle	$İ_{XP}$	g N/g $KOİ_{inert\ biyokütle}$	0,06	0,06	-
Kinetik Parametreler					
Heterotrofik maksimum spesifik büyüme hızı	μ_H	1/gün	6	3	0,6-13,2
Heterotrofik ölüm hızı	b_h	1/gün	0,62	0,2	0,05-1,6
Heterotrofik yarı doygunluk sabiti	K_s	g KOİ/m^3	20	20	5-225
Heterotroflar için oksijen yarı doygunluk sabiti	$K_{O,H}$	g O_2/m^3	0,2	0,2	0,01-0,2
Heterotroflar için nitrat doygunluk sabiti	K_{NO}	g NO_3-N/m^3	0,5	0,5	0,1-0,5
Ototrofik maksimum spesifik büyüme hızı	μ_A	1/gün	0,8	0,3	0,2-1
Ototrofik ölüm hızı	b_A	1/gün	0,2	0,1	0,05-0,2
Ototroflar için oksijen yarı doygunluk sabiti	$K_{O,A}$	g O_2/m^3	0,4	0,4	0,4-2
Ototroflar için amonyak yarı doygunluk sabiti	K_{NH}	g NH_3-N/m^3	1	1	-
Heterotrofların anoksik çoğalması için düzeltme faktörü	η_g	-	0,8	0,8	0,6-1
Amonifikasyon hızı	k_a	m^3/g KOİ.gün	0,08	0,04	-
Maks. Spesifik hidroliz hızı	k_h	$KOİ_{yavaş\ ayrışan}$/$KOİ_{hücre}$.gün	3	1	-
Yavaş ayrışabilen sübstrat için hidroliz yarı doygunluk sabiti	K_X	$KOİ_{yavaş\ ayrışan}$/$KOİ_{hücre}$	0,03	0,01	-
Anoksik hidroliz için düzeltme faktörü	η_h	-	0,4	0,4	-

4.4 ASM1 Modelinin Kısıtları

ASM1'de atıksu arıtma sistemlerinin matematiksel olarak modellenebilmesi için bir çok kabul ve basitleştirme yapılmıştır. Bu kabullerin bazıları fiziksel sistemin kendisiyle ilgilidir, bazıları ise matematiksel modellemenin getirdiği bazı sorunları aşmak için yapılmıştır. ASM1 ile ilgili bazı sınırlamalar ve kısıtlar aşağıda özetlenmeye çalışılmıştır:

- Sistem sabit sıcaklıkta işletilmektedir. Model parametrelerini sıcaklık değişimlerine göre ayarlayabilmek için Arrhenius denklemi kullanılabilir.
- pH sabit ve nötr değerlere yakındır. pH değişimlerinin model parametrelerine etkisi yoktur. Alkalinite, model kullanıcılarının pH kontrolüyle ilgili potansiyel problemleri saptayabilmesi için modele eklenmiştir.
- Hız denklemlerindeki katsayılar sabit değerler olarak kabul edilmektedir. Bu yüzden atıksu karakterindeki değişimlerin modele olan yansımaları sınırlıdır (Hız ifadelerinin zamana bağlı değişkenler olarak tanımlandığı uygulamalar dışında).
- Fosfor ve diğer inorganik nütrientlerin mikroorganizmaların çoğalmasına ve organik substrat giderimine olan etkileri göz önüne alınmamaktadır. Mikroorganizmaların dengeli bir şekilde çoğalabilmesi için nütrientlerin miktarlarının yeterli olup olmadığı belirlenmelidir.
- Denitrifikasyon için kullanılan düzeltme faktörleri sabitlenmiştir.
- Nitrifikasyon prosesindeki katsayılar sabit kabul edilmiştir. İnhibitörlerin bu katsayılar üzerindeki olası etkileri göz önüne alınmamıştır.
- Heterotrofik biyokütle homojen kabul edilmekte ve zaman içerisinde tür dağılımında bir değişiklik olmadığı kabul edilmektedir. Sübstrat konsantrasyon gradyanlarının ve reaktör konfigürasyonu gibi faktörlerin çamur çökelmesine olan etkileri göz önüne alınmamaktadır.
- Organik madde ve organik azotun hidrolizinin aynı hızlarda ve aynı anda gerçekleştiği kabul edilmiştir.
- Mevcut olan elektron alıcısının aktif biyokütle ölümü ve heterotrofik dönüşüm katsayıları üzerinde herhangi bir etkisi yoktur.

5. ANAEROBİK BOZUNMA MODELİ NO.1 (ANAEROBIC DIGESTION MODEL NO.1, ADM1)

5.1 Genel

Oldukça az miktarda oluşan biyokütlenin (fazla çamur) düşük uzaklaştırılma maliyeti, aerobik sistemlere göre daha az nütrient gereksinimi, yüksek organik yükleme hızları, enerji üretimi ve kontrolsüz emisyonlardan kaynaklanan hava kirliliğinin önlenmesi anaerobik arıtımın sağladığı birçok avantajlardandır. Fakat düşük metan üretimi, reaktörde yüksek uçucu asit oluşumu gibi işletme problemleri anaerobik çürütücülerde olumsuzluğa sebep olmaktadır. Laboratuvarda yapılan deneysel çalışmalarda harcanan fazla zaman ve yüksek maliyetler gözönüne alınarak, çürütücülerin dinamik davranışlarının araştırılmasında bu tip engellerden kaçınmak, verimli bir işletme ve dizayn gerçekleştirmek amacıyla, matematiksel modelleme yöntemi geliştirilmiştir. Bu amaçla son 35 yıl boyunca birçok model geliştirilmiştir. Anaerobik çürütücülerin simülasyonu için geliştirilen en son model IWA Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)'dir.

Bu matematik model, biyokimyasal prosesler ve fizikokimyasal prosesleri (sıvı-gaz transferi, sıvı fazda iyonlaşma gibi) tanımlayan birçok adımı içermektedir **(Batstone ve diğ., 2002)**.

Anaerobik prosesler için ADM1 (Anaerobic Digestion Model No:1) gibi genel bir modelin kullanılmasının amaçları şöyle sıralanabilir:

- Arıtma tesisi dizaynı, işletilmesi ve optimizasyonu için model kullanımı uygulamalarını artırmak,
- Tam ölçekli tesislerde proses optimizasyonu ve kontrolü çalışmalarının geliştirilmesine katkıda bulunmak,
- Yeni modellerin geliştirilmesine ve bunların doğrulanması çalışmalarına temel oluşturmak,
- Teknolojinin bilimsel araştırmalardan endüstriye transferine yardımcı olmak.

5.1.1 Anaerobik Parçalanmada Dönüşüm Prosesleri

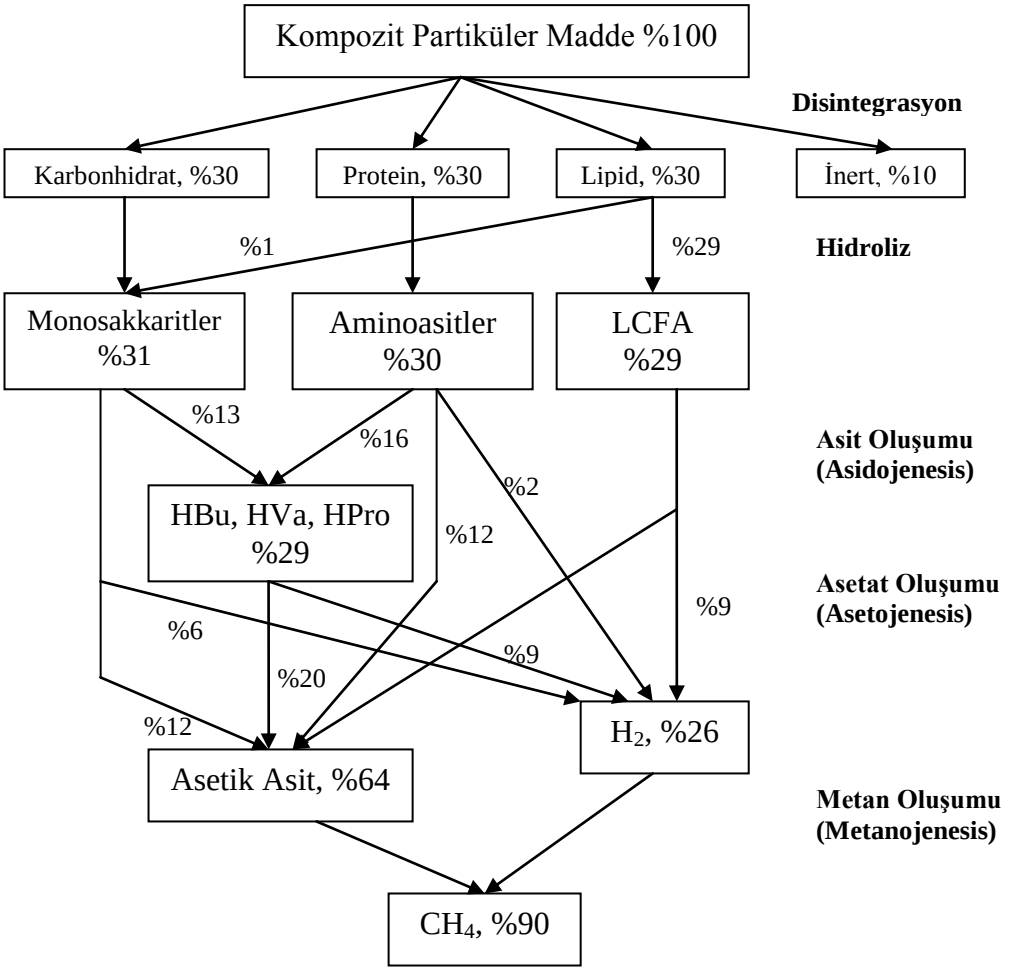
Anaerobik parçalanmada dönüşüm prosesleri 2 ana gruba ayrılmaktadır.

1- Biyokimyasal Dönüşüm Prosesleri: Bu prosesler hücre içi veya hücre dışı enzimler tarafından ve mevcut organik madde havuzunda gerçekleşmektedir. Ölü biyokütle gibi kompozit maddelerin disintegrasyonu (büyük partiküler maddelerin hidrolize olabilir hale gelmesi) ve bu parçalanan maddelerin çözünmüş yapı taşlarına hidrolizi hücre dışı gerçekleşen proseslerdir. Mikroorganizmalar tarafından çözünmüş maddelerin parçalanması ise hücre içi gerçekleşen prosesler olup, biyokütlenin çoğalması veya ölmesi ile sonuçlanmaktadır.

2- Fizikokimyasal Dönüşüm Prosesleri: Bu prosesler biyolojik olmayan proseslerdir. İyonlaşma, sıvı-gaz transferi ve çökelme gibi prosesler fizikokimyasal proseslerdir.

Anaerobik arıtım konusunda oluşturulan modellerde biyokimyasal eşitlikler, genellikle modelin temelini oluşturmaktadır. Bir anaerobik sistemi sadece bu eşitlikleri kullanarak ifade etmek mümkün olabilmektedir. Fakat pH ve gaz konsantrasyonları gibi fizikokimyasal parametrelerin biyokimyasal reaksiyonlar üzerine olan etkilerini tanımlayabilmek için fizikokimyasal dönüşümlerin de oluşturulan modelde mutlaka yer alması gerekmektedir. **(Batstone ve diğ., 2002).**

ADM1 modelinde kullanılan KOİ akım şeması Şekil 5.1'de gösterilmektedir. Modelde bu akım şeması temel olarak kabul edilmiş olup, farklı kirletici özellikleri için partiküler organik maddenin içeriği (%30 karbonhidrat, %10 inert gibi) değiştirilebilmektedir.



HPr: Propiyonik asit (%10); HBr: Bütirik asit (%12); HVa: Valerik asit (%7).

Şekil 5.1: ADM1 modelinde kullanılan KOİ akım şeması

5.2 ADM1 Modelinde Kullanılan Birimler, Terminoloji ve Değişkenler

5.2.1 Birimler

ADM1 modelinde KOİ birimi olarak (kg KOİ/m^3= g KOİ/l) kullanılmaktadır. Bu birimin kullanılmasının nedenleri arasında; konsantre akımlarda atıksu karakterizasyonu için genelde bu birimin kullanılması, birimin karbon dengesini içermesi ve IWA Activated Sludge Models **(ASM, Henze ve diğ., 1987)** olarak bilinen aktif çamur modellerinde kullanılan birimlere kolayca çevrilebilmesi yer almaktadır. İnorganik karbon bileşikleri (CO_2, HCO_3^-) ve inorganik azot bileşikleri (NH_4^+, NH_3) gibi KOİ ile ifade edilemeyen maddeler için ise molar birim (M = kmol/m^3) kullanılmaktadır.

Modelde kullanılan kmol/m^3 ve kg KOİ/m^3 birimleri aynı zamanda fizikokimyasal eşitliklerde log_{10} (pH ve pKa gibi) dönüşümlerini kolaylaştırmak için de seçilmiştir. Şekil 5.1'de birimler genel kullanımlarıyla verilmektedir.

Tablo 5.1: ADM1'de yer alan birimlerin genel kullanımları

Ölçüm	Birim
Konsantrasyon	kg KOİ/m^3
Konsantrasyon (KOİ dışında, karbon için)	kmol C/m^3
Konsantrasyon (azot için)	kmol N/m^3
Basınç	bar
Sıcaklık	K
Mesafe	m
Hacim	m^3
Enerji	J (kJ)
Zaman	gün

5.2.2 Modelde Kullanılan Terminoloji, Parametre ve Değişkenlerin Tanımlanması

ADM1 modelinde ki temel parametre ve değişkenler; sitokiyometrik katsayılar, denge katsayıları, kinetik parametreler, dinamik ve cebirsel değişkenler olarak dörde ayrılabilir. Bu parametre ve değişkenler Tablo 5.2, Tablo 5.3, Tablo 5.4 veTablo 5.5'te gösterilmektedir.

Tablo 5.2: Sitokiyometrik katsayılar

Sembol	Tanımlama	Birim
C_i	i komponentinin karbon içeriği	kmol C/kg KOİ
N_i	i komponentinin azot içeriği	kmol N/kg KOİ
$\nu_{i,j}$	i komponentinin j prosesindeki hız katsayısı	kg KOİ/m^3
$f_{ürün,\ substrat}$	Substrattan elde edilen ürün verimi	kg KOİ/kg KOİ

Tablo 5.3: Denge katsayıları ve sabitleri

Sembol	Tanımlama	Birim
H_{gaz}	Gaz kanunu sabiti ($1/K_H$)	bar/M (bar.m^3/kmol)
$K_{a,asit}$	Asit baz denge katsayısı	M (kmol/m^3)
K_H	Henry sabiti	M/bar (kmol/bar.m^3)
pK_a	$-log_{10}$ [K_a]	
R	Evrensel gaz sabiti	bar/M.K (bar.m^3/kmol.K)
ΔG	Serbest enerji	J/mol

Tablo 5.4: Kinetik parametreler ve hız sabitleri

Sembol	Tanımlama	Birim
$k_{A/Bi}$	Asit baz kinetik sabiti	1/M.gün
k_{dec}	1. derece ölüm hızı	1/gün
$I_{inhibitör,proses}$	İnhibisyon fonksiyonu	
k_{proses}	1. derece proses (hidroliz) hız sabiti	1/gün
k_La	Gaz-sıvı transfer katsayısı	1/gün
$K_{I,inhibit,substrat}$	%50 inhibisyon konsantrasyonu	kg KOİ/m^3
$k_{m,proses}$	Maksimum spesifik substrat kullanım hızı	kg KOİ_S/kg KOİ_X.gün
$K_{S,proses}$	Yarı doygunluk katsayısı	kg KOİ_S/m^3
ρ_j	j prosesinin kinetik hız sabiti	kg KOİ_S/m^3.gün
$Y_{substrat}$	Biyokütle verimi	kg KOİ_X/kg KOİ_S
μ_{max}	Maksimum spesifik büyüme hızı	1/gün

Tablo 5.5: Dinamik hal değişkenleri ve cebirsel değişkenler

Sembol	Tanımlama	Birim
pH	$-\log_{10}[H^+]$	
$p_{gaz,i}$	i gazının basıncı	Bar
P_{gaz}	Toplam gaz basıncı	Bar
S_i	Çözünebilir i komponentinin konsantrasyonu	kg KOİ/m^3
$t_{res,X}$	Hidrolik bekleme süresinin üstündeki katı bekleme süresi	gün
T	Sıcaklık	K
V	Hacim	m^3
X_i	Partiküler i komponentinin konsantrasyonu	kg KOİ/m^3

5.2.3 Dinamik Durum Değişkenleri

Dinamik durum değişkenleri; ADM1 modelinde yer alan diferansiyel denklem takımlarının belirlenen bir (t) zamanı için çözümlenmesi sonucu hesaplanmaktadır. Bu denklem takımları ve çözümlenmesi ile bilgiler ileriki bölümlerde yer almaktadır. Modelde yer alan dinamik durum değişkenlerinin karakteristikleri Tablo 5.6'da yer almaktadır.

Tablo 5.6: Dinamik durum değişkenlerinin karakteristikleri

Değişken	i [1]	Tanımlama [2]	Moleküler Ağırlık (g/mol)	gKOİ/mol	Karbon İçeriği (C_i)	Azot İçeriği (N_i)
X_c	13	Kompozit	Değişken	Değişken	Değişken	Değişken
X_{ch}	14	Karbonhidrat	Değişken	Değişken	0,0313	0
X_{pr}	15	Protein	Değişken	Değişken	Değişken	Değişken
X_{li}	16	Lipid	806	2320	0,0220	0
X_I	24	Partiküler inert	Değişken	Değişken	Değişken	Değişken
S_I	12	Çözünebilir inert	Değişken	Değişken	Değişken	Değişken
S_{su}	1	Monosakkarit	180	192	0,0313	0
S_{aa}	2	Aminoasit	Değişken	Değişken	Değişken	Değişken
S_{fa}	3	Toplam LCFA	256	736	0,0217	0
S_{va}	4	Toplam valerat	102	208	0,024	0
S_{bu}	5	Toplam bütirat	88	160	0,025	0
S_{pro}	6	Toplam 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	44	0	1	0
S_{IN}	11	İnorganik azot	17	0	0	1
X_{biom}	17-23	Biyokütle	113	160	0,0313	0,00625
S_{cat}		Katyon	Değişken	0	0	0
S_{an}		Anyon	Değişken	0	0	0

[1]: Tablo 5.7 ve Tablo 5.8

[2]: Bu parametrelerin birimleri (S_{IC}, S_{IN}, S_{cat}, S_{an} dışında) kg KOİ/m^3'dür. S_{IC}, S_{IN}, S_{cat}, S_{an} için molar (M) birimi kullanılmaktadır.

ADM1 modelinde biyokütleyi ifade etmek için $C_5H_7O_2N$ formülü kullanılmaktadır. ADM1'in anaerobik arıtma kapsamında gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonları 19 adet dinamik durum değişkeni ve 24 adet dinamik prosesle ifade eder.

ADM1'de ASM1 modelinden farklı olarak organik madde içerisindeki azot ayrı durum değişkenleri olarak modele dahil edilmemiştir. Organik madde türlerinin farklı azot içerikleri N_i parametresiyle ifade edilmiştir. Bu parametre organik maddeye bağlı olarak bulunan azotu ifade eder ve farklı organik madde türleri için ayrı değerler alır (Tablo 5.6).

ADM1'de ASM1 modelinden farklı olarak reaktör içerisindeki azot sadece inorganik azot (S_{IN}) durum değişkeni ile temsil edilmektedir. S_{IN} durum değişkeni reaktör içerisindeki amonyak (NH_3) ve amonyum (NH_4^+) iyonlarının toplamı olarak ifade edilir. Modeldeki organik azot ise bünyelerinde azot bulunduran organik maddelerin (durum değişkenleri) azot içeriğinden yararlanılarak hesaplanabilir.

İnorganik karbon durum değişkeni (S_{IC}) ise karbondioksit (S_{CO2}) ve bikarbonat (S_{HCO3}^-) asit-baz çiftinin toplam konsantrasyonunu temsil eder ve reaktör içerisindeki alkalinitenin hesaplanmasında kullanılır.

5.3 Biyokimyasal Prosesler

5.3.1 ADM1 Modelinde Yer Alan Biyokimyasal Proseslerin Yapısı

ADM1 modelinde yer alan proseslerin ve değişkenlerin seçiminde mümkün olan en uygun ve sade yapının oluşturulması ve modelin uygulanabilirliğinin olabildiğince yaygın olarak gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir **(Batstone ve diğ., 2002)**. Yani, mümkün olan en basit ve en genel model oluşturulmaya çalışılmıştır.

ADM1 modeli 3 biyokimyasal (hücresel) adım içermektedir. Bunlar; organik asit oluşumu (asidojenesis veya fermentasyon), organik asitlerin anaerobik oksidasyonu (asetojenesis) ve metan oluşumu (metanojenesis) adımlarıdır. Bununla beraber hücre dışı olarak ve kısmen biyolojik olmayan disintegrasyon (parçalanma) ve hidroliz adımları da modelde yer almaktadır. Bu adımlar toplu olarak Şekil 5.1'de görülmektedir.

Disintegrasyon prosesi ile homojen olarak kabul edilen kompozit partiküler madde karbonhidrat, protein ve lipide parçalanır. 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 disintegrasyon adımı birçok işlevi (liziz, enzimatik olmayan ölüm, faz ayrımı, ön artıma (Bölüm 3.2)) birden yerine getirmektedir.

Modeldeki bütün hücre dışı reaksiyonlar birinci derece kinetikle ifade edilmektedir. Bu yaklaşımın biyokimyasal proseslerin tümünün toplam etkisini yansıtan ampirik bir ifade olduğu kabul edilmektedir **(Eastman and Ferguson, 1981)**. Hücre içinde gerçekleşen reaksiyonlar ise 3 şekilde ifade edilmektedir. Bunlar; substratın mikroorganizmalar tarafından kullanılması, mikroorganizmaların büyümesi ve ölmesi reaksiyonlarıdır (Tablo 5.7 ve Tablo 5.8).

Modelde, substratın mikroorganizmalar tarafından kullanılması reaksiyonun hız ifadesi substrat bazlı Monod kinetiğine dayanmaktadır. Bu özelliği ile ADM1, çoğalma bazlı kinetiğin kullanıldığı ASM1 modelinden farklılık göstermektedir. Çoğalma bazlı kinetik yerine substrat bazlı kinetiğin kullanılmasının nedenleri; çoğalma ve substrat kullanımı olaylarını birbirinden ayrılması ve değişken verimlere imkan sağlanmasıdır. Bununla ilgili diğer sebepler, Bölüm 5.3.6'da (inhibisyon) yer almaktadır. Substrat kullanılması ifadesiyle biyokütlenin büyümesi de kapalı olarak ifade edilmektedir. Modelde biyokütle ölümü birinci dereceden ve Tablo 5.7 ile Tablo 5.8'de görüldüğü gibi ifade edilmektedir.

5.3.2 Model Matrisi

Biyokimyasal reaksiyonlar için proses hız ve sitokiyometrisini içeren matrisler Tablo 5.7 (çözünmüş durum değişkenleri) ve Tablo 5.8 (partiküler durum değişkenleri)'de yer almaktadır. Organik asitler de dahil olmak üzere tüm asit baz çiftleri asit ve baz konsantrasyonlarının toplamı olarak ifade edilmektedir. (S_{IC}= S_{CO2} + S_{HCO3}, S_{ac} = S_{Ac}^{-} + S_{Hac} gibi). Fizikokimyasal prosesler ile ilgili eşitlikler Tablo 5.7 ve Tablo 5.8'de yer almamaktadır. Bu eşitlikler ile ilgili açıklamalar ve matris gösterimi Bölüm 5.4'te yer almaktadır.

Herbir kirletici madde için sistem içindeki denge denklemi şu şekilde yazılmaktadır:

$$\text{Birikim} = \text{Girenler} - \text{Çıkanlar} \pm \text{Reaksiyon sonucu oluşanlar} \qquad \textbf{(5.1)}$$

Girenler ve çıkanlar terimleri sistem sınırlarındaki kütle akışını ifade etmekte olup, modellenen sistemin fiziksel özelliklerine bağlıdır. Reaksiyon terimi büyüme, hidroliz, ölüm prosesleri gibi diğer kirletici maddeleri de etkileyen birçok prosesi içermektedir. Matris metodu her bir kirletici için prosesler bazında reaksiyon terimlerini ifade etmektedir. Bu şekilde birçok proses ve değişkeni içeren reaksiyon terimleri düzenli, kolay anlaşılabilir ve az yer kaplayacak şekilde tablo halinde gösterilebilmektedir. Matrisin satırlarında prosesler (j) ve kolonlarında ise durum değişkenleri (i) yer almaktadır. Proses sırası ve tanımlaması en sol kolonda yer alırken, durum değişkenlerinin sırası ve sembolü en üstte yer almaktadır. Her bir proses için hız ifadeleri (ρ_j) en sağ kolonda yer almaktadır. Matriste yer alan her satırda ise, söz konusu satırdaki prosesin, o satıra denk gelen kolondaki kirletici madde üzerindeki etkisini ifade eden sitokiyometrik katsayılar ($\nu_{i,j}$) yer almaktadır.

ADM1 modelinde KOİ, N ve C dengeleri kütle korunumu yasasına dayanılarak mutlak suretle korunmaktadır. Yani KOİ, N ve C model içerisinde kaybolmamakta, fakat farklı formlara dönüşmektedir. Fakat modelin orijinal hali karbon ve azot dengesini tam olarak sağlayamamaktadır. Bu durum modelin inorganik azot (S_{IN}) ve inorganik karbon (S_{IC}) tahminlerinde hatalara yol açabilmektedir. Bunun en önemli nedeni ADM1 modelinde kullanılan birçok organik bileşiğin birbirinden çok farklı karbon ve azot içeriklerine sahip olması ve bu durumun bazı belirsizlikler getirmesidir. Bu belirsizlik en çok beslenen partiküler kompozit madde (X_C) ve inert maddelerin (partiküler (X_I) ve çözünmüş (S_I)) karbon ve azot içeriklerinde ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, ADM1 modeli çamurdan çok farklı organik atıklar için uygulanılırken mutlaka incelenen atık türüne özgü karakterizasyon çalışması yapılmalı ve özellikle X_C, S_I ve X_I durum değişkenlerinin karbon ve azot içerikleri deneysel olarak belirlenmeye çalışılmalıdır. Bu tür deneysel çalışmaların yapılamadığı durumlarda ise, bu dengesizlik inorganik azot ve inorganik karbon durum değişkenlerinin havuz parametreleri şeklinde kullanılmasıyla giderilebilir. Modelin orijinal matrisi kütle dengesinin korunmasına yönelik bazı eksiklikler içerdiğinden, bu durum değişkenlerinin havuz parametreleri olarak kullanılabilmesi için orijinal matrise bazı eklentiler yapılmıştır **(Erşahin, 2005, Rosen ve diğ., 2005)**.

İlk eklenti giriş kompozit partiküler maddesi ile disintegrasyon prosesiyle kompozit maddeye dönüşen biyokütle arasındaki farklı karbon ve azot içerikleri nedeniyle oluşan dengesizliğin giderilmesi için uygulanmaktadır **(Blumenstaat ve Keller, 2005)**. ADM1 modelinde giriş kompozit maddesinin azot içeriği (N_{XC}) 0,002 kmol N/kg KOİ olarak, biyokütlenin azot içeriği ($N_{biyokütle}$) ise 0,00625 kmol N/kg KOİ olarak belirlenmiştir. Yani biyokütle, giriş kompozit maddesinden 0,00425 kmol N/kg KOİ daha fazla azot içermektedir. Biyokütle disintegrasyon prosesi ile giriş kompozit maddesine geri döndürüldüğünde fazla azot içeriği kaybolmakta ve azot kütle dengesi sağlanamamaktadır. Bu hatanın giderilmesi için içsel solunum proseslerine "N_{bac} - N_{XC}" terimi eklenmiştir. Bu sayede azot kaybolmamakta ve aradaki fark kadar azot inorganik azot durum değişkenine (havuz) eklenmektedir, yani amonyak ve amonyum olarak ortama salınmaktadır. Benzer bir eklenti, farklı karbon içeriklerinden kaynaklanabilecek hataların giderilebilmesi için inorganik karbon durum değişkenine de yapılmıştır.

Diğer bir eklenti ise yine azot ve karbon dengesinde görülen bir hatanın giderilmesi için yapılmıştır. ADM1 modelinde organik maddelerin azot içerikleri ayrı durum değişkenleri olarak bulunmamakta fakat organik maddenin konsantrasyonu ile azot içeriğinin (Ni) çarpılmasıyla hesaplanabilmektedir. Bu noktada ADM1 modelindeki giriş kompozit maddesinin azot içeriğinde bir tutarsızlık söz konusudur. Birim kompozit madde için azot içeren durum değişkenleri bazında kütle dengesi yazılırsa;

$N_I * 0,1 * S_I + N_I * 0,25 * X_I + N_{aa} * 0,2 * X_{pr} = N_{XC}$

N_I = İnert maddenin azot içeriği (0,002 kmol N/kg KOİ)
N_{aa} = Amino asitin azot içeriği (0,007 kmol N/kg KOİ)
N_{XC} = Kompozit maddenin azot içeriği (0,002 kmol N/kg KOİ)
0,1 – 0,25 – 0,2 Katsayıları = Sırasıyla kompozit maddenin çözünmüş inert, partiküler inert ve protein içeriğini temsil etmektedir.

0,0002 + 0,0005 + 0,0014 = 0,0021 > 0,002

Fark = 0,0001 kmol N/kg KOI = 1,4 mg N/mg KOİ

Denklemden de görülebileceği gibi 0,0001 kmol N/kg KOİ azot giriş kompozit maddesinin içeriğinde bulunmamasına rağmen, model içerisinde oluşmaktadır ve bu da azot dengesinin korunması bakımından önemli bir hata teşkil etmektedir. Bu hata farklı uygulamalarda karbon dengesi için de görülebilmektedir. Karbon ve azot dengelerinde görülebilecek bu tür tutarsızlıkların giderilebilmesi için orijinal model matrisine *m* ve *n* terimleri eklenmiştir.

Tablo 5.7 ve Tablo 5.7'de yer alan m ve n harfleri şu eşitlikleri ifade etmektedir:

$$m= N_{xc} – f_{xI_xc}.N_{XI} – f_{SI_xc}.N_{SI} – f_{pr_xc}.N_{aa} \quad \textbf{(5.2)}$$

$$n= C_{xc} – f_{xI_xc}.C_{XI} – f_{SI_xc}.C_{SI} – f_{pr_xc}.C_{aa} – f_{ch_xc}.C_{su} – f_{li_xc}.C_{li} \quad \textbf{(5.3)}$$

Tablo 5.7: Çözünmüş haldeki kirleticiler için biyokimyasal hız katsayıları ve kinetik hız denklemleri (i=1-12, j=1-19)

Kirletici →	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Hız (ρ, kg KOİ/m^3.gün)
j	Proses ↓	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{h2}	S_{ch4}	S_{co2}	S_{IN}	S_I	
1	Disintegrasyon										n	m	$f_{st,xc}$	$k_{dis}.X_c$
2	Karbonhidrat hidrolizi	1												$k_{hyd,ch}.X_{ch}$
3	Protein hidrolizi		1											$k_{hyd,pr}.X_{pr}$
4	Lipid hidrolizi	$1-f_{fa,li}$		$f_{fa,li}$										$k_{hyd,li}.X_{li}$
5	Şekerlerin kullanımı	-1				$(1-Y_{su}).f_{bu,su}$	$(1-Y_{su}).f_{pro,su}$	$(1-Y_{su}).f_{ac,su}$	$(1-Y_{su}).f_{h2,su}$		$-\Sigma\, C_i.\nu_{i,3}$ $_{i=1\text{-}9,11\text{-}24}$	$-(Y_{su}).N_{bac}$		$k_{m,su}.\frac{S_{su}}{K_s+S}.X_{su}.I_1$
6	Aminoasit kullanımı		-1		$(1-Y_{aa}).f_{va,aa}$	$(1-Y_{aa}).f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa}).f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa}).f_{ac,aa}$	$(1-Y_{aa}).f_{h2,aa}$		$-\Sigma\, C_i.\nu_{i,6}$ $_{i=1\text{-}9,11\text{-}24}$	$N_{aa}-(Y_{aa}).N_{bac}$		$k_{m,aa}.\frac{S_{aa}}{K_s+S_{aa}}.X_{aa}.I_1$
7	LCFA kullanımı			-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 kullanımı				-1		$(1-Y_{c4}).0,54$	$(1-Y_{c4}).0,31$	$(1-Y_{c4}).0,15$			$-(Y_{c4}).N_{bac}$		$k_{m,c4}.\frac{S_{va}}{K_s+S_{va}}.X_{c4}.\frac{1}{1+S_{bu}/S_{va}}.I_2$
9	Bütirat kullanımı					-1		$(1-Y_{c4}).0,8$	$(1-Y_{c4}).0,2$			$-(Y_{c4}).N_{bac}$		$k_{m,c4}.\frac{S_{bu}}{K_s+S_{bu}}.X_{c4}.\frac{1}{1+S_{va}/S_{bu}}.I_2$
10	Propiyonat kullanımı						-1	$(1-Y_{pro}).0,57$	$(1-Y_{pro}).0,43$		$-\Sigma\, C_i.\nu_{i,10}$ $_{i=1\text{-}9,11\text{-}24}$	$-(Y_{pro}).N_{bac}$		$k_{m,pro}.\frac{S_{pro}}{K_s+S_{pro}}.X_{pro}.I_2$
11	Asetat kullanımı							-1		$(1-Y_{ac})$	$-\Sigma\, C_i.\nu_{i,11}$ $_{i=1\text{-}9,11\text{-}24}$	$-(Y_{ac}).N_{bac}$		$k_{m,ac}.\frac{S_{ac}}{K_s+S_{ac}}.X_{ac}.I_3$
12	Hidrojen kullanımı								-1	$(1-Y_{h2})$	$-\Sigma\, C_i.\nu_{i,12}$ $_{i=1\text{-}9,11\text{-}24}$	$-(Y_{h2}).N_{bac}$		$k_{m,h2}.\frac{S_{h2}}{K_s+S_{h2}}.X_{h2}.I_1$
13	X_{su} ölümü										$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xsu}.X_{su}$
14	X_{aa} ölümü										$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xaa}.X_{aa}$
15	X_{fa} ölümü										$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xfa}.X_{fa}$
16	X_{c4} ölümü										$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xc4}.X_{c4}$
17	X_{pro} ölümü										$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xpro}.X_{pro}$
18	X_{ac} ölümü										$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xac}.X_{ac}$
19	X_{h2} ölümü										$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xh2}.X_{h2}$
		Monosakkaritler, kg KOİ/m^3	Aminoasit, kg KOİ/m^3	LCFA, kg KOİ/m^3	Toplam valerat, kg KOİ/m^3	Toplam bütirat, kg KOİ/m^3	Toplam propiyonat, kg KOİ/m^3	Toplam asetat, kg KOİ/m^3	Hidrojen gazı, kg KOİ/m^3	Metan gazı, kg KOİ/m^3	İnorganik karbon, kmol C/m^3	İnorganik azot, kmol N/m^3	Çöz. inert, kgKOİ/m^3	İnhibisyon Faktörleri: $I_1=I_{pH}.I_{IN,lim}$ $I_2=I_{pH}.I_{IN,lim}.I_{h2}$ $I_3=I_{pH}.I_{IN,lim}.I_{NH3,Xac}$

Tablo 5.8: Partiküler haldeki kirleticiler için biyokimyasal hız katsayıları ve kinetik hız denklemleri (i=13-24, j=1-19)

Kirletici →	i	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Hız (ρ, kg KOİ/m^3.gün)
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	
1	Disintegrasyon	-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$								$f_{xI,xc}$	$k_{dis}.X_c$
2	Karbonhidrat hidrolizi		-1											$k_{hyd,ch}.X_{ch}$
3	Protein hidrolizi			-1										$k_{hyd,pr}.X_{pr}$
4	Lipid hidrolizi				-1									$k_{hyd,li}.X_{li}$
5	Şekerlerin kullanımı					Y_{su}								$k_{m,su}.\frac{S_{su}}{K_s + S}.X_{su}.I_1$
6	Aminoasit kullanımı						Y_{aa}							$k_{m,aa}.\frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}}.X_{aa}.I_1$
7	LCFA kullanımı							Y_{fa}						$k_{m,fa.}\frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}}.X_{fa}.I_2$
8	Valerat kullanımı								Y_{c4}					$k_{m,c4}.\frac{S_{va}}{K_s + S_{va}}.X_{c4}.\frac{1}{1+S_{bu}/S_{va}}.I_2$
9	Bütirat kullanımı								Y_{c4}					$k_{m,c4}.\frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}}.X_{c4}.\frac{1}{1+S_{va}/S_{bu}}.I_2$
10	Propiyonat kullanımı									Y_{pro}				$k_{m,pro}.\frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}}.X_{pro}.I_2$
11	Asetat kullanımı										Y_{ac}			$k_{m,ac}.\frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}}.X_{ac}.I_3$
12	Hidrojen kullanımı											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		$k_{dec,xh2}.X_{h2}$
		Kompozit, kg KOİ/m^3	Karbon hidrat, kg KOİ/m^3	Proteinler, kg KOİ/m^3	Lipidler, kg KOİ/m^3	Şeker parçalayan mikroorg., kg KOİ/m^3	Aminoasit parçalayan mikroorg., kg KOİ/m^3	LCFA parçalayan mikroorg., kg KOİ/m^3	Valrerat-bütirat parçalayan mikroorg, kg KOİ/m^3	Propiyonatpar çalayan mikroorg., kg KOİ/m^3	Asetat parçalayan mikroorg, kg KOİ/m^3	Hidrojen parçalayan mikroorg., kg KOİ/m^3	Partiküler inert, kgKOİ/m^3	İnhibisyon Faktörleri: $I_1=I_{pH}.I_{IN,lim}$ $I_2=I_{pH}.I_{IN,lim}.I_{h2}$ $I_3=I_{pH}.I_{IN,lim}.I_{NH3,Xac}$

Durum değişkenleri için toplam reaksiyon terimi (r_i); durum değişkeninin bulunduğu (i) kolonda yer alan sitokiyometrik katsayılar ile (j) satırındaki proses hızlarının çarpımlarının toplamına eşittir ve şu şekilde gösterilmektedir:

$$r_i = \sum_j (\nu_{i,j} . \rho_j) \qquad \textbf{(5.4)}$$

Örneğin, matrise göre monosakkaritler (S_{su}) için toplam reaksiyon hızı (r_1) :

$$r_1 = \sum_j (\nu_{i,j} . \rho_j) = k_{hyd,ch} . X_{ch} + (1 - f_{fa,li}) . k_{hyd,li} . X_{li} - k_{m,su} . \frac{S_{su}}{K_S + S_{su}} . X_{su} . I_1 \qquad \textbf{(5.5)}$$

olarak yazılmaktadır. Burada eşitliğin sağındaki ilk terim karbonhidratların hidrolizini, ikinci terim lipidlerin hidrolizini, üçüncü terim ise ortamdaki şekerlerin mikroorganizmalar tarafından kullanılmasını ifade etmektedir.

Diğer bir örnek de, 10. kolonda yer alan inorganik karbon (S_{IC}) için sitokiyometrik katsayının matrise göre yazılması için verilmektedir:

$$\nu_{10,j} = -\sum_{i=1-9,11-24} (C_i . \nu_{i,j}) \qquad \textbf{(5.6)}$$

Aminoasitlerin hücreye tarafından kullanılması prosesi için (5.6) denklemi örnek olarak yeniden yazılırsa;

$$\nu_{10,6} = -[-C_{aa} + (1 - Y_{aa}) . f_{va_aa} . C_{va} + (1 - Y_{aa}) . f_{bu_aa} . C_{bu} + (1 - Y_{aa}) . f_{pro_aa} . C_{pro} + (1 - Y_{aa}) . f_{ac_aa} . C_{ac} + Y_{aa} . C_{bac}) \qquad \textbf{(5.7)}$$

ifadesi elde edilmektedir. Burada C_i, i maddesinin karbon içeriğini (kmol C/kg KOİ) ve C_{bac}, biyokütlenin içerdiği karbon miktarını (0,0313 kmol C/kg KOİ) ifade etmektedir.

Yukarıdan da görüldüğü gibi matriste sadece biyokimyasal reaksiyon terimleri yer almaktadır. Bununla beraber modelin tamamlanabilmesi için fizikokimyasal proseslerin de ifade edilmesi gerekmektedir. Bu proseslerin ifadesi Bölüm 5.4'te yer almaktadır.

Matris gösteriminin bir diğer avantajı da KOİ, azot ve karbon dönüşümlerinin kolay bir şekilde kontrol edilebilmesidir. Parçalanan maddelerden (reaktanlar) azalarak ürünlere aktarılan KOİ, azot ve karbon konsantrasyonları dengelerinin kontrolü, bu

parametrelerin matriste yer aldığı herbir sıra soldan sağa doğru toplanıp sıfıra eşitlenerek yapılmaktadır. Bu kontrol bir bilgisayar programı (örneğin Excel) yardımıyla kolaylıkla yapılabilmektedir. Bu şekilde KOİ, azot ve karbon dengesinde yapılması muhtemel sitokiyometrik hatalar saptanarak önlenebilmektedir.

Örneğin şekerlerin mikroorganizma tarafından kullanılması prosesi için (5. satır) KOİ, karbon ve azot dengesi kontrolü yukarıda belirtildiği şekilde Tablo 5.9'daki gibi yapılmaktadır.

Tablo 5.9: Şekerlerin mikroorganizma tarafından kullanılması prosesi için KOİ, karbon ve azot dengesi kontrolü (5. satır; j= 5)

Parametre	1 [1] S_{su}	5 S_{bu}	6 S_{pro}	7 S_{ac}	8 S_{h2}	10 S_{IC}	11 S_{IN}	17 X_{su}	∑
KOİ	-1	0,117	0,243	0,369	0,171	-	-	0,1	0
Karbon	-0,0313	0,0029	0,0065	0,0115	-	0,0072	-	0,0031	0
Azot	-	-	-	-	-	-	-0,00063	0,00063	0

[1]: Tablo 5.7 ve Tablo 5.8'deki sütun numaralarını göstermektedir.

Burada KOİ dengesi yazılırken inorganik azot (S_{IN}) ve inorganik karbon (S_{IC}) gibi KOİ içermeyen bileşiklerin bulunduğu kolonlar dengeye katılmamaktadır. Karbon ve azot dengelerinde ise her bir kolonda yer alan kirletici maddenin karbon ve azot içeriği, ilgili satırda yer alan sitokiyometrik katsayı ile çarpılarak kütle dengesi hesabında kullanılmaktadır.

5.3.3 Disintegrasyon ve Hidroliz

Disintegrasyon; kompleks organik maddelerin parçalanmasını ve hidrolize olabilir hale dönüşümünü sağlayan bir prosestir.

Disintegrasyon ve hidroliz prosesleri hücre dışı gerçekleşen biyolojik ve biyolojik olmayan prosesler olup, kompleks organik maddelerin çözünmüş substratlara parçalanmasını ve çözünmesini ifade etmektedir. ADM1 modelinde yer alan substratlar kompleks kompozit partiküler madde, partiküler karbonhidratlar, proteinler ve lipidlerdir. Son 3 substrat aynı zamanda kompozit partiküler maddenin disintegrasyonu sonucu oluşan ürünlerdir. Disintegrasyon sonucu ayrıca çözünmüş ve partiküler halde inert madde oluşmaktadır.

Geneli itibariyle biyolojik olmayan disintegrasyon prosesi farklı uygulamalara imkan vermek, biyolojik çamur ile kompleks organik maddelerin parçalanmasını ifade

edebilmek ve ölen biyokütlenin sisteme geri dönmesine imkan sağlamak için uygulanan ilk adımdır. Ölen biyokütlenin sisteme geri dönmesi için disintegrasyon prosesinin uygulanması oldukça elverişli bir yöntemdir **(Vavilin ve diğ., 1999; Pavlostathis ve Gossett, 1988)**.

Ön sınıflandırma (disintegration) prosesi reaktöre beslenen kompozit maddeyi önceden belirlenen KOİ bileşenlerine göre karbonhidrat, lipid, protein ve inertlere ayırmaktadır. ADM1'de ölen biyokütlenin KOİ içeriği de kompozit maddeye dönüşürek disintegrasyon prosesine girmektedir. Fakat ölen biyokütleden oluşan kompozit madde, başlangıçtaki giriş KOİ'si için belirlenen fraksiyonlara göre parçalanacağından özellikle biyogaz miktarı hesabında bir hata oluşturabilir. Bu durum özellikle KOİ bileşenlerinin çamurdan çok farklı olabildiği endüstriyel atıksuların anaerobik arıtımının modellemesinde önem kazanmaktadır. Bu durum ayrıca çamur yaşının büyük olduğu reaktörlerde çamur yaşının düşük olduğu sistemlere göre daha önemli olabilmektedir. Bunun nedeni çamur yaşı yüksek sistemlerde daha yüksek mikrorganizma konsantrasyonlarının bulunması ve içsel solunumla başlangıçtaki partiküler maddeye dönüşen KOİ'nin daha fazla olmasıdır. Bu hata giriş kompozit maddesini disintegrasyon prosesine göndermeyerek giderilebilir. Bu sayede disintegrasyon prosesi sadece ölen biyokütleden oluşan KOİ'yi çamur için belirlenen doğru bileşenlere göre parçalayacaktır. Anaerobik arıtmada genellikle biyokütle üretimi çok düşük olduğundan, disintegrasyon prosesindeki bu belirsizlik çoğu zaman önemli hatalara yol açmamaktadır.

Hidroliz, disintegrasyon sonucu oluşan partiküler haldeki karbonhidrat, lipid ve proteinlerin çözünmüş yapı taşlarına (monosakkarit, uzun zincirli yağ asidi (LCFA), aminoasit) parçalanmasını ifade etmektedir. 3 partiküler substratın (karbonhidratlar, proteinler ve lipidler) hidroliz hızları arasındaki farkı ifade etmek için 3 adet paralel enzimatik hidroliz prosesi ifadesi kullanılmaktadır. Her üç durumda da proses, çözünmüş substratı kullanan mikroorganizmalar tarafından üretilen enzimlerle katalizlenmektedir. Hidroliz prosesi 2 farklı kavramsal yaklaşımdan biriyle ifade edilebilmektedir:

1- Birinci yaklaşımda, mikroorganizmaların enzimleri çözelti içine salgıladığı ve salgılanan bu enzimlerin ya partikül üzerine adsorbe olarak ya da çözünmüş substrat ile reaksiyona girerek katalizlemeyi gerçekleştirdiği kabul edilmektedir.

2- İkinci yaklaşımda ise; mikroorganizmaların partiküle bağlanarak, partikül etrafında enzim ürettiği ve böylece gerçekleşen enzimatik reaksiyon sonucu oluşan çözünmüş ürünlerden yararlandığı kabul edilmektedir.

ADM1 modelinde, anaerobik karma kültürlerde baskın mekanizma olarak tesbit edilmiş olan 2. yaklaşım kullanılmaktadır **(Vavilin ve diğ., 1996; Sanders ve diğ., 2000)**. Bu sebeple enzimin mikroorganizma tarafıdan üretilip çözeltiye bırakılması yerine mikroorganizmanın partikül yüzeyinde büyüdüğü kabulü yapılmaktadır.

5.3.3.1 Disintegrasyon ve Hidroliz Kinetiği

Literatürde yer alan ve disintegrasyonun kullanıldığı tüm modellerde 1. derece kinetik yaklaşımı kullanılmıştır. Çünkü 1. derece kinetik yaklaşımının uygunluğu gözlemlerle desteklenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarda disintegrasyon modelinin genelleştirilmiş bir model içinde başka bir yaklaşımla ifade edilemediği görülmüştür **(Batstone ve diğ., 2002)**.

Hidroliz prosesi çok adımlı, kompleks bir enzimatik proses olup; enzim üretimi, difüzyon, adsorbsiyon gibi birçok olayı içermektedir. Hidroliz proseslerini ifade etmek için kullanılan en yaygın kinetik bağıntı 1. derece kinetik yaklaşımıdır. Bu yaklaşımın fiziksel ve biyokimyasal proseslerin tümünün toplam etkisini yansıtan ampirik bir ifade olduğu kabul edilmektedir **(Eastman and Ferguson, 1981)**.

5.3.4 Organik Asit Oluşumu (Asidojenesis)

Organik asit oluşumu (fermantasyon) dışarıdan herhangi bir elektron alıcı veya vericiye ihtiyaç duyulmadan gerçekleşen ve asit üretiminin gerçekleştiği mikrobiyal bir prosestir **(Gujer ve Zehnder, 1983)**. Bu proses monosakkaritlerin ve aminoasitlerin daha basit yapıdaki birtakım ara ürünlere (uçucu yağ asitleri) dönüşümünü sağlamaktadır. Asidojenesis dışarıdan herhangi bir elektron alıcı veya vericiye ihtiyaç duymadan gerçekleştiğinden ve serbest enerji verimi normalde yüksek olduğundan dolayı, fermantasyon bakterilerinin sübstrat dönüşüm verimleri (Y) de yüksektir.

5.3.4.1 Monosakkaritlerden Organik Asit Oluşumu

ADM1 modelinde karbonhidratlar için model monomeri olarak glikoz (hekzos) kabul edilmektedir. Modelde monosakkaritlerden organik asit oluşumunda meydana gelen

ürünler ve bunların sitokiyometrik reaksiyonları, yaklaşık ATP verimleri ile birlikte Tablo 5.10'da verilmektedir. ADM1'de monosakkaritlerden uçucu yağ aistleri ve hidrojen oluşumu reaksiyonları için sabit sitokiyometri kabul edilmiştir

Tablo 5.10: Glikoz parçalanması sonucu oluşan ürünler

Ürün	Reaksiyon	ATP/mol glikoz
(i) Asetat	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$	4
(ii) Propiyonat	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O$	çok az
(ii)' Asetat-Propiyonat	$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$	
(iii) Bütirat	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$	4/3
(iv) Laktat	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$	3
(v) Etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH3CH_2OH + 2CO_2$	2
		2

ADM1 modelinde (ii) reaksiyonu yerine (ii)' reaksiyonu kullanılmaktadır. Bunun sebebi, yapılan çalışmalarda sadece propiyonat üreten bir mikroorganizma kültürünün mevcut olmadığının saptanmış olmasıdır. Bütün mikroorganizmalar propiyanat veya süksinat (propiyonata dönüşmeden önce oluşan ara ürün) üretimi ile birlikte asetat ve yan ürün olarak CO_2 de üretmektedirler **(Batstone ve diğ., 2002)**.

Modelde monosakkaritlerden asit oluşumunda son ürünler olarak asetik, propiyonik ve bütirik asit oluştuğu kabul edilmektedir. Çünkü bu asitler monosakkaritlerin parçalanması sonucu oluşan en önemli son ürünlerdir. Bununla beraber monosakkaritlerin parçalanması sonucunda oluşan diğer iki alternatif son ürün, laktik asit ve etanol modelde yer almamaktadır.

5.3.4.2 Aminoasitlerden Organik Asit Oluşumu

Yaygın olarak bilinen 20 temel aminoasit türü mevcuttur. Tüm proteinler bu temel aminoasitlerin farklı dizilimleriyle oluşur. Protein hidrolizi sonucu amionasit oluşma verimi protein yapısına bağlıdır. Aminoasit fermentasyonu başlıca 2 şekilde gerçekleşmektedir:

1- Stickland oksidasyon-redüksiyon çifti fermentasyonu.

2- Dışsal elektron alıcısı olarak hidrojen veya karbondioksit ile birlikte tekil aminoasitin oksidasyonu.

Stickland reaksiyonu diğerine göre daha hızlı gerçekleşmektedir ve normal olarak karma protein sistemlerde %10 gibi düşük miktarda elektron alıcısı gereksinimi olmaktadır **(Barker, 1981)**. ADM1 modelinde aminoasitlerin fermentasyonu

Stickland reaksiyonlarına göre modellenmiştir. Aminoasitlerin Stickland yoluyla fermentasyonunda birtakım özellikler söz konusudur:

1- Farklı aminoasitler elektron alıcı, verici veya her iki özellikte de olabilmektedir

2- Elektron verici olan aminoasit, bir karbon atomunu CO_2 oluşumuna verirken orijinal aminoasitten bir karbon atomu eksik olacak şekilde karboksilik asit oluşmaktadır (alanin, $C_3 \rightarrow$ asetat, C_2).

3- Elektron alıcı karbon atomlarını tutar ve böylece karboksilik asit ile orijinal aminoasit aynı sayıda karbon atomuna sahip olur (glisin, $C_2 \rightarrow$ asetat, C_2).

4- Sadece histidin Stickland reaksiyoları ile parçalanamamaktadır.

5- Elektron alıcısı gereksiniminden dolayı toplam aminoasitin sadece %10'u tekil şekilde okside olmaktadır. Bunun sonucunda hidrojen oluşmaktadır.

Bu durum modellemede önemlidir; çünkü bu şekilde, verilen protein yapısına bağlı olarak oluşan aminoasit karışımından meydana gelen ürünler için gerekli sitokiyometrik katsayılar belirlenebilmektedir. Bu ürünler genellikle C_2, C_3, C_4, C_5, C_6 yapısındaki organik asitler ve bazı aromatikler ile CO_2, H_2, NH_3 ve indirgenmiş sülfür olabilmektedir. Aromatik aminoasitler (Phe, Tyr, Trp) aromatik karbosilik asitler üretirler ve bunlar toplam KOİ'nin çok küçük bir kısmını oluştururlar. Bu nedenle aromatik karbosilik asitler ADM1 modelinde yer almamaktadır.

5.3.5 Hidrojen Üretimi, Kullanımı (Anaerobik Oksidasyon (Asetojenesis) ve Hidrojen Kullanımı Sonucu Metan Oluşumu (Metanojenesis))

Organik asitlerin (uçucu yağ asitleri ve uzun zincirli yağ asitleri) asetata parçalanması bir oksidasyon prosesi olup, elektron alıcıya ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle organik asit oksidasyonunu gerçekleştiren bakteriler hidrojen gazı veya asetat üretmek için elektron alıcı olarak hidrojen iyonu veya karbondioksite gereksinim duyarlar. Bu elektron taşıyıcılar, oksidasyon reaksiyonlarının termodinamik olarak gerçekleşebilmesi için düşük konsantrasyonlarda bulunmalıdır (Tablo 5.11 ve Şekil 5.2). Hidrojen gazının basıncı azalınca hidrojen kullanan metan bakterileri için gerekli enerji azalmakta ve böylece reaksiyon daha kolay gerçekleşmektedir. Üretilen hidrojen ve asetat metan bakterileri tarafından kullanılmaktadır.

Propiyonatın üstündeki (>C_3) yağ asitlerinin parçalanmasındaki temel yol β-oksidasyonudur. Bu döngüsel bir proses olup, her döngüde 1 asetat oluşurken 1/3 ATP elde edilmektedir **(Batstone ve diğ., 2002)**. Çift karbonlu yağ asitlerinin son ürünü sadece asetat iken, tek karbonlu yağ asitlerinin (valerat, C_5 gibi) parçalanmasında mol substrat başına 1 mol de propiyonat oluşmaktadır. Fakat genelde yağ asitleri çift karbonlu olduğundan asetat esas son ürün olarak kabul edilmektedir.

ADM1 modelinde 3 temel yağ asidi substrat olarak kabul edilmektedir (>C_4 için). Bunlar; bütirat, valerat ve uzun zincirli yağ asiti (LCFA)'dır. Bu durumda asetat oluşumu için 3 tip bakteriyel grup yer almaktadır. Bu gruplar; propiyonattan asetat oluşumu için, bütirat ve valerattan asetat oluşumu için tek grup ve LCFA (>C_5)'dan asetat oluşumu içindir. Taşınım zorlukları ve uzun zincirli moleküller için fizikokimyasal özelliklerin farklı olmasından dolayı LCFA'dan asetat oluşumu için ayrı bir mikroorganizma grubu tanımlanmaktadır. Bununla birlikte diğer bir bakteri grubu da hidrojen kullanan metan bakterileri için yer almaktadır.

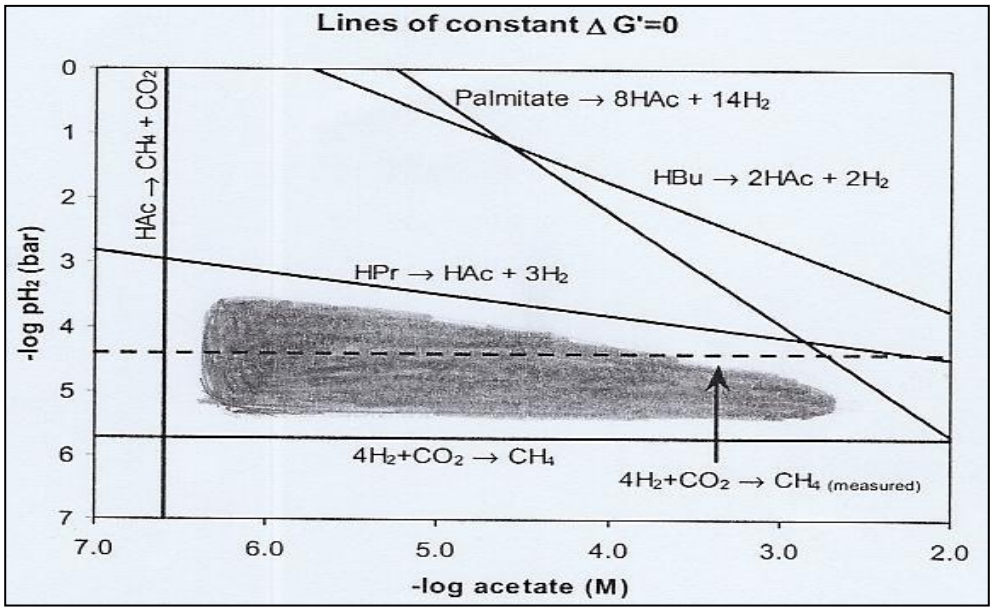
Hidrojen üreten (acetogenesis) ve hidrojen tüketen (hydrogen utilizing methanogenesis) bakteriler için uygun termodinamik koşullar ancak birbirine çok yakın hidrojen veya asetat konsantrasyonlarında gerçekleşir. Bu durum modellemede önemlidir; çünkü termodinamik kısıtlamalar hidrojen inhibisyonu, yarı doygunluk sabitleri ve biyolojik verim üzerinde oldukça belirleyici rol oynamaktadır.

Tablo 5.11: Yağ asitlerini oksitleyen mikroorganizmalar için reaksiyonların termodinamiği

Substrat	Reaksiyon	ΔG^0 kJ/gKOİ	$\Delta G'$ kJ/gKOİ
H_2, HCO_3^-	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-2,12	-0,19
Propiyonat	$CH_3CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$	0,68	-0,13
Bütirat	$CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$	0,30	-0,16
Palmitat	$CH_3(CH_2)_{14}COOH + 14H_2O \rightarrow 8CH_3COOH + 14H_2$	0,55	-0,16

ΔG: Termodinamik verim

$\Delta G'$ şu koşullar için hesaplanmıştır: Sıcaklık: 298 K, pH: 7, pH_2: 10^{-5} bar, pCH_4: 0,7 bar, HCO_3^-: 0,1 M, organik asitler: 1mM.



Şekil 5.2: Metanojenesis ve diğer anaerobik reaksiyonlar için termodinamik verimler

Yukarıdaki şekilde, taralı alan 5 reksiyonunda termodinamik olarak gerçekleşebileceği değerleri göstermektedir. Kesikli çizgi ise, hidrojen kullanımı sonucu metan üretimi için eşik değeri göstermektedir.

5.3.5.1 Elektron Taşıyıcının Formu

Elektron taşıyıcı hidrojen veya format olabilmektedir. Bu iki form arasında 3 temel fark bulunmaktadır ($H_2 + CO_2$ ➔ HCOOH):

1- Hidrojen daha yüksek difüziviteye sahiptir.

2- Formatın çözünebilirliği daha yüksektir.

3- Formik asit karbondioksitten daha fazla asidiktir.

Hidrojen ile formatın sitokiyometrik ve termodinamik özellikleri hemen hemen aynı olduğundan dolayı, herhangi birinin elektron taşıyıcı olarak kabul edilmesi model uygulamasını genellikle etkilememektedir **(Batstone ve diğ., 2002)**. Aynı zamanda asetat üreten bakteriler elektron kaynağı olarak hidrojeni veya formatı kullanabilmektedirler ve hidrojen kullanan metan bakterileri her ikisini de kabul etmektedirler **(Boone ve diğ., 1993)**. Bu sebeplerden dolayı ADM1 modelinde elektron taşıyıcı olarak sadece hidrojen kullanılmakta ve format yer almamaktadır.

4.3.6. Asetat Kullanımı Sonucu Metan Oluşumu (Asetiklastik Metanojenesis)

Metan oluşumu adımında asetat, metan ve karbondioksite parçalanmaktadır.

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \qquad \Delta G^0 = -31 \text{ kj/M } (\sim 0{,}25 \text{ ATP})$$

Genellikle 2 mikroorganizma türü, asetattan metan üretimini gerçekleştirmektedir. **(Madigan ve diğ., 2000)**. Methanosarcina 10^{-3} M asetat konsantrasyonunun üstünde baskın durumda iken Methanosaeta 10^{-3} M asetat konsantrasyonunun altında baskın durumdadır **(Zinder, 1993)**. Methanosaeta, Methanosarcina ile karşılaştırıldığında daha düşük verime, daha yüksek k_m değerine, daha düşük K_S değerine sahiptir ve pH'a karşı daha duyarlıdır **(Schmidt ve Ahring, 1996)**. Bunun yanında Methanosaeta 1 mol asetatı parçalamak için 2 mol ATP harcamakta, Methanosarcina ise 1 mol ATP harcamaktadır. Bu nedenle Methanosarcina daha yüksek büyüme hızına sahip iken Methanosaeta daha uzun bekleme süresine ihtiyaç duymaktadır. Methanosarcina ve Methanosaeta'ya ait kinetik katsayılar Tablo 5.12'de görülmektedir **(Straub ve diğ., 2005)**.

Tablo 5.12: Asetiklastik Metanojen türlerinin kinetik özellikleri

Mikroorganizma Türü	Maks. Spesifik KOİ TüketimHızı, k_m gKOİ/gKOİ.gün)	Y	Yarı Doygunluk Sabiti, K_S (g KOİ/l)	Ölüm Katsayısı, k_d (1/gün)
Methanosaeta sp.	2,77	0,042	0,9	0,064
Methanosarcina sp.	8,95	0,06	0,32	0,1

Biyofilm sistemlerde genelde Methanosaeta türü görülürken, çamur çürütücülerde genelde Methanosarcina türü görülmektedir **(Harmsen ve diğ., 1996)**. ADM1 modelinde, farklı uygulamalarda farklı kinetik ve inhibisyon parametreleri kullanılması suretiyle tek tip asetat kullanan metan bakterisi türü tanımlanmaktadır **(Batstone ve diğ., 2002)**.

5.3.6 İnhibisyon ve Toksisite

İnhibisyon, bakteriyel fonksiyonların çeşitli nedenlerle zarar görmesi ve yavaşlaması olarak tanımlanırken; toksisite, bakteriyel metabolizma üzerindeki olumsuz etki olarak tanımlanmaktadır **(Speece, 1996)**. Mikrobiyal inhibisyon için 2 genel tanım yapılmaktadır:

1- Biyokidal İnhibisyon: Bu tanıma göre biyokidal inhibisyon, toksisite olarak kabul edilmektedir. Genelde etkileri geri döndürülemez niteliktedir (Ör: LCFA, deterjanlar, aldehitler, nitro bileşikleri).

2- Biyostatik İnhibisyon: Biyostatik inhibisyon, inhibisyon olarak tanımlanmaktadır. Genelde etkileri geri döndürülebilir niteliktedir (Ör: Ürünlerden kaynaklanan inhibisyon, zayıf asit baz inhibisyonu (NH_3, H_2S), pH inhibisyonu).

Biyokidal ve biyostatik inhibisyon ayrımının yapılması modellemede önemlidir; çünkü 1. inhibisyon türü biyokütle ölüm hızını etkilerken, 2. inhibisyon türü kinetik büyüme ve substratın mikroorganizma tarafından kullanılmasını (maksimum substrat kullanım hızı, biyolojik verim ve yarı doygunluk sabiti parametrelerini) etkilemektedir.

Anaerobik arıtımda genelde en önemli inhibisyon türü biyostatik inhibisyondur ve anaerobik mikroorganizmaların çoğalma verimlerinde düşüşle sonuçlanmaktadır. Bu nedenle ADM1 modelinde yer alan bütün inhibisyon fonksiyonları biyostatik inhibisyon türündedir.

İyon konsantrasyonları ve pH optimumdan uzaklaştıkça mikroorganizmalar enerjilerini çoğalma yerine daha çok mevcut dengelerini devam ettirmeye harcamaktadır. Bu nedenle substratın mikroorganizma tarafından alınmasında (kullanılmasında) çok küçük bir değişim olabilirken, çoğalma sınırlanmakta ve çoğalma verimi düşmektedir. Çünkü dengeyi devam ettirmek için kullanılan enerji miktarının artması, mikroorganizma büyümesi ve sonuç olarak biyolojik verim için mevcut enerjinin sınırlanmasına neden olmaktadır **(Batstone ve diğ., 2002)**. Bu sebeple modelde, büyüme bazlı kinetik yerine substrat bazlı kinetik kullanılmaktadır.

5.3.6.1 İnhibisyonun Modellenmesi

ADM1 modelinde inhibisyon için kullanılan kinetik ifadeler Tablo 5.13'te verilmektedir. Burada; a) geri döndürülebilir ve rekabetli olmayan formda; b) pH inhibisyonu için 2 ayrı amprik formda **(Angelidaki ve diğ., 1993; Ramsay, 1997)**; c) rekabete dayanan substrat kullanımını ifade eden formda (bu durum inhibisyon olmamakla birlikte bütünlüğü sağlamak için yer almaktadır); d) ortamdaki azot sınırlı olduğunda mikroorganizma büyümesinde meydana gelecek yavaşlamayı ifade etmek için (bu form da inhibisyon olmamakla birlikte bütünlüğü sağlamak için yer almaktadır) kinetik ifadeler kullanılmaktadır.

Anaerobik bozunma proseslerinde inhibisyon formları çok geniş ve çeşitli olduğundan dolayı ADM1 modelinde yer alan inhibisyon formları (5.8) denklemindeki yapıda ifade edilmektedir. Bu ifade şekli farklı inhibisyon formlarının kolay bir şekilde (çarpım halinde olduklarından dolayı) modele eklenip, modelden çıkarılmasına imkan vermektedir.

$$\rho_j = \frac{k_m.S}{K_S + S}.X.I_1.I_2.....I_n \qquad \textbf{(5.8)}$$

Burada denklemin birinci kısmı inhibe olmamış Monod tipi substrat kullanımını ve $I_{1....n} = f(S_{I,1....n})$ kısmı da inhibisyon fonksiyonlarını (Tablo 5.7 ve Tablo 5.8) ifade etmektedir. İnhibisyon ifadesinin, substrat kullanımını gösteren denklemin içinde entegre olmasından dolayı, denklem (5.8)'deki gibi gösterilememesi durumunda kullanılacak eşitlikler Tablo 5.13'te verilmektedir.

Tablo 5.13: İnhibisyon formları

Tanımlama	Eşitlik	Kullanılma nedeni	j [1]
a) Rekabetli olmayan	$I = \frac{1}{1 + S_I/K_I}$	Serbest amonyak ve hidrojen inhibisyonu	7-12
Entegre, rekabetli olmayan	$\rho_j = \frac{k_m.X.S}{K_S + S.(1 + K_I/S_I)}$	ADM1'de kullanılmıyor	
Rekabetli	$\rho_j = \frac{k_m.X.S}{K_S.(1 + S_I/K_I) + S}$	ADM1'de kullanılmıyor	
b) Ampirik yüksek ve düşük pH inhibisyonu	$I_{pH_1} = \frac{1 + 2.10^{0,5.(pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL})} + 10^{(pH_{LL} - pH)}}$	Yüksek ve düşük pH inhibisyonu	5-12[2]
Ampirik düşük pH inhibisyonu	$I_{pH_2} = \exp[-3.(\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}})^2] \mid_{pH < pHuL}$ $I_{pH_2} = 1 \mid_{pH > pHuL}$	Sadece düşük pH inhibisyonu	5-12[2]
c) Rekabetli substrat kullanımı	$I = \frac{1}{1 + S_I/S}$	Bütirat ve valerat kullanan bakteriler arası rekabet	8-9
d) İkincil substrat	$I = \frac{1}{1 + K_I/S_I}$	$S_{IN} \sim 0$ olduğunda büyüme sınırlaması	5-12

K_I: İnhibisyon parametresi; ρ_j: j prosesinin hızı; S: Substrat (j prosesi için); S_I: İnhibitör konsantrasyonu; X: Biyokütle (j prosesi için).

[1]: İnhibisyon teriminin kullanıldığı prosesler

[2]: Sadece fonksiyonlardan biri kullanılabilir. Birinci inhibisyon fonksiyonu (I_{pH_1}) serbest amonyak inhibisyonu ile birlikte kullanılmamalıdır. Birinci inhibisyon fonksiyonu (I_{pH_1}) için, pH_{UL} ve pH_{LL} terimleri sırasıyla mikroorganizmaların % 50'sinin inhibe olduğu üst ve alt limitlerdir. Örneğin asetat kullanan metan bakterileri için pH_{UL}= 7.5 ve pH_{LL}= 6.5 ise optimum pH= 7 olmaktadır. İkinci inhibisyon fonksiyonu (I_{pH_2}) için, pH_{UL} ve pH_{LL} terimleri sırasıyla mikroorganizmaların inhibe olmadığı ve mikroorganizmaların tamamen inhibe olduğu değerlerdir. Örneğin asetat kullanan metan bakterileri için pH_{UL}= 7 ve pH_{LL}= 6 ise, bu organizmalar pH 6'nın altında tamamen inhibe olmakta ve pH 7'nin üstünde inhibe olmamaktadırlar.

pH inhibisyonu, düşük pH'da artan zayıf asit konsantrasyonunu ve mikroorganizma dengesinin bozulmasını veya yüksek pH'da meydana gelen zayıf baz inhibisyonunu ve taşınım kısıtlamalarını içermektedir ve bütün mikroorganizmaları aynı derecede

etkilemektedir. pH inhibisyonu (I_{pH}) ADM1 modelinde hücre içi gerçekleşen bütün proseslerde kullanılmaktadır. pH inhibisyonunda asidojenler ve asetojenler için, hidrojen kullanan metan bakterileri için ve asetat kullanan metan bakterileri için ayrı parametreler kullanılmaktadır (Bölüm 5.5). Tablo 5.13'te yer alan her iki pH inhibisyonu ifadelerinden birincisi genellikle amonyak veya diğer bazlarla kuvvetli bir şekilde tamponlanmış (>pH 8) sistemlerde, ikincisi ise genellikle karbonhidrat sistemlerinde olduğu gibi nispeten düşük pH'ın etkili olduğu sistemlerde kullanılmaktadır.

Hidroliz prosesi de, enzimlerin yapılarının kısmen bozulmasından dolayı, düşük veya yüksek pH'dan etkilenebilmektedir. Yapılan çalışmalar optimum hidrolizin pH 6,8'de gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla beraber pH 6,5-7,5 arasında hidroliz hızında çok küçük bir değişme meydana gelmektedir **(Boon, 1994)**. Bu nedenle ADM1 modelinde hidroliz prosesi için pH inhibisyonu yer almaktadır. Fakat bu durumun önemli olduğu sistemler için bu inhibisyon ifadesi de modele eklenmelidir **(Batstone ve diğ., 2000)**.

pH inhibisyonu dışında, asetojenik bakteriler için, Bölüm 5.3.5'te belirtildiği gibi termodinamik olarak uygun olmayan koşulları ifade etmek için hidrojen inhibisyonu ve asetat kullanan metan bakterileri için serbest amonyak inhibisyonu ($I_{NH3,Xac}$) ifadeleri modelde yer almaktadır. Her iki inhibisyon fonksiyonu da rekabetli olmayan türdendir.

5.3.7 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık, biyokimyasal reaksiyonları 5 temel yolla etkilemektedir:

1- Artan sıcaklıkla reaksiyon hızı artmaktadır (Arrhenius denklemi ile ifade edilmektedir).

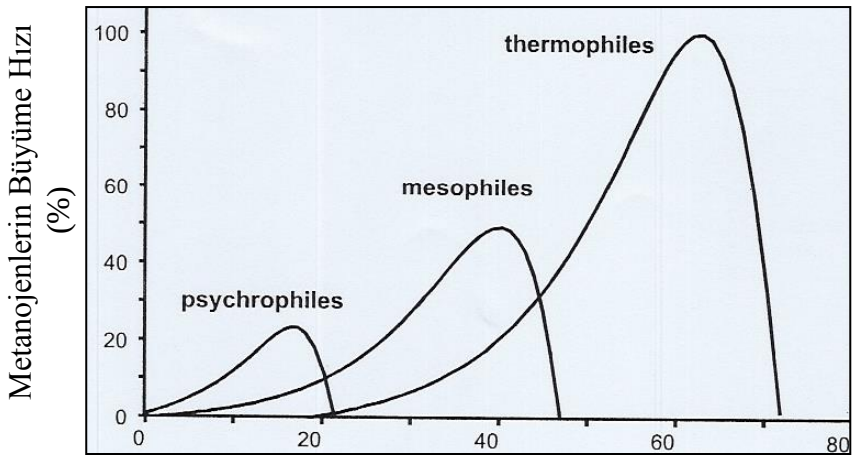
2- Optimum sıcaklığın üzerindeki artışlarda reaksiyon hızı azalmaktadır (mezofilikler için >40 C^o ve termofilikler için >65 C^o).

3- Sıcaklığın artmasıyla mikroorganizmaların yaşamlarını sürdürmeleri için gerekli enerji (1 mol enzim tarafından birim zamanda ürüne dönüştürülen substrat için harcanan enerji) artmakta, bu da biyolojik verimde azalmaya ve K_S değerinde artmaya sebep olmaktadır.

4- Termodinamik verimin ve mikroorganizma sayısının değişiminden dolayı biyolojik verimde ve reaksiyonda farklılıklar meydana gelmektedir.

5- Mikroorganizmaların hızlı büyümesi veya olumsuz etkilenmesi sonucunda ölüm hızı artmaktadır.

Anaerobik proseslerde genel olarak sıcaklık için 3 ana işletme aralığı söz konusudur. Bunlar; sakrofilik (4-15 C^o), mezofilik (20-40 C^o) ve termofilik (45-65 C^o) koşullardır. Bununla beraber mezofilik ve termofilik mikroorganizmalar için yaklaşık olarak optimum değerler sırasıyla 35 C^o ve 55 C^o'dir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: Sakrofilik (psychrophilic), mezofilik (mesophilic) ve termofilik (thermophilic) metan bakterileri için sıcaklığa bağlı büyüme hızı değişimi

Farklı grup mikroorganizmaların sıcaklığa olan bağımlılıkları optimum sıcaklık derecesine kadar Arrhenius denklemi ile ifade edilebilmekte, bu değerden sonra ise sıfıra doğru hızlı bir düşüş görülmektedir.

Sıcaklık, disintegrasyon ve hidroliz proseslerini de etkilemektedir. Disintegrasyon ve hidroliz hızında sıcaklıktan dolayı meydana gelen değişimler (fizikokimyasal karakteristiklerinden dolayı lipidler dışında) Arrhenius denklemi kullanılarak tanımlanabilmektedir **(Sanders, 2001)**.

5.4 Fizikokimyasal Prosesler

5.4.1 Genel

Fizikokimyasal prosesler biyolojik olarak yürütülmeyen ve anaerobik reaktörlerde sıkça görülen sistemlerdir. 3 tip önemli fizikokimyasal proses vardır:

1- Sıvı-sıvı prosesler (ör: İyonlaşma-hızlı).

2- Sıvı-gaz prosesler (ör: Sıvı-gaz transferi-hızlı/orta).

3- Sıvı-katı prosesler (ör: Çökelme- orta/yavaş).

Sıvı-katı proseslerdeki modelleme zorlukları nedeniyle genellikle sadece ilk 2 proses dikkate alınmaktadır. Bununla birlikte kolay çökebilen magnezyum ve kalsiyum katyonlarını önemli miktarda içeren sularda çökelme prosesinin ilave edilmesi gerekli olabilmektedir.

Fizikokimyasal prosesler, anaerobik sistemlerin modellenmesinde son derece önemlidir. Bunun nedenleri;

1- Biyolojik inhibisyon fonksiyonlarında pH, sıvı fazda çözünebilir gazların konsantrasyonları gibi faktörlerin ifade edilebilmesi için;

2- Gaz debisi ve karbonat alkalinitesi gibi başlıca performans göstergeleri fizikokimyasal proseslerin doğru hesaplanmasına bağlıdır;

3- Çoğunlukla tesislerdeki en önemli işletme maliyeti, pH kontrolü için baz veya asit kullanımına bağlıdır. Bu durumda uygun pH hesabında ve eklenecek asit-baz konsantrasyonu hesabında fizikokimyasal sitemden yararlanılmaktadır.

5.4.2 Sıvı-Sıvı Prosesler

Bu prosesler genellikle iyonlaşma ile ilgilidir. Bu konudaki önemli türler ve denge sabitleri Tablo 5.14'de yer almaktadır. Organik asitlerin pKa değerleri genellikle 4,8 civarındadır. HCO_3^-/ CO_3^{-2} asit baz çiftinin pKa değeri yüksek olduğundan dolayı (10,3), CO_3^{-2}'nin konsantrasyonu çok düşüktür ve bu nedenle ADM1 modelinde CO_3^{-2} iyonu yer almamaktadır.

H_2CO_3 oldukça kuvvetli bir asittir (pKa= 3,5). Bununla beraber $[CO_{2,sıvı}]/[H_2CO_3]$ için denge sabiti 631 gibi yüksek bir değerdedir (298 K; **Stumm ve Morgan, 1996**).

Bunun anlamı [$CO_{2,sıvı}$] >> [H_2CO_3] olduğundan dolayı $CO_{2,sıvı}$ ADM1 modelinde, esas olan etkili asit bileşiği kabul edilmektedir.

İyonlaşma prosesleri çok hızlı olduğundan dolayı **(Musvoto ve diğ., 2000)** genellikle denge denklemleri şeklinde ifade edilmektedirler.

Tablo 5.14: Asit baz denge sabitleri

Asit/baz çifti	pKa (298 ^{0}K)
CO_2/HCO_3^-	6,35 [1]
NH_4^+/NH_3	9,25 [1]
H_2S/HS	7,05 [1]
$H_2O/(H^+ + OH^-)$	14,00 [1]
HAc/Ac^-	4,76 [2]
HPr/Pr^-	4,88 [2]
HBu/Bu^-	4,84 [2]
HVa/Va^-	4,80 [2]

[1]: **Lide, 2001**; [2]: **Sillen ve Martel, 1964**

5.4.2.1 Asit Baz Reaksiyonlarının Modellenmesi

Asit baz reaksiyonlarını ifade eden eşitliklerin uygulanma yöntemi, bu eşitliklerin diferansiyel eşitlikler halinde (DE) veya diferansiyel-cebirsel eşitlikler halinde (DAE) formüle edilip çözülmesine bağlı olarak değişmektedir. Her iki durumda da eşitlikleri ifade edebilmek için 2 farklı yaklaşım kullanılabilmektedir. Bu yaklaşımlar; yük dengesi metodu ve matris metodudur **(Morel ve Hering, 1993)**. Yük dengesi metodunun anlaşılması daha kolay olduğundan ve bu metot bilimsel olarak daha fazla kabul gördüğünden dolayı, ADM1 modelinde asit baz reaksiyonlarını ifade etmek için yük dengesi metodu kullanılmaktadır. Yük dengesi şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\sum S_C^+ - \sum S_A^- = 0 \qquad \textbf{(5.9)}$$

Burada; $\sum S_C^+$ toplam katyon ekivalent konsantrasyonunu, $\sum S_A^-$ toplam anyon ekivalent konsantrasyonunu ifade etmektedir. Ekivalent konsantrasyonu her iyonun molar konsantrasyonu ile iyon değerliğinin çarpımı sonucu bulunmaktadır.

ADM1'de uygulandığı şekliyle toplam yük dengesi eşitliği (paydada yazılı olan sayılar KOİ'den mole çevrimi sağlamaktadır) şu şekildedir:

$$S_{cat}^{+} + S_{NH4}^{+} + S_{H}^{+} - S_{HCO3}^{-} - \frac{S_{Ac}^{-}}{64} - \frac{S_{Pr}^{-}}{112} - \frac{S_{Bu}^{-}}{160} - \frac{S_{Va}^{-}}{208} - S_{OH}^{-} - S_{an}^{-} = 0 \quad \textbf{(5.10)}$$

S_{cat}^{+} ve S_{an}^{-} terimleri Na^{+} ve Cl^{-} gibi iyonların molar konsantrasyonlarını sembolize etmektedirler ve kuvvetli asit ile kuvvetli bazları ifade etmek için (örneğin asit baz ayarı için suya katılan NH_4Cl veya $NaHCO_3$ gibi tuzlar sayesinde suya eklenen NH_4^{+} ve HCO_3^{-} iyonlarını temsil etmek için) kullanılmaktadır. S_{cat}^{+} ve S_{an}^{-}, inert bileşikler gibi hiçbir reaksiyona ve tüketime uğramadan sistemi terkedebilmektedir. S_{cat}^{+} ve S_{an}^{-} durum değişkenleri reaktör pH'sının matematiksel olarak hesaplanmasında büyük önem teşkil etmektedir. pH hesaplamaları sırasında ortaya çıkabilecek nümerik hatalar (hidrojen iyonu konsantrasyonunun negatif çıkması ve bu sebeple pH'nın hesaplanamaması) reaktöre beslenen S_{cat}^{+} ve S_{an}^{-} durum değişkenlerinin değerlerinin değiştirilmesiyle giderilebilir. Ayrıca simülasyonlar sırasında reaktör pH'sının gerçekte ölçülen değerlerden düşük hesaplanması, reaktöre beslenen S_{cat}^{+} durum değişkeninin konsantrasyonu arttırılarak (reaktöre baz ekleyerek) giderilebilir.

Uzun zincirli yağ asitlerinin (LCFA) birim KOİ başına yüklü kısmının miktarı çok küçük olduğundan dolayı asit baz denkleminde yer almamaktadır. Fakat serbest LCFA inhibisyonunun kullanılması durumunda veya LCFA konsantrasyonunun çok yüksek olması durumunda diğer asitler gibi LCFA da asit baz sistemi içerisinde ifade edilmelidir. Yüksek asit oluşum (asidojenesis) hızları sebebiyle reaktör içerisinde düşük konsantrasyonlara sahip olmalarından dolayı ve geniş aralıktaki pKa değerlerinden dolayı aminoasitler için de asit baz reaksiyonları ADM1 modelinde yer almamaktadır **(Ramsay, 1997)**.

5.4.2.2 Sıvı-Sıvı Proseslerin Çözüm Tekniği

Asit-baz reaksiyonlarının uygulanışı diferansiyel eşitlikler halinde (DE-differential equations) veya diferansiyel-cebirsel eşitlikler halinde (DAE-differential algebraic equations) olabilmektedir.

DAE şeklindeki çözüm için değişkenin serbest haldeki formu (ör: S_{CO2}) ve iyonik formu (S_{HCO3}^{-}) toplanmakta ve tek bir dinamik değişken olarak ifade edilmektedir (S_{IC}). Bu durumda, örneğin (CO_2/HCO_3^{-}) asit baz çifti için inorganik karbon dengesi şu şekilde olmaktadır:

$$S_{IC} - S_{CO2} - S_{HCO3}^{-} = 0 \quad \textbf{(5.11)}$$

DE şeklindeki çözüm yaklaşımında ise değişkenin serbest ve iyonik formları ayrı ayrı dinamik değişken olarak kabul edilmektedir. Bu durumda DAE şeklindeki çözümde toplamı ifade eden parametreyi (ör: S_{IC}) kullanmaya gerek kalmamaktadır. Fakat bu durumda, asit-baz reaksiyonlarını ifade etmek için ek olarak kinetik hız denklemlerinin kullanılması gerekmektedir **(Batstone ve diğ., 2002)**.

DAE eşitlik sisteminin kullanılması halinde sıvı hacimde 26 dinamik konsantrasyon değişkeni, 19 biyokimyasal hız proses denklemi, 3 gaz-sıvı transfer denklemi ve asit-baz reaksiyonları için 8 değişken kullanılması gerekmektedir. DE eşitlik sisteminin kullanılması halinde ise sıvı hacimde 32 dinamik konsantrasyon değişkeni, 19 biyokimyasal hız proses denklemi, 3 gaz-sıvı transfer denklemi ve asit-baz reaksiyonları için 6 asit-baz denge denklemi kullanılması gerekli olmaktadır.

DAE sistemi için çözüm, diferansiyel ve cebirsel denklem çözümleyici gerektirirken, DE sistemi için çözüm sadece diferansiyel denklem çözümleyici gerektirmektedir. DE sistemde diferansiyel denklem takımının çözümü daha zordur ve bu sistemde daha fazla sayısal hata ile karşılaşılmaktadır. Bundan dolayı ADM1 modelinin çözümü için DAE çözüm tekniği önerilmektedir **(Batstone ve diğ., 2002)**.

DAE sisteminin kullanılması durumunda (5.10) denklemine ek olarak asit baz reaksiyonlarını ifade eden denklemler aşağıda görülmektedir.

	Bilinmeyen Parametre	
$S_{OH^-} - \frac{K_w}{S_{H^+}} = 0$	S_{OH^-}	**(5.12)**
$S_{Va^-} - \frac{K_{a,va}.S_{Va,toplam}}{K_{a,va} + S_{H^+}} = 0$	S_{Va^-}	**(5.13)**
$S_{Bu^-} - \frac{K_{a,bu}.S_{Bu,toplam}}{K_{a,bu} + S_{H^+}} = 0$	S_{Bu^-}	**(5.14)**
$S_{Pro^-} - \frac{K_{a,pro}.S_{Pro,toplam}}{K_{a,pro} + S_{H^+}} = 0$	S_{Pro^-}	**(5.15)**
$S_{Ac^-} - \frac{K_{a,ac}.S_{Ac,toplam}}{K_{a,ac} + S_{H^+}} = 0$	S_{Ac^-}	**(5.16)**
$S_{HCO3^-} - \frac{K_{a,CO2}.S_{IC}}{K_{a,CO2} + S_{H^+}} = 0$	S_{HCO3^-}	**(5.17)**
$S_{NH4^+} - \frac{S_{H^+}.S_{IN}}{K_{a,NH4} + S_{H^+}} = 0$	S_{NH4^+}	**(5.18)**
$S_{IC} - S_{CO2} - S_{HCO3^-} = 0$	S_{CO2}	**(5.19)**
$S_{IN} - S_{NH3} - S_{NH4^+} = 0$	S_{NH3}	**(5.20)**

Yukarıdaki denklemlerin sırayla çözümlenmesi sonucunda her denklemin yanında belirtilen bilinmeyen parametreler bulunmaktadır. Bu bilinmeyen parametrelerin herbiri S_{H^+}'ya bağlı birer değer olarak elde edilmektedir. S_{H^+}'ya bağlı olarak elde edilen bu ifadeler (5.10) yük dengesi denkleminde yerine konduğunda tek bilinmeyen olarak kalan S_{H^+}'ın sayısal değeri bulunmakta ve bunun sonucunda (5.12)-(5.20) arasındaki diğer tüm denklemler sayısal olarak çözümlenebilmekte ve pH hesaplanabilmektedir.

5.4.3 Sıvı-Gaz Transferi

Anaerobik arıtımda genel olarak 3 temel gaz bileşiği ara ürün olarak önemlidir ve bu gazlar biyolojik proseslere veya sistemin çıkış değerlerine önemli derecede etkide bulunmaktadır. Bunlar (çözünürlük değerleri 25 ^{0}C için verilmiştir);

- H_2 – düşük çözünürlüğe sahiptir (0,00078 $M_{sıvı}/bar_{gaz}$).
- CH_4 – düşük çözünürlüğe sahiptir (0,0014 $M_{sıvı}/bar_{gaz}$).
- CO_2 – yüksek çözünürlüğe sahiptir (0,035 $M_{sıvı}/bar_{gaz}$).

Bu gazlarla beraber diğer önemli gaz bileşikleri de H_2S ve amonyaktır. Fakat sülfat indirgenmesi biyokimyasal proses olarak ADM1 modelinde yer almamaktadır. Amonyağın ise çözünürlüğü çok yüksek olduğundan dolayı (K_H= 50 $M_{sıvı}/bar_{gaz}$; **Stumm ve Morgan, 1996**) amonyağın gaz fazına geçen kütle miktarı ihmal edilmektedir.

5.4.3.1 Sıvı-Gaz Transfer Denklemleri

Gaz durum değişkenlerinin sıvı ve gaz fazdaki konsantrasyonları arasında denge ilişkisi mevcuttur ve sıvı faz yeterince seyreltik olduğunda fazlar arasındaki denge ilişkisi Henry kanunu ile ifade edilmektedir. Henry kanunu kirleticinin, gaz fazın kısmi basıncı nedeniyle sıvı fazdaki konsantrasyonu olarak açıklanmaktadır

$$K_H.p_{gaz,i,ss} - S_{sıvı,i,ss} = 0 \qquad \textbf{(5.21)}$$

Burada; $S_{sıvı,i,ss}$ i bileşiğinin kararlı halde sıvı fazdaki konsantrasyonu (M); $p_{gaz,i,ss}$ i bileşiğinin kararlı halde gaz fazdaki kısmi basıncı (bar) ve K_H Henry gaz sabitini (M/bar) sembolize etmektedir.

Sıvı-gaz transferini ifade etmek için kullanılan dinamik gaz transferi denklemleri iki film teorisine dayanmaktadır. Bu teoriden yola çıkılarak yapılan çalışmalar sonucunda **(Stumm ve Morgan, 1996)** sıvı-gaz transferi için hız eşitliği:

$$\rho_{T,i} = k_La.(S_{sıvı,i} - K_H.p_{gaz,i}) \qquad \textbf{(5.22)}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada; k_La toplam kütle transfer katsayısı; $\rho_{T,i}$ i gazının spesifik kütle transfer hızını sembolize etmektedir. Her gaz bileşiği için (5.22)'deki kinetik hız denklemi, Tablo 5.7 ve Tablo 5.8'de yer alan kinetik denklemlere ek

olarak kullanılmaktadır. Modele dahil edilen gazların sıvı/gaz transferi prosesleri şu şekilde ifade edilmektedirler:

$$\rho_{T,H2} = k_La.(S_{sıvı,H2} - 16.K_{H,H2}.p_{gaz,H2}) \quad \textbf{(5.23)}$$

$$\rho_{T,CH4} = k_La.(S_{sıvı,CH4} - 64.K_{H,CH4}.p_{gaz,CH4}) \quad \textbf{(5.24)}$$

$$\rho_{T,IC} = k_La.(S_{sıvı,CO2} - K_{H,CO2}.p_{gaz,CO2}) \quad \textbf{(5.25)}$$

Yukarıdaki 3 sıvı/gaz transferi denklemi matris şeklinde Tablo 5.15'deki gibi de gösterilebilmektedir **(Batstone ve diğ., 2002)**. Denklem (5.23) ve (5.24)'te görülen 16 ve 64 katsayıları sırasıyla H2 ve CH4'ün birim molünün KOİ'sini temsil etmektedir.

Tablo 5.15: Sıvı-gaz transferi reaksiyonları için sıvı faz hız katsayıları ($\nu_{i,j}$) ve kinetik hız ifadeleri (ρ_j)

Komponent →	i	8	9	10	Hız (ρ_j)
j	Proses ↓	S_{h2}	S_{ch4}	S_{IC}	
T8	H_2 transferi	-1			$k_La.(S_{sıvı,H2} - 16.K_{H,H2}.p_{gaz,H2})$
T9	CH_4 transferi		-1		$k_La.(S_{sıvı,CH4} - 64.K_{H,CH4}.p_{gaz,CH4})$
T10	CO_2 transferi			-1	$k_La.(S_{sıvı,CO2} - K_{H,CO2}.p_{gaz,CO2})$

3 gazın da transferi sıvı faz kontrollü gerçekleştiğinden dolayı ve bu gazların difüziviteleri birbirine yakın olduğundan dolayı 3 gaz için de k_La değerleri birbirine çok yakın kabul edilebilmektedir. k_La değeri reaktördeki karıştırmaya, sıcaklığa ve sıvı özelliklerine bağlı olarak değişik değerler almaktadır. Basitlik açısından 3 gaz için de aynı k_La değerinin alınması önerilmektedir **(Batstone ve diğ., 2002)**. Tablo 5.16'de 3 gaz için transfer parametreleri yer almaktadır.

Tablo 5.16: Sıvı-gaz transferi parametre değerleri

Gaz	K_H (298 K) $M_{sıvı}/bar_{gaz}$	ΔH^0 (J/mol)	θ (= $\Delta H^0/(R.T_1^2)$); T_1= 298 K	Difüzivite (298 ^{0}K) ($(m^2/s).10^9$)
H_2	0,00078 [1]	-4180	-0,00566	4,65
CH_4	0,0014 [1]	-14,240	-0,01929	1,57
CO_2	0,035	-19,410	-0,02629	1,98

[1]: (M/bar) birimini (kg KOİ/m^3.bar)'a çevirmek için, K_H terimi H_2 gazı için 16; CH_4 gazı için 64 ile çarpılmaktadır.

5.4.3.2 Gaz Fazı Denklemleri

Gaz fazı için kullanılan denklemler sıvı faz için kullanılanlara çok benzemekle birlikte fark olarak, gaz fazı denklemlerinde giriş debisi bulunmaz ve sadece dinamik değişkenler söz konusudur. Değişkenler (bar) veya konsantrasyon (M veya kg KOİ/m^3) birimlerinde ifade edilebilmektedir. Sabit hacimde gaz fazı için kullanılmakta olan diferansiyel denklem (5.26)' de gösterilmektedir **(Batstone ve diğ., 2002)**.

$$\frac{dS_{gaz,i}}{dt} = -\frac{S_{gaz,i}.q_{gaz}}{V_{gaz}} - \rho_{T,i}.\frac{V_{sıvı}}{V_{gaz}} \qquad \textbf{(5.26)}$$

İdeal gaz denklemini kullanarak 3 gaz bileşiğinin kısmi basınçları ise şu şekilde hesaplanmaktadır (Paydada yer alan sayılar gazların KOİ eşdeğerini göstermektedir):

$$p_{gaz,H2} = S_{gaz,H2}.R.T/16 \qquad \textbf{(5.27)}$$

$$p_{gaz,CH4} = S_{gaz,CH4}.R.T/64 \qquad \textbf{(5.28)}$$

$$p_{gaz,CO2} = S_{gaz,CO2}.R.T \qquad \textbf{(5.29)}$$

Su buharı basıncının da ($p_{gaz,H2O}$) yukarıdaki basınçlarla birlikte ifade edilmesi gerekmektedir. 35 ^{0}C için su buharı basıncı 0,0555 kabul edilmektedir. Su buharı basıncının sıcaklıkla değişimi (5.30) denklemi ile belirlenebilmektedir. Bu denklemde 298 ^{0}K sıcaklık için su buharı basıncı 0,0313 bar ve ΔH^o_{H2O} 43,980 j/mol alınırsa **(Lide, 2001)** denklem (5.31) elde edilmektedir.

$$p_{gaz,H2O} = 0{,}0313.\exp\left(5290.\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right) \qquad \textbf{(5.30)}$$

Gaz debisini hesaplamak için en yaygın olarak kullanılan yol gaz debisini, su buharı basıncı için düzeltme yaparak toplam gaz transferine eşitlemektir.

$$q_{gaz} = \frac{R.T}{P_{gaz} - p_{gaz,H2O}}.V_{sıvı}.\left(\frac{\rho_{T,H2}}{16} + \frac{\rho_{T,CH4}}{64} + \rho_{T,CO2}\right) \qquad \textbf{(5.31)}$$

Burada; P_{gaz} toplam basıncı sembolize etmektedir (genelde 1,013 bar). Bu durumda toplam basınç denklem (5.32)'deki gibi ifade edilmektedir:

$$P_{gaz} = p_{gaz,H2} + p_{gaz,CH4} + p_{gaz,CO2} + p_{gaz,H2O} \quad \textbf{(5.32)}$$

5.4.4 Sıcaklığın Fizikokimyasal Parametrelere Etkisi

Sıcaklıkta meydana gelen değişimler, özellikle denge sabitlerinde meydana getirdiği değişiklikler sebebiyle fizikokimyasal sistemler üzerinde önemli etkilere sahiptir. Sıcaklığın fizikokimyasal parametrelerde sebep olduğu değişikliklerin bütün sistem üzerindeki toplam etkisi, biyokimyasal parametrelerde sebep olduğu değişikliklerin etkisinden daha önemlidir. Sıcaklığın meydana getirdiği etkiler genellikle Van't Hoff eşitliği ile ifade edilmektedir:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \textbf{(5.33)}$$

Burada; K_1, T_1 (^{0}K) sıcaklığında parametrenin bilinen değeri; K_2, T_2 (^{0}K) sıcaklığında parametrenin değeri; ΔH^o, standart şartlardaki reaksiyon ısısı; R, evrensel gaz sabitidir (8,124 J/mol.^{0}K). Bununla beraber $T_1.T_2 \cong T_1^2$ kabul edilirse ve θ ifadesi ($\Delta H^o/R.T_1^2$)'nin yerine kullanılırsa (5.33) denklemi daha yaygın olarak kullanılan (5.34) formuna dönüşmektedir **(Angelidaki ve diğ., 1999)**.

$$K_2 = K_1.e^{\theta.(T2 - T1)} \quad \textbf{(5.34)}$$

0 ^{0}C (273 ^{0}K) ve 60 ^{0}C (333 ^{0}K) arasındaki sıcaklık değerleri için (5.34) denklemi yardımıyla denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi bulunabilmektedir. Organik asitlerin K_a değerleri bu sıcaklıklar arasında çok az miktarda değiştiğinden dolayı sabit kabul edilebilmektedir.

5.5 Modelde Kullanılan Parametreler

ADM1 gibi genel bir modelde, kompleks yapıdan kaynaklanan en önemli faktörlerden biri çok sayıda parametrenin model içinde yer almasıdır. Fakat anaerobik prosesler için kinetik parametrelerin değişkenliği aktif çamur sistemlerine göre daha azdır. Önerilen kinetik ve sitokiyometrik katsayı değerleri Tablo 5.17 ve Tablo 5.18'de yer almaktadır. Bu parametre değerleri birçok veri takımı için

denenmiş ve çeşitli koşullar altında, uygulanan sistem için makul simülasyon sonuçları vermiştir **(Batstone ve diğ., 2002)**.

Tablo 5.17: ADM1'de kullanılması önerilen sitokiyometrik parametreler ve değişkenlikleri

Parametre	**Tanım**	**Değer**	**Değişkenlik**
f_{SI_xc}	Kompozit maddenin çözünebilir inert içeriği (%)	10	2
f_{XI_xc}	Kompozit maddenin partiküler inert içeriği (%)	25	2
f_{ch_xc}	Kompozit maddenin karbonhidrat içeriği (%)	20	2
f_{pr_xc}	Kompozit maddenin protein içeriği (%)	20	2
f_{li_xc}	Kompozit maddenin lipid içeriği (%)	25	2
f_{fa_li}	Lipidlerden oluşan LCFA fraksiyonu	0,95	1
f_{h2_su}	Monosakkaritlerden oluşan hidrojen gazı fraksiyonu	0,19	3
f_{bu_su}	Monosakkaritlerden oluşan bütirat fraksiyonu	0,13	3
f_{pro_su}	Monosakkaritlerden oluşan propiyonat fraksiyonu	0,27	3
f_{ac_su}	Monosakkaritlerden oluşan asetat fraksiyonu	0,41	3
f_{h2_aa}	Aminoasitlerden oluşan hidrojen gazı fraksiyonu	0,06	2
f_{va_aa}	Aminoasitlerden oluşan valerat fraksiyonu	0,23	2
f_{bu_aa}	Aminoasitlerden oluşan bütirat fraksiyonu	0,26	2
f_{pro_aa}	Aminoasitlerden oluşan propiyonat fraksiyonu	0,05	2
f_{ac_aa}	Aminoasitlerden oluşan asetat fraksiyonu	0,4	2
N_{aa}	Aminoasit ve proteinin azot içeriği (kmol N/kg KOİ)	0,007	2
N_{xc}, N_I	Kompozit ve inert maddenin azot içeriği (kmol N/kg KOİ)	0,002	2
$N_{biokütle}$	Biyokütlenin azot içeriği (kmol N/kg KOİ)	0,006	
$C_{biokütle}$	Biyokütlenin karbon içeriği (kmol C/kg KOİ)	0,031	

Değişkenlik; 1: Farklı prosesler arası çok az değişkenlik göstermektedir; 2: Farklı prosesler ve substratlar arasında değişkenlik göstermektedir; 3: Proses içinde dinamik olarak değişkenlik göstermektedir.

Tablo 5.18: ADM1'de kullanılması önerilen kinetik parametrelerin değerleri, hassaslıkları ve değişkenlikleri

Parametre	Mezofilik yüksek hızlı (35 C^0)	Mezofilik çamur çürütücü (35 C^0)	Termofilik çamur çürütücü (55 C^0)	Hassaslık (Sensitivity)	Değişkenlik
k_{dis} (1/gün)	0,4	0,5	1,0	3	3
k_{hyd_ch} (1/gün)	0,25	10	10	3	2
k_{hyd_pr} (1/gün)	0,2	10	10	3	2
k_{hyd_li} (1/gün)	0,1	10	10	2	3
k_{dec} (1/gün)	0,02	0,02	0,04	2	2
K_{S_NH3} (M)	1.10^{-4}	1.10^{-4}	1.10^{-4}	1	1
pH_{UL_bac}	5.5	5.5	5.5	1	2
pH_{LL_bac}	4	4	4	1	2
k_{m_su} (KOİ/KOİ.gün)	30	30	70	1	2
K_{S_su} (kg KOİ/m^3)	0,5	0,5	1	1	2
Y_{su} (KOİ/KOİ)	0,10	0,10	0,10	1	1
k_{m_aa} (KOİ/KOİ.gün)	50	50	70	1	2
K_{S_aa} (kg KOİ/m^3)	0,3	0,3	0,3	1	1
Y_{aa} (KOİ/KOİ)	0,08	0,08	0,08	1	1
k_{m_fa} (KOİ/KOİ.gün)	6	6	10	1	3
K_{S_fa} (kg KOİ/m^3)	0,4	0,4	0,4	1	3
Y_{fa} (KOİ/KOİ)	0,06	0,06	0,06	1	1
$K_{I,H2_fa}$ (kg KOİ/m^3)	5.10^{-6}	5.10^{-6}	mevcut değil	1	1
k_{m_c4} (KOİ/KOİ.gün)	20	20	30	1	2
K_{S_c4} (kg KOİ/m^3)	0,3	0,2	0,4	1	3
Y_{c4} (KOİ/KOİ)	0,06	0,06	0,06	1	1
$K_{I,H2_c4}$ (kg KOİ/m^3)	1.10^{-5}	1.10^{-5}	3.10^{-5}	1	1
k_{m_pro} (KOİ/KOİ.gün)	13	13	20	2	2
K_{S_pro} (kg KOİ/m^3)	0,3	0,1	0,3	2	2
Y_{pro} (KOİ/KOİ)	0,04	0,04	0,05	1	1
$K_{I,H2_pro}$ (kg KOİ/m^3)	$3,5.10^{-6}$	$3,5.10^{-6}$	1.10^{-5}	2	1
k_{m_ac} (KOİ/KOİ.gün)	8	8	16	3	2
K_{S_ac} (kg KOİ/m^3)	0,15	0,15	0,3	3	2
Y_{ac} (KOİ/KOİ)	0,05	0,05	0,05	1	1
pH_{UL_ac}	7	7	7	3	1
pH_{LL_ac}	6	6	6	2	1
$K_{I,NH3}$ (M)	0,0018	0,0018	0,011	2	1
k_{m_h2} (KOİ/KOİ.gün)	35	35	35	1	2
K_{S_h2} (kg KOİ/m^3)	$2,5.10^{-5}$	7.10^{-6}	5.10^{-5}	2	2
Y_{h2} (KOİ/KOİ)	0,06	0,06	0,06	1	1
pH_{UL_h2}	6	6	6	2	2
pH_{LL_h2}	5	5	5	1	1

Hassaslık; 1: Çıkış değerlerine karşı çok az hassas veya hiç hassaslık göstermemekte; 2: Düşük derecede hassaslık veya dinamik koşullar altında önemli derecede hassalık göstermekte; 3: Kararlı hal koşulları altında önemli derecede hassalık göstermekte veya dinamik koşullar altında kritik derecede hassalığa sahip.
Değişkenlik; 1: %30 değişkenlik, 2: %100 değişkenlik, 3: %300 değişkenlik

5.6 ADM1 Modelinde Yer Almayan Prosesler

Birtakım prosesler uygulamada sıkça rastlanılmadığından, modelin daha fazla karmaşıklaştırmamak amacıyla veya bu konularda literatürde yeterince bilgi bulunmadığından dolayı ADM1'in yapısında bulunmamaktadır **(Batstone ve diğ., 2002)**. Bunlar:

1- Glikoz fermantasyonu sonucu oluşan alternatif son ürünler (etanol ve laktat)

2- Sülfat indirgenmesi ve sülfür oksidasyonu

3- Nitrat indirgenmesi

4- LCFA inhibisyonu

5- Asetat oksidasyonu

6- Katı madde çökelmesi (Ca^{+2}, Mg^{+2} bileşikleri)

6. ASM1 VE ADM1 MODELLERİNİN BİRLEŞTİRİLMESİ (ASM1-ADM1 ARAYÜZÜ)

Arıtma tesisleri birbirleriyle yakın ilişki içerisinde çalışan birçok farklı prosesin biraraya getirilmesi ile oluşturulur. Arıtma tesislerindeki tüm katı ve sıvı akımların matematiksel olarak modellenmesi esasına dayanan tesis bazlı modelleme yaklaşımı, günümüzde oldukça ilgi çekmektedir. Arıtma tesislerindeki proseslerin modellenmesi için günümüzde kullanılan modeller ya sıvı akımlar (birincil çökelme, aktif çamur prosesi, ikincil çökelme) ya da çamur akımı (yoğunlaştırma, çürütme, susuzlaştırma) üzerine odaklanmıştır. Arıtma tesislerindeki prosesleri modellemek için hazırlanan modeller genellikle diğer birim prosesleri dikkate almadan hazırlandıklarından dolayı, tüm tesisin matematiksel olarak modellenmesi yaklaşımı oldukça karmaşık bir işlemdir. Bunu nedeni günümüzde ayrı prosesleri modellemek için kullanılan matematiksel modellerin birbirlerinden farklı durum değişkenleri kullanmasıdır. Bu durum özellikle aerobik ve anaerobik biyolojik artıma modelleri için de geçerlidir.

Tüm arıtma tesisinin modellenmesi sayesinde; hem tesisin genel durumu hakkında bilgi sahibi olunabilir, hem de tesisteki farklı proseslerin birbirleriyle etkileşimi daha iyi anlaşılabilir. Ayrıca bir proses üzerindeki dinamik değişimlerin etkisinin diğer proseslere yansımaları çok daha iyi incelenebilir. Bu durum, özellikle kontrol ve optimizasyon çalışmalarının daha verimli yapılabilmesine olanak sağlar.

Tesis bazlı modelleme yaklaşımını karmaşıklaştıran en büyük faktör bazı proseslerin biyolojik bazılarının ise fiziksel veya kimyasal olması ve bu prosesleri modellemede kullanılan durum değişkenlerinin farklı olmasıdır. Örneğin, aktif çamur ve çökelme modelleri. Birçok çökelme modelinde toplam askıda katı madde (AKM_{top}) bir durum değişkeni olarak kullanılır, fakat aktif çamur modellerinde AKM_{top} bir durum değişkeni olarak yer almaz. AKM_{top}, aktif çamur modellerindeki durum değişkenlerinden hesaplanabilir fakat bu durum ilave ölçüm ve kabuller yapılmasını gerektirir. Durum değişkenlerinde görülen bu fark biyolojik arıtma proseslerini temsil eden farklı modeller için de geçerlidir.

Farklı prosesleri temsil eden matematiksel modellerin tesis bazlı modelleme yaklaşımı içerisinde kullanılabilmesi için durum değişkenlerini bir modelden diğer modele aktaracak protokol ve algoritmalara ihtiyaç duyulur. İki model arasındaki geçişi sağlayan bu algoritmaların tümüne arayüz adı verilir. Arayüzler oluşturulurken, modellerin giriş ve çıkış akımlarındaki durum değişkenlerinin farklı çevresel şartlar altındaki davranışları çok iyi incelenmeli ve belirlenmelidir (Ör: farklı biyokütle populasyonlarının aktiviteleri, substratın biyolojik olarak ayrışabilirliği, substrat karakterizasyonundaki farklılıklar vb.). Arayüzlerde durum değişkenleri diğer modele aktarılırken mutlaka elemental (C, N, P) kütle dengeleri korunmalıdır. Oluşabilecek dengesizlik ve belirsizlikleri gidermek için ilave kabuller yapılabilmekte ve ilave değişkenler tanımlanabilmektedir. Bazı durum değişkenleri aynı gibi gözükse de (Ör: ASM1 ve ADM1'deki partiküler inert KOİ), farklı modellerdeki reksiyonlar gereği her iki modelde de aynı değeri almayabilir. Aerobik şartlarda inert olan KOİ'nin bir kısmı anaerobik şartlarda biyolojik olarak ayrışabilir, ya da bu durumun tam tersi geçerli olabilir. Ayrıca, arayüzler uygulanırken durum değişkenlerinin birim değişikliklerine dikkat edilmelidir (Tablo 6.1). Bu çok basit olan fakat çok sık rastlanan bir hatadır.

Tablo 6.1: ASM1 ve ADM1'de kullanılan durum değişkenlerinin birimleri

Değişken	ASM1	ADM1	ASM1 ➔ ADM1
KOİ	g / m^3	Kg / m^3	/1000
S_{IN}	g / m^3	$kMol / m^3$	/14000
S_{IC}	Mol /m^3	$kMol / m^3$	/1000

Temelde farklı modeller olan ASM1 ve ADM1'in tesis bazlı modelleme yaklaşımı içerisinde birleştirilebilmesi için durum değişkenlerini bir modelden diğer modele aktaracak bir arayüze ihtiyaç duyulmaktadır. Bu arayüzde kütle dengeleri KOİ, TKN ve bazı durum değişkenleri üzerine dayandırılmıştır.

6.1 ASM1-ADM1 Kütle Dengeleri

ASM1 modelindeki toplam KOİ ve TKN dengesi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$KOİ_{çöz} = S_I + S_S \quad \textbf{(6.1)}$$

$$KOİ_{part} = X_I + X_S + X_{BH} + X_{BA} + X_P \quad \textbf{(6.2)}$$

$$KOİ_{top} = KOİ_{çöz} + KOİ_{part} \quad \textbf{(6.3)}$$

$$TKN = S_{NH} + S_{ND} + X_{ND} + i_{XB}(X_{BH} + X_{BA}) + i_{XE}(X_I + X_P) \quad \textbf{(6.4)}$$

ADM1 modelindeki KOİ ve TKN dengesi ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$KOİ_{çöz} = S_I + S_{su} + S_{aa} + S_{fa} + S_{va} + S_{bu} + S_{pro} + S_{ac} + S_{h2} + S_{CH4} \quad \textbf{(6.5)}$$

$$KOİ_{part} = X_I + X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + X_{pro} + X_{ac} + X_{h2} + X_c + X_{ch} + X_{pr} + X_{li} \quad \textbf{(6.6)}$$

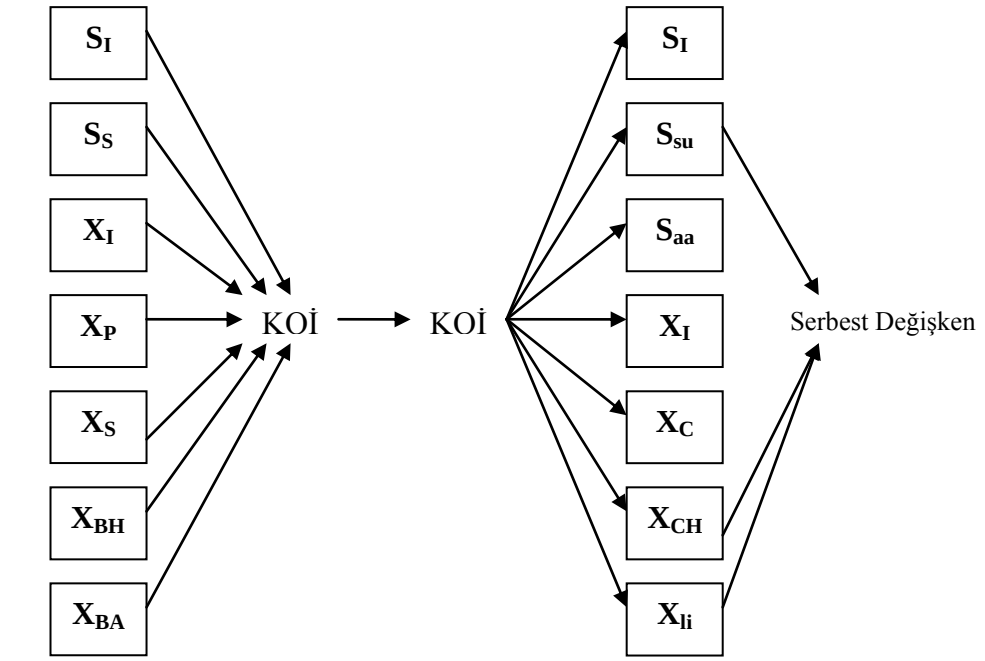
$$KOİ_{top} = KOİ_{çöz} + KOİ_{part} \quad \textbf{(6.7)}$$

$$TKN_{top} = S_{IN} + N_{xc}X_c + N_i(S_I + X_I) + N_{aa}(X_{pr} + X_{aa}) + N_{bac}(X_{su} + X_{aa} + X_{fa} + X_{c4} + X_{pro} + X_{ac} + X_{h2}) \quad \textbf{(6.8)}$$

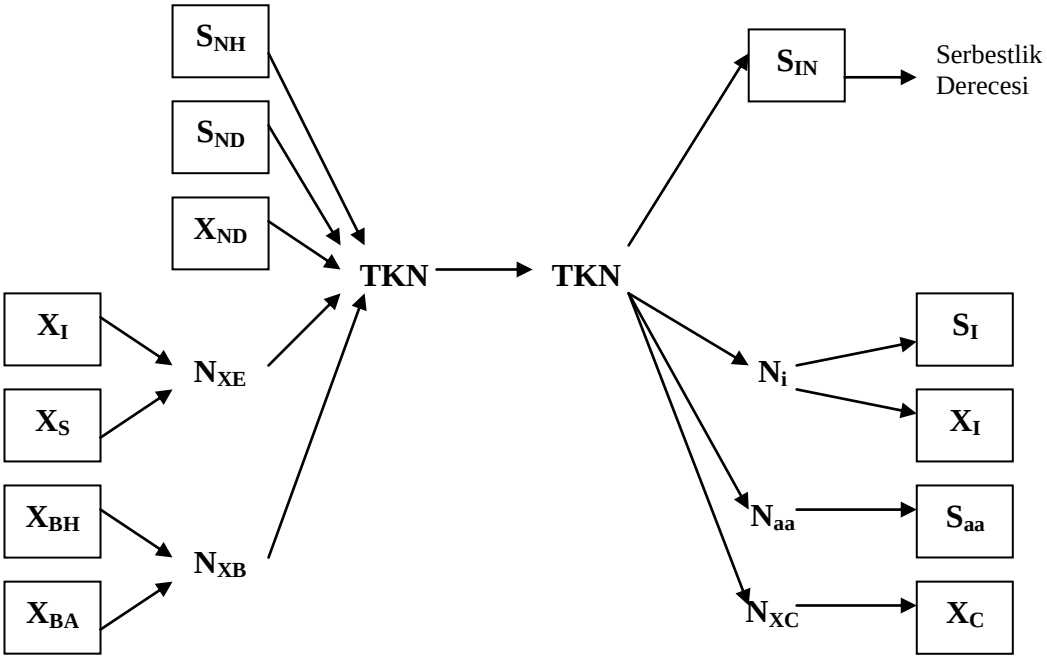
Görüldüğü üzere her iki modelde de toplam KOİ, birçok durum değişkenin toplanmasıyla hesaplanabilirken, TKN_{top} azot durum değişkenlerinin ve bazı organik durum değişkenlerinin azot içeriklerinin toplanmasıyla elde edilir. Örneğin, ADM1'deki kompozit partiküler KOİ durum değişkeni (X_C) bir miktar organik azot içerir. Kompozit maddenin azot içeriği N_{XC} olarak tanımlanır. Buna göre kompozit organik maddeye bağlı azot; "$N = N_{XC} * X_C$" olarak hesaplanır. Bu organik bağlı azot TKN deneylerinde ölçüleceğinden, mutlaka modele dahil edilmesi gereklidir.

6.2 ASM1-ADM1 Arayüzü

ASM1 durum değişkenlerini ADM1 durum değişkenlerine aktaran arayüzün dayandığı temel mantık ASM1'den gelen mevcut KOİ ve azota göre, ADM1'deki X_C, S_{aa}, S_I, X_I durm değişkenlerini maksimize etmektir. Bu yaklaşım içerisine kütle dengelerini sağlamak amacıyla yalnızca karbon içeren bazı durum değişkenleri ya da yalnızca azot içeren durum değişkenleri serbest değişken olarak adlandırılır **(Copp ve diğ., 2003)**. İncelenen arayüzde, monosakkakarit (S_{SU}), karbonhidrat (X_{CH}) ve lipid (X_{li}) yalnız karbon içeren serbest değişkenler, inorganik azot (S_{IN}) ise yalnızca azot içeren serbest değişken olarak kabul edilmiştir. Bu bölümde arayüz algoritması ayrıntılı olarak incelenecektir. İki model arasındaki KOİ ve TKN aktarımlarının şematik gösterimi Şekil 6.1ve Şekil 6.2'de verilmektedir. Anaerobik şartlara geçiş anında, ADM1 modelindeki diğer durum değişkenlerinin değerleri sıfır kabul edilir.



Şekil 6.1: KOİ durum değişkenlerinin ASM1'den ADM1'e dönüşümü **(Copp ve diğ., 2003)**



Şekil 6.2: Azot durum değişkenlerinin ASM1'den ADM1'e dönüşümü

6.2.1 KOİ İhtiyacı

Arayüzdeki ilk adım; aerobik reaktörden anaerobik reaktöre gelen akımdaki elektron alıcıları indirgemek için gerekli KOİ ihtiyacını belirlemektir. KOİ ihtiyacı denklem (6.9)'daki gibi hesaplanabilir:

$$KOİ_{ihtiyacı} = S_O + 2{,}86 * S_{NO} \quad \textbf{(6.9)}$$

Oksijen ve nitratın anaerobik şartlara girer girmez indirgeneceği kabul edilmiştir. Bu sebeple gelen akımdaki KOİ, "$KOİ_{ihtiyacı}$" giderilinceye kadar kademe kademe azaltılır. Bu azaltım, ASM1 durum değişkenlerinin hiyerarşisine dayanır. Buna göre önce S_S durum değişkeni tüketilir. Eğer yeterli S_S yoksa kalan $KOİ_{ihtiyacı}$, X_S durum değişkeninden giderilir. Eğer gerekli olursa X_{BH} ve X_{BA} da azaltılabilir. KOİ azaltım hiyerarşisi aşağıdaki gibidir:

S_S ➔ X_S ➔ X_{BH} ➔ X_{BA}

Çok sık rastlanmayan bir durum ise, gelen akımdaki oksijen ve nitratı gidermek için yeterli KOİ'nin bulunmamasıdır. Bu durumda, önce oksijen giderilir ve mümkün olduğunca fazla nitrat giderilmeye çalışılır. Kalan nitrat ya özel bir durum değişkeninde depolanır ve çürütücüden değişime uğramadan çıkar, ya da inorganik azot havuzuna eklenir. Eğer oksijenin tamamı giderilemediyse kalan oksijen anaerobik reaktörden değişime uğramadan çıkar. Her iki durumda da kullanılan simulatörün kullanıcıya bir uyarı göndermesi gereklidir. Bu sayede kullanıcı giriş akımı karakterizasyonunu ayarlayabilir. Bu özel durumda giriş akımında biyolojik olarak ayrışabilecek KOİ bulunmayacağından, anaerobik çürütücüde hiçbir biyolojik reaksiyon gerçekleşmemektedir **(Copp ve diğ., 2003).**

6.2.2 Çözünmüş Organik Azot

Arayüzdeki ikinci adım gelen akımdaki çözünmüş KOİ ve azotun ADM1'deki aminoasit durum değişkenine (S_{aa}) aktarımıdır. ASM1'de biyolojik olarak ayrışabilir çözünmüş organik azot (S_{ND}) durum değişkeni ile temsil edilir. ADM1'de biyolojik olarak ayrışabilir çözünmüş organik azot modelde ayrı bir durum değişkeni ile temsil edilmez, fakat amino asit durum değişkenine (S_{aa}) bağlı olarak bulunur. ASM1'den aktarılan S_{ND}'ye eşit miktarda çözünmüş organik azot içerecek S_{aa} konsantrasyonu aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$GerekliKO\dot{I}_S = \frac{S_{ND}}{N_{aa}} \quad \textbf{(6.10)}$$

Bu denklemde; GerekliKOİ$_S$ = ADM1'de gerekli S_{aa} ihtiyacı

N_{aa} = ADM1'deki amino asit durum değişkeninin (S_{aa}) azot içeriği

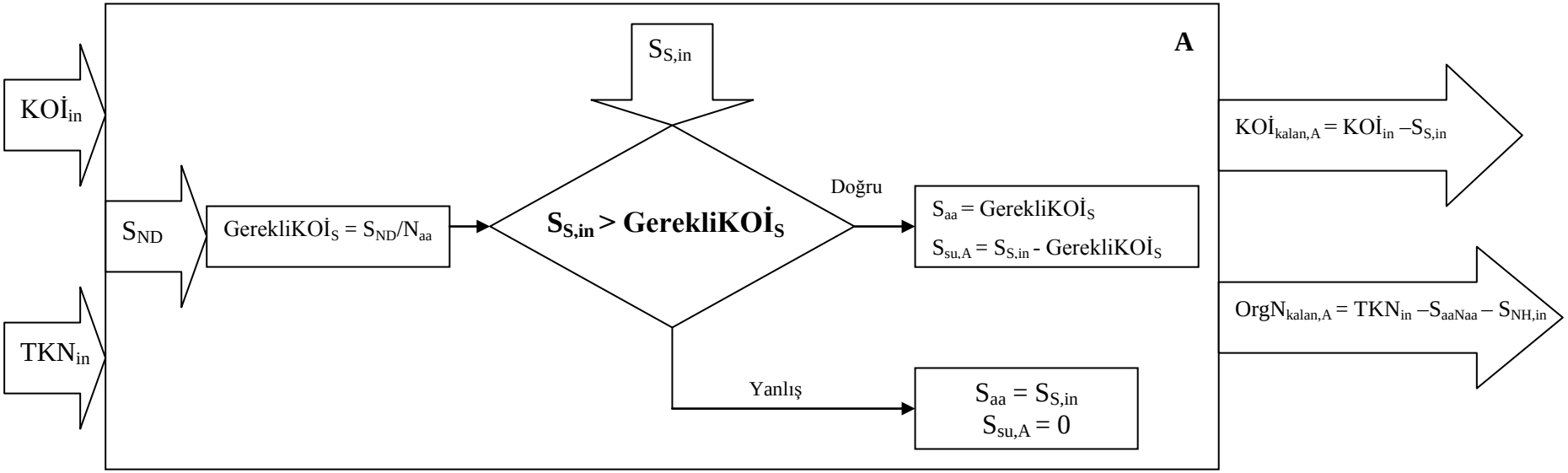
Hesaplanan GerekliKOİ$_S$, gelen akımdaki biyolojik olarak kolay ayrışan KOİ ($S_{S,in}$) ile karşılaştırılır ve yeterli $S_{S,in}$ mevcutsa,

S_{aa} = GerekliKOİ$_S$ **(6.11)**

kalan S_S ($S_{S,in}$ − S_{aa}) ADM1 modelinin monosakkarit durum değişkenine (S_{SU}) aktarılır. Eğer gelen akımda yeterli $S_{S,in}$ mevcut değilse;

$S_{aa} = S_{S,in}$ **(6.12)**

Kalan S_{ND} (S_{ND} − S_{aa} * N_{aa}), organik azot havuzuna aktarılır. Arayüzün bu adımının (A) algoritması Şekil 6.3'de gösterilmektedir **(Copp ve diğ., 2003)**.



Şekil 6.3: ASM1-ADM1 arayüzünün ikinci adımının algoritması (A)

6.2.3 İnert Organik Madde

Üçüncü adım çözünmüş ve partiküler inert maddenin aktarımıdır. Bu adımda S_I (ASM1), S_I (ADM1)'e aktarılır ve ASM1'deki partiküler inert KOİ "$f_{XI}*(X_P + X_I)$", X_I (ADM1)'e aktarılır. Aerobik ortamdaki inert KOİ'nin bir kısmının ($1-f_{XI}$) anaerobik olarak ayrışabileceği kabul edilmiştir (Gelen akımdaki inert KOİ'nin tamamı anaerobik olarak inert ise, $f_{XI} = 1$ kabul edilmelidir.). Bu aktarım işleminde kütle dengelerini korumak için ASM1 modelinden gelen mevcut organik azot kontrol edilmelidir. Bu durumda, ADM1'de gerekli çözünmüş inert organik azot;

$$\text{GerekliOrgN}_S = S_I * N_I \quad \textbf{(6.13)}$$

Bu denklemde; S_I = ASM1'deki çözünmüş inert KOİ durum değişkeni

N_I = ADM1'de inert KOİ durum değişkenlerinin ($S_{I,ADM1}$, $X_{I,ADM1}$) azot içeriği

ADM1 modelinde inert KOİ durum değişkenlerinin azot içeriği 0,002 kmol N/kg KOİ olarak kabul edilmiştir. Oysaki ASM1'de inert KOİ'nin azot içeriği 0,06 gr N/ gr KOİ = 0,00429 kmol N/kg KOİ'dir. Bu durum azot dengesi bakımından bir uygunsuzluk teşkil etmektedir. Bu nedenle ADM1'deki inert KOİ durum değişkenlerinin azot içerikleri 0,00429 kmol N/kg KOİ olarak değiştirilmiştir **(Rosen ve diğ., 2005)**.

Eğer ASM1'den gelen organik azot havuzu *GerekliOrgN*$_S$'den büyükse,

$$S_{I,ADM1} = S_I \quad \textbf{(6.14)}$$

Organik azot havuzu *GerekliOrgN*$_S$'den küçükse;

$$S_{I,ADM1} = \frac{OrgN_{kalan,A}}{N_I} \quad \textbf{(6.15)}$$

Kalan S_I ($S_I - \text{OrgN}_{kalan,A} / N_I$), ADM1'daki monosakkarit durum değişkenine (S_{SU}) aktarılır. Arayüzde kalan çözünmüş KOİ, inert olmasına rağmen KOİ kütle dengesinin korunabilmesi için, mutlaka ADM1 modelindeki bir durum değişkenine aktarılmak zorundadır. Bu bölümde anlatılan ASM1-ADM1 arayüzünde, S_{SU} durum değişkeni, sadece karbon içeren serbest değişken olarak seçilmiş ve KOİ dengesi bu değişken üzerinden garantilenmektedir. Bu sayede, gelen akımdaki KOİ

kaybolmamakta ve mutlaka ADM1'deki KOİ içeren değişkenlerden birbine aktarılmaktadır. KOİ bazında kütle dengelerinin korunabilmesi için, mutlaka bazı değişkenlerin serbest değişken olarak kabul edilmesi gerekmektedir.

Kalan organik azot havuzu ($S_{I,ADM1}$* N_I) kadar azaltılır. (B) adımının algoritması Şekil 6.4 verilmiştir.

Bu yaklaşımda bazı belirsizlikler vardır. Çünkü ASM1'deki çözünmüş inert organik maddeye bağlı azot içermez, fakat ADM1'de aynı durum değişkenine bağlı bir azot içeriği vardır ve bu azot ASM1'den gelen organik azottan sağlanır.

Benzer bir prosedür partiküler inert madde içinde kullanılır. ASM1'den gelen partiküler inert KOİ'yi ADM1'deki inert partiküler KOİ'ye aktarmak için gerekli organik azot denklem (6.16)'ya göre hesaplanır.

$$GerekliOrgN_X = f_{XI} * (X_P + X_I) * N_I \quad \textbf{(6.16)}$$

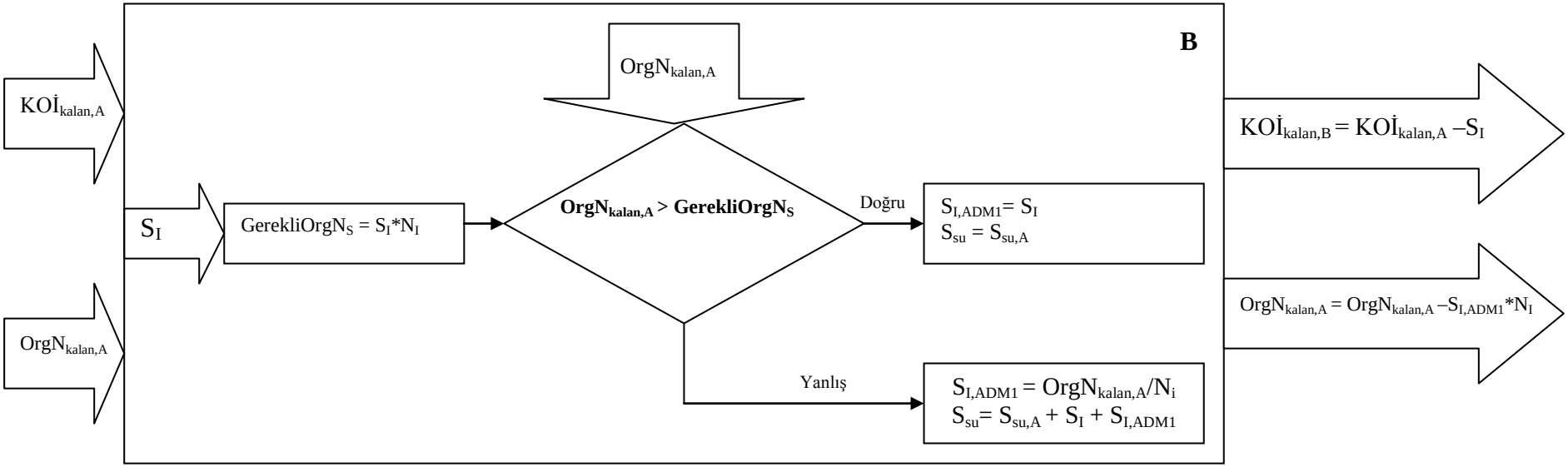
Organik azot havuzu $GerekliOrgN_X$'den fazlaysa;

$$X_{I,ADM1} = f_{XI} * (X_P + X_I) \quad \textbf{(6.17)}$$

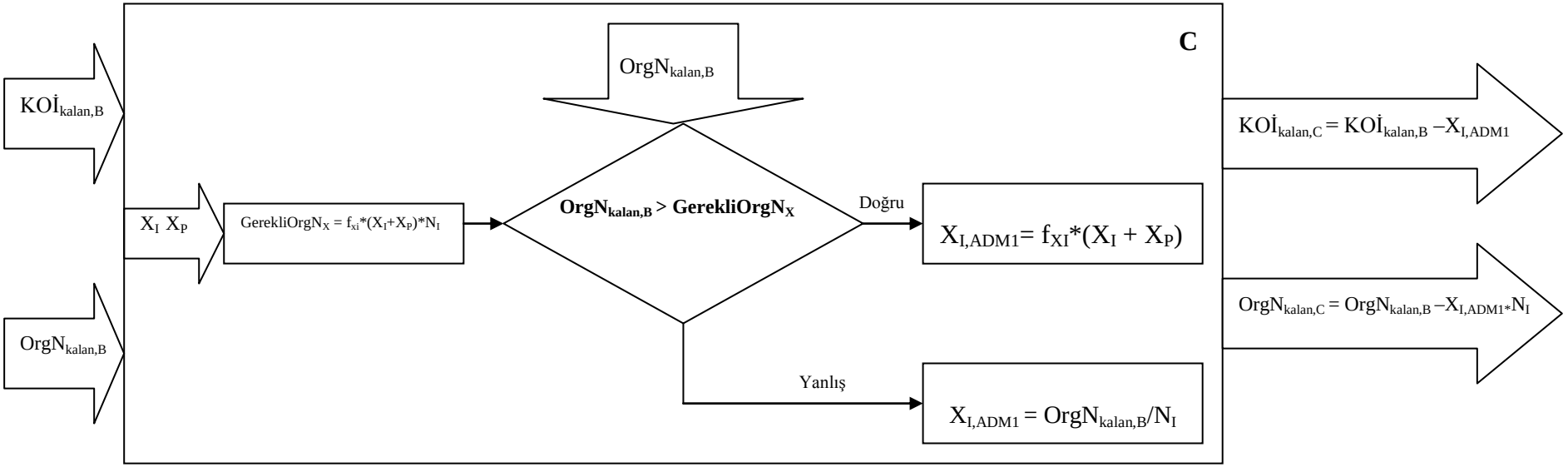
Organik azot havuzu $GerekliOrgN_X$'den küçükse;

$$X_{I,ADM1} = \frac{OrgN_{kalan,B}}{N_I} \quad \textbf{(6.18)}$$

Kalan X_I (f_{XI} * (X_P + X_I) – $OrgN_{kalan,B}$ / N_I), KOİ havuzuna eklenir. Her iki durumda da organik azot havuzu $X_{I,ADM1}$*N_I kadar azaltılır. (C) adımının algoritması Şekil 6.5'de verilmektedir **(Copp ve diğ., 2003)**.



Şekil 6.4: ASM1-ADM1 arayüzünün üçüncü adımının algoritması (B)



Şekil 6.5: ASM1-ADM1 arayüzünün dördüncü adımının algoritması (C)

6.2.4 Kalan KOİ ve TKN'nin Aktarımı

Arayüzdeki son adım, kalan partiküler KOİ ve TKN'nin aktarımıdır. Bu adımdaki amaç kalan KOİ'yi ADM1'deki X_C durum değişkenine aktarmaktır. ADM1'deki X_C durum değişkeninin organik azot içeriği N_{XC} (0,002 kmol N/kg KOİ) ile temsil edilir. Arayüz içerisinde, inert KOİ durum değişkenlerinin azot içerikleri (N_I), 0,00429 kmol N/kg KOİ olarak değiştirilmesi nedeniyle, azot dengesinin sağlanabilmesi için N_{XC} parametresinin değeri 0,00269 olarak değiştirilmiştir **(Rosen ve diğ., 2005)**.

Kalan organik azotun tamamını X_C durum değişkenine aktarmak için gerekli KOİ;

$$GerekliKOİ_{XC} = \frac{OrgN_{kalan,C}}{N_{XC}} \quad \textbf{(6.19)}$$

Kalan KOİ havuzu $GerekliKOİ_{XC}$'den fazlaysa;

$$X_C = \text{GerekliKOİ}_{XC} \quad \textbf{(6.20)}$$

Bu durumda kalan KOİ, X_C içerisindeki oranlarına göre, arayüzde sadece karbon içeren serbest değişkenler olarak kabul edilen, karbonhidrat (X_{CH}) ve lipid (X_{li}) durum değişkenlerine paylaştırılır.

$$X_{CH} = \frac{f_{CH,XC}}{(f_{CH,XC} + f_{li,XC})} (KOİ_{kalan,C} - X_C) \quad \textbf{(6.21)}$$

$$X_{li} = \frac{f_{li,XC}}{f_{li,XC} + f_{CH,XC})} (KOİ_{kalan,C} - X_C) \quad \textbf{(6.22)}$$

Kalan KOİ havuzu $GerekliKOİ_{XC}$'den daha azsa;

$$X_C = \text{KOİ}_{kalan,C} \quad \textbf{(6.23)}$$

Her iki durumda da ADM1'e giren inorganik azot (S_{IN}), denklem (6.24)'e göre hesaplanır.

$$S_{IN} = S_{NH,in} + (OrgN_{kalan,C} - X_c * N_{XC}) \quad \textbf{(6.24)}$$

Kalan KOİ havuzu GerekliKOİ_{XC}'den büyükse, ($\text{OrgN}_{kalan,C} - X_C * N_{XC} = 0$) sıfır olur ve giriş inorganik azotu ASM1'den gelen amonyağa eşit olur. Fakat kalan KOİ

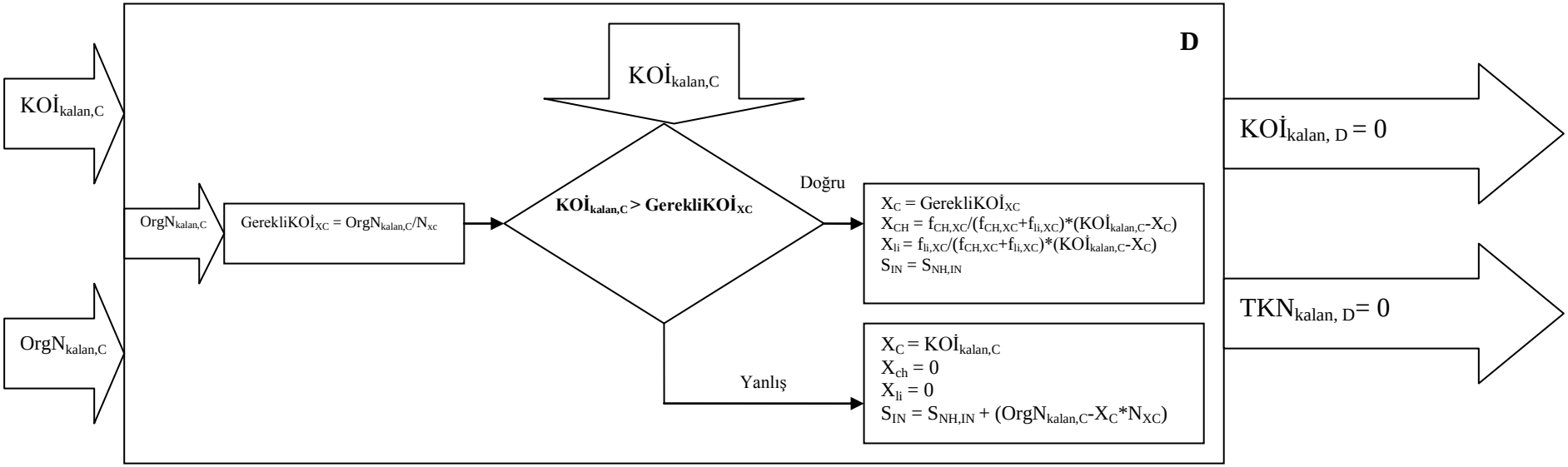
havuzu kalan organik azot havuzundaki azotun tamamını tüketmek için yeterli değilse, kalan azot TKN dengesini sağlamak için arayüzde sadece azot içeren serbest değişken olarak kabul edilen giriş inorganik azot (S_{IN}) değişkenine atılır. Bu adımın algoritması Şekil 6.6'da verilmiştir **(Copp ve diğ., 2003)**.

ASM1'de, ADM1'deki katyon ve anyon durum değişkenlerinin eşdeğeri yoktur. Bu değişkenler atıksulardaki deneysel ölçümlerle saptanmalıdır. Eğer hiçbir bilgi mevcut değilse, bu değişkenler ASM1'deki alkalinite ve inorganik azot durum değişkenlerinden belirlenir **(Copp ve diğ., 2003)**.

$$S_{IC} = S_{ALK,ASM1} \quad \textbf{(6.25)}$$

$$S_{cat} = S_{IC} \quad \textbf{(6.26)}$$

$$S_{an} = S_{IN} \quad \textbf{(6.27)}$$



Şekil 6.6: ASM1-ADM1 arayüzünün beşinci adımının algoritması (D)

7. EVSEL ORGANİK KATI ATIKLARIN VE ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇAMURLARININ BİRLİKTE ANAEROBİK ARITIMININ MODELLENMESİ

Bu çalışmanın temel amaçları, evsel organik katı atıkların modellenmesinde kullanılacak olan ADM1 modelinin bu tarz atıkların modellenmesine uygunluğunun tespit edilmesi ve tesis bazlı modelleme yaklaşımıyla ASM1-ADM1 arayüzünün evsel organik katı atık (EOKA) ve atık aktif çamurun birlikte artımı kapsamında uygulanmasıdır.

Evsel organik katı atık (EOKA) ve atıksu arıtma tesisi çamurlarının birlikte anaerobik arıtımının modellenmesi amacıyla kullanılmak üzere, literatürde bulunan ASM1 **(Henze ve diğ., 1987)** ve ADM1 **(Batstone ve diğ., 2002)** modelleri seçilmiştir. ASM1, aktif çamur sitemlerini temsil etmek için kullanılan en yaygın modeldir. Biyolojik fosfor gideriminin düşünülmediği (C ve N giderimi) durumlarda temel model olarak kabul edilebilir. ADM1 ise henüz yeni bir model olmasına rağmen, anaerobik sistemlerin modellenmesinde genel model olarak kabul görmektedir. ADM1 genel kullanıma hitab etmesi dolayısıyla; çamur arıtımından, endüstriyel ve evsel atıksuların anaerobik arıtımına kadar çok farklı atık türlerinde başarıyla uygulanabilmektedir. EOKA'nın atıksu arıtma tesisi çamurlarıyla birlikte anaerobik arıtımının modellenmesi çalışmaları tesis bazlı modelleme yaklaşımı içerisinde ele alnmıştır. Bu bağlamda, ASM1-ADM1 arayüzü **(Copp ve diğ., 2003)** (Bölüm 6) uygulanarak iki modelin entegrasyonu sağlanmıştır.

Simulasyon çalışmaları Aquasim 2.1b **(Reichert ve diğ., 1998)** bilgisayar programı üzerinde yürütülmüştür. Bu program kullanıcının belirlediği diferansiyel denklem takımlarını yine kullanıcının belirlediği zaman aralıkları için çözmekte, ayrıca diferansiyel denklem takımlarını oluşturan durum değişkenlerin belirlenen zaman aralıkları içerisindeki değişimlerinin grafiksel gösterimini yapabilmektedir.

EOKA ve evsel atıksu arıtma tesisi çamurlarının birlikte anaerobik arıtmının modellenmesi çalışması, 5 aşama halinde yürütülmüştür.

1- Literatürden yararlanılarak evsel organik katı atıkların anaerobik modellenmesi çalışmaları

2- Tesis bazlı modelleme kapsamında ASM1-ADM1 arayüzünün uygulanması çalışmaları

3- Tesis bazlı modelleme kapsamında ASM1-ADM1 arayüzü uygulanarak atık aktif çamur ve EOKA'nın birlikte arıtımının modellenmesi çalışmaları

4- Evsel atıksu arıtma tesislerinde oluşan birincil çamurun anaerobik çürütülmesinin modellenmesi

5- Birincil çamur ve EOKA'nın birlikte anaerobik arıtımının modellenmesi

7.1 Evsel Organik Katı Atıkların Anaerobik Modellenmesi Çalışmaları

Bu çalışmanın temel amaçı, evsel organik katı atıkların modellenmesinde kullanılacak olan ADM1 modelinin bu tür atıkların modellenmesine uygunluğunun tespit edilmesidir.

ADM1 modelinin başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için, beslenen atığın (giriş atığı) karakterizasyonunun çok iyi belirlenmesi gerekmektedir. Giriş atığının KOİ bileşenlerinin model sonuçları üzerinde büyük etkisi vardır. Bu sebeple giriş atığının KOİ bileşenlerinin mutlaka deneysel çalışma ile belirlenmesi gerekmektedir. Deneysel çalışmanın yapılamadığı durumlarda, KOİ bileşenleri için literatürden de yararlanılıp, mantıklı kabüller yapılarak model uygulanabilmektedir.

Bu çalışmada, evsel organik katı atık (EOKA) için ADM1'e uygun giriş KOİ bileşenlerinin belirlenmesinde literatürden yararlanılmıştır. Bu amaçla, evsel organik katı atıkların anaerobik arıtımı ile ilgili mevcut literatür incelenmiş ve ADM1 modelinin uygulanabileceği en uygun veri seti seçilmiştir. EOKA'nın anaerobik arıtımının modellenmesinde ADM1 modelinin kullanılabilirliğinin tespit edilebilmesi için, seçilen verinin hem giriş hem de çıkış karakterizasyonunun ADM1 ile uyumlu olması gerekmektedir. Bu amaçla, **Pavan (2000)**'ın mekanik ayrılmış evsel organik katı atık (MA-EOKA) ve kaynağında ayrılmış evsel organik katı atıkların (KA-

EOKA) termofilik şartlarda anaerobik arıtımıyla ilgili olarak yapmış olduğu çalışmanın verileri seçilmiştir. Bu çalışma ayrıntılı olarak Böüm 3'de anlatılmaktadır. Modelleme çalışmasında kullanılan veriler Tablo 7.1'de görülmektedir.

Tablo 7.1: MA-EOKA ve KA-EOKA'nın termofilik anaerobik arıtımıyla ilgili elde edilen veriler **(Pavan ve diğ., 2000)**

EOKA türü	MA-EOKA	KA-EOKA
İşletme Şartları		
T (^{0}C)	56,2	55,1
$\Theta_{Hidrolik}$ (gün)	11,7	11,8
OYH (kgTUKM/m^3.gün)*	9,7	6
Verim		
GÜH (m^3/m^3.gün)*	3,1	4,9
SGÜ (m^3/kgTUKM.gün)*	0,32	0,78
TUKM giderimi (%)	37,3	82,2
KOİ giderimi (%)	34,8	79,8
Atık Karakterizasyonu		
TKM (g/kg)	252,5	98,2
TUKM (%TKM)	45,6	81,9
$TKM_{Çözünmüş}$ (%TKM)	7,4	41,7
TKOİ (gO_2/kg atık)	140	95,1
KOİçöz (gO_2/kg atık)	21,6	33,4
TUA (gHAc/l)	13	7,6
pH	6,4	4,4
Reaktör Karakterizasyonu		
TKM (g/kg)	142,4	52,1
TUKM (%TKM)	54,2	55,4
Çözünmüş KM (%TKM)	5,5	24,6
TKOİ (gO_2/kg)	99,1	31,9
$KOİ_{çöz}$ (gO_2/kg)	5,3	5
TUA (gHAc/l)	0,4	1,4
pH	7,6	7,9
Alk(4) ($gCaCO_3$/l)	10	10,7
$NH4^+$-N (mg/l)	806	1200

* GÜH: Gaz üretim hızı, SGÜ: Spesifik gaz üretimi, OYH: Organik yükleme hızı

7.1.1 ADM1'e Uygun Atık Karakterizasyonunun KOİ Bazında Belirlenmesi

MA-EOKA ve KA-EOKA'nın termofilik anaerobik arıtımıyla ilgili literatürden **(Pavan ve diğ., 2000)** elde edilen verilerin ADM1'ile modellenebilmesi için giriş atık karakterizasyonunun ADM1'e göre yapılması gerekmektedir. Bu işlem Tablo 7.1'de görülen MA-EOKA için aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir.

Söz konusu çalışmada tam karışımlı, 1 m^3 hacimli geri devirsiz pilot reaktörler kullanılanılmıştır **(Pavan ve diğ., 2000)**. Reaktörlere beslenen çamur haline getirilmiş MA-EOKA debisi;

$$Q_W = \frac{V}{\theta_h} = \frac{1}{11,7} = 0,08547\ m^3 / gün \quad \textbf{(7.1)}$$

olarak belirlenmiştir. Reaktöre beslenen MA-EOKA suyla seyreltilerek %25 toplam katı madde içerikli çamur kıvamına getirilmektedir. Beslenen çamurun yoğunluğu aşağıdaki gibi bulunabilir.

Sabit katı madde için ρ = 2,5

Uçucu katı madde için ρ = 1, kabul edilmiştir.

$$\frac{1}{\rho_{KM}} = \frac{\%Sabit\ Katı\ Madde}{\rho_{SabitKM}} + \frac{\%Uçucu\ Katı\ Madde}{\rho_{Uçucu\ KM}} = \frac{0,544}{2,5} + \frac{0,456}{1} = 0,6736 \quad \textbf{(7.2)}$$

$$\rho_{KM} = \frac{1}{0,6736} = 1,4845$$

$$\frac{1}{\rho_{çamur}} = \frac{\%Katı\ Madde}{\rho_{KM}} + \frac{\%Su}{\rho_{Su}} = \frac{0,2525}{1,4845} + \frac{0,7475}{1} = 0,9175 \quad \textbf{(7.3)}$$

$$\rho_{çamur} = \frac{1}{0,9175} = 1,09$$

Reaktöre beslenen katı madde miktarı;

$$X = Q_W.(\%TKM).\rho.1000 = 0,08547 * 0,2525 * 1,09 = 23,52\ kgTKM / gün \quad \textbf{(7.4)}$$

olarak bulunanilir. Buna göre;

TUKM = 23,52 * 0,456 = 10,73 kg /gün **(7.5)**

$TKM_{Çözünmüş}$ = 23,52 * 0,074 = 1,74 kg /gün **(7.6)**

$TUKM_{Çözünmüş}$ = 1,74 * 0,456 = 0,7936 kg/gün **(7.7)**

olarak hesaplanabilir. Ayrıca, reaktöre beslenen çamur haline getirilmiş MA-EOKA kütlesi;

$$M = \rho * Q * 1000 = 1{,}09 * 0{,}08547 * 1000 = 93{,}16 \text{ kg Çamur /gün} \quad \textbf{(7.8)}$$

olarak bulunur. Tablo 7.1'den yaralanılarak reaktöre beslenen toplam ve çözünmüş KOİ yükü;

$$KOİ_{top} = 93{,}16 * 140 = 13043 \text{ g/gün} \quad \textbf{(7.9a)}$$

$$KOİ_{top} = 13043 / 0{,}08547 = 152600 \text{ mg/lt} \quad \textbf{(7.9b)}$$

$$KOİ_{çöz} = 93{,}16 * 21{,}6 = 2013 \text{ g/gün} \quad \textbf{(7.10a)}$$

$$KOİ_{çöz} = 2013 / 0{,}08547 = 23543 \text{ mg/lt} \quad \textbf{(7.10b)}$$

olarak hesaplanabilir. Literatürden alınan çalışmada reaktöre beslenen atık içerisindeki TUA konsantrasyonu asetik asit cinsinden ifade edilmiştir (Tablo 7.1). ADM1 modelinde de atığın girişteki TUA konsantrasyonu aseteik asit (S_{ac}) cinsinden girilecektir. Asetik asitten ileri gelen KOİ;

$$KOİ_{TUA} = 13000 * 64 / 60 = 13867 \text{ mg/lt} \quad \textbf{(7.11)}$$

olarak bulunabilir. Ayrıca, TUA haricindeki çözünmüş KOİ konsantrasyonu;

$$\text{Toplam } KOİ_{çöz} - KOİ_{TUA} = 21924 - 13867 = 8057 \text{ mg/lt} \quad \textbf{(7.12)}$$

ADM1'de anaerobik reaktörlere beslenen atık, partiküler KOİ (X_C) olarak kabul edilmektedir. Partiküler KOİ, ön ayırma (disintegrasyon) prosesinde önceden belirlenen oranlarda göre karbonhidrat, protein, lipid ve inertlere (çözünmüş ve partiküler) ayrılır. Buna göre reaktöre beslenen partiküler KOİ konsantrasyonu;

$$KOİ_{part} = KOİ_{top} - KOİ_{çöz} = 152600 - 23543 = 129057 \text{ mg/lt} \quad \textbf{(7.13)}$$

olarak hesaplanabilir. Çıkış akımında, anaerobik olarak arıtılmış çamurun özgül ağırlığı;

$$\frac{1}{\rho_{KM}} = \frac{0{,}458}{2{,}5} + \frac{0{,}542}{1} = 0{,}7252 \quad \textbf{(7.14)}$$

$$\rho_{KM} = \frac{1}{0,7252} = 1,379$$

$$\frac{1}{\rho_{çamur}} = \frac{0,1424}{1,379} + \frac{0,78576}{1} = 0,961 \quad \textbf{(7.15)}$$

$$\rho_{çamur} = \frac{1}{0,961} = 1,041$$

olarak bulunabilir. Çürütülmüş çamurun kütlesi;

$M = \rho_{çamur} * V * 1000 = 0,08547 * 1,041 = 88,95$ kg Çamur /gün **(7.16)**

olarak bulunur. Buna göre, anaerobik reaktörün çıkışındaki KOİ konsantrasyonları Tablo 7.1'den yararlanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$KOİ_{top} = 88,95 * 99,1 = 8815$ kg/gün **(7.17a)**

$KOİ_{top} = 8815 / 0,08547 = 103135$ mg/l **(7.17b)**

$KOİ_{çöz} = 88,95 * 5,3 = 471,4$ kg/gün **(7.18a)**

$KOİ_{çöz} = 471,4 / 0,08547 = 5515,8$ mg/l **(7.18b)**

$KOİ_{TUA} = 400 * 64 /60 = 427$ mg KOİ/l **(7.19)**

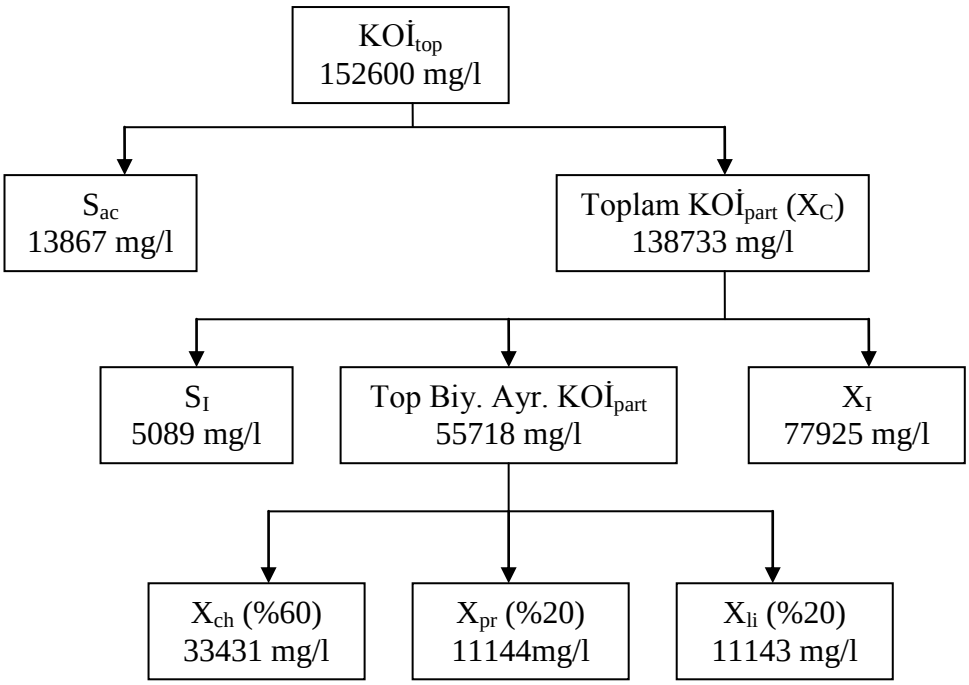
$KOİ_{çöz} – KOİ_{TUA} = 5515,8 – 427 = 5089$ mg/l **(7.20)**

Mevcut verilerin ADM1'e uygun hale getirilebilmesi için literatüre bağlı kalınarak bazı kabullerin yapılması gerekmektedir.

- MA-EOKA'nın inert madde içeriği oldukça yüksektir. Bu çalışmada, MA-EOKA'nın yalnızca uçucu katı madde içeriğinin, anaerobik olarak ayrışabileceği kabul edilmiştir. Toplam katı maddenin geri kalan kısmı inert (partiküler ve çözünmüş) olarak kabul edilmiştir.
- Toplam biyolojik olarak ayrışabilir KOİ'nin %60'ı karbonhidrat, %20'si protein ve %20'si lipid olarak kabul edilmiştir.
- Çıkış akımındaki çözünmüş KOİ'nin, TUA'ler haricindeki kısmı çözünmüş inert KOİ (S_I) olarak kabul edilmiştir. ADM1 modelinde çözünmüş inert KOİ

(S_I), partiküler KOİ (X_C)'nin disintegrasyonu sonucu oluşmaktadır. Bu yüzden giriş akımındaki çözünmüş inert KOİ (S_I), partiküler KOİ'nin (X_C) içerisine dahil edilmiştir.

Bu yaklaşımla ADM1'e uygun KOİ paylaşımı Şekil 7.1'de görülmektedir.



Şekil 7.1: MA-EOKA'nın ADM1'e uygun KOİ karakterizasyonu

Şekil 7.1'den de kolaylıkla hesaplanabileceği gibi;

$$\frac{Toplam\ Biy.\ Ayr.\ KOİ_{part} + S_{ac}}{KOİ_{top}} = \frac{55718 + 13867}{152600} = \frac{TUKM}{TKM} = 0{,}456 \qquad \textbf{(7.21)}$$

$$\frac{X_I + S_I}{KOİ_{top}} = \frac{77925 + 5089}{152600} = 1 - \%TUKM = 0{,}544 \qquad \textbf{(7.22)}$$

olmaktadır. Yukarıda özetlenen yaklaşımla MA-EOKA ve KA-EOKA için literatürde bulunan veriler ADM1'e uygulanabilecek hale getirilmiş ve sonuçlar Tablo 7.2'de özetlenmiştir. KA-EOKA için yukarıdaki kabullere ilave olarak, toplam çözümüş KOİ'nin asetik asit (S_{ac}) ve çözünmüş inert (S_I) haricindeki kısmı, monosakkarit (S_{SU}), aminoasit (S_{aa}) ve uzun zincirli yağ asidi (S_{fa}) olarak kabul edilmektedir. Bu üç bileşen arasındaki oran biyolojik olarak ayrışabilen partiküler KOİ'deki gibi sırasıyla 3:1:1 olarak kabul edilmiştir

Tablo 7.2: MA-EOKA ve KA-EOKA için ADM1'e uygun KOİ karakterizasyonu

	MA-EOKA	KA-EOKA
Q (m^3/gün)	0,08547	0,08475
Vreaktör (m^3)	1	1
$KOİ_{top}$	152600	96144
$KOİ_{TUA}$ (mg/l)	13867	8107
$KOİ_{partikuler}$, X_c (mg/l)	138733	65854
X_{ch} (%)	24	44,14
X_{li} (%)	8	14,7
X_{pr} (%)	8	14,7
S_I (%)	3,7	5,28
X_I (%)	56,3	21,18
S_{su} (mg/l)	-	13310
S_{aa} (mg/l)	-	4436
S_{fa} (mg/l)	-	4436

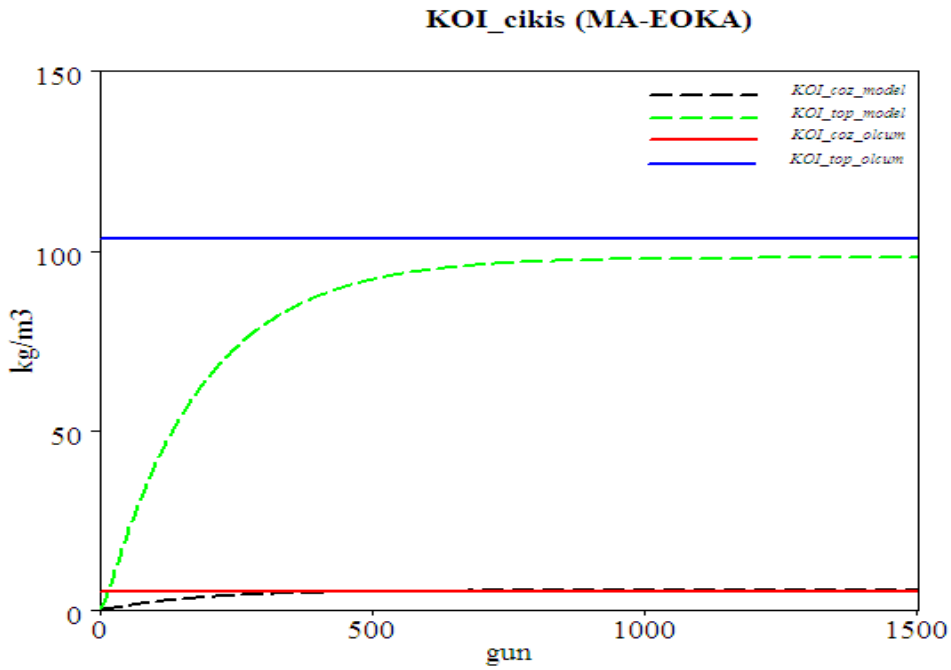
7.1.2 MA-EOKA ve KA-EOKA'nın Anaerobik Arıtımının Modellenmesi Kapsamında Yürütülen Simülasyon çalışmaları

Simulasyon çalışmalarında ADM1'in termofilik çamur çürütümü için önerilen **(Batstone ve diğ., 2002)** parametre seti kullanılmıştır. Modelleme çalışmasında Aquasim 2.1b simülasyon programını kullanılmıştır. Kalibrasyon çalışmaları literatürden alınan mevcut çalışmanın çıkış $KOİ_{top}$ ve toplam gaz debisi ölçümlerine göre yapılmıştır.

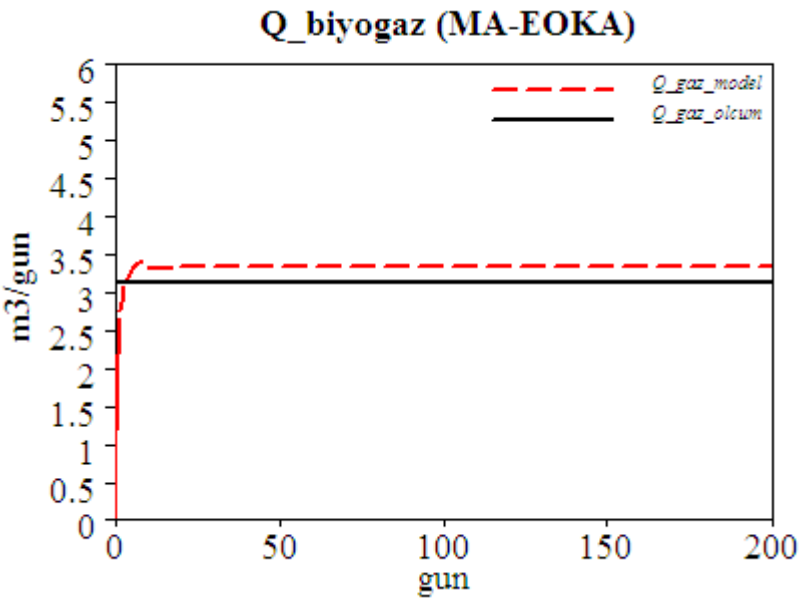
MA-EOKA'nın ADM1 ile modellenmesi sonucu simülasyon sonuçları ve ölçülen veriler arasındaki uyumun arttırılabilmesi için, bazı parametrelerin kalibre edilmesi gerekmiştir. Kalibre edilen parametreler ve kullanılan değerler Tablo 7.3'de verilmektedir. MA-EOKA için elde edilen simulasyon sonuçları Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'te verilmektedir.

Tablo 7.3: ADM1'in kalibre edilen parametreleri

Parametre	Önerilen değer	Kalibre edilen değer
Ysu	0,1	0,13
Yaa	0,08	0,1
Yfa	0,06	0,07
Yc4	0,06	0,07
Ypro	0,05	0,06
Yac	0,05	0,06
Yh2	0,06	0,07

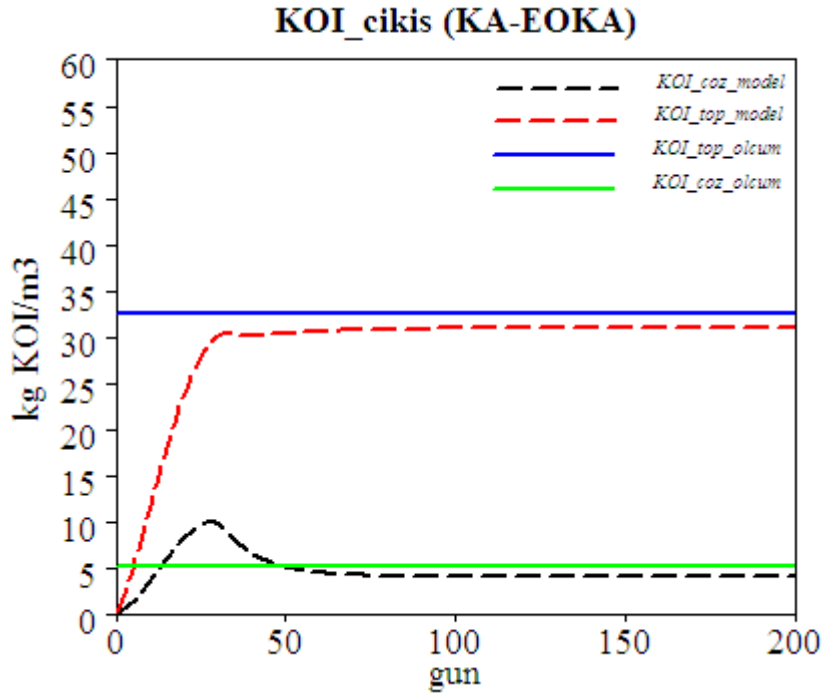


Şekil 7.2: MA-EOKA'nın anaerobik artımının modellenmesinde $KOİ_{çıkış}$ parametresi için simülasyon sonuçları

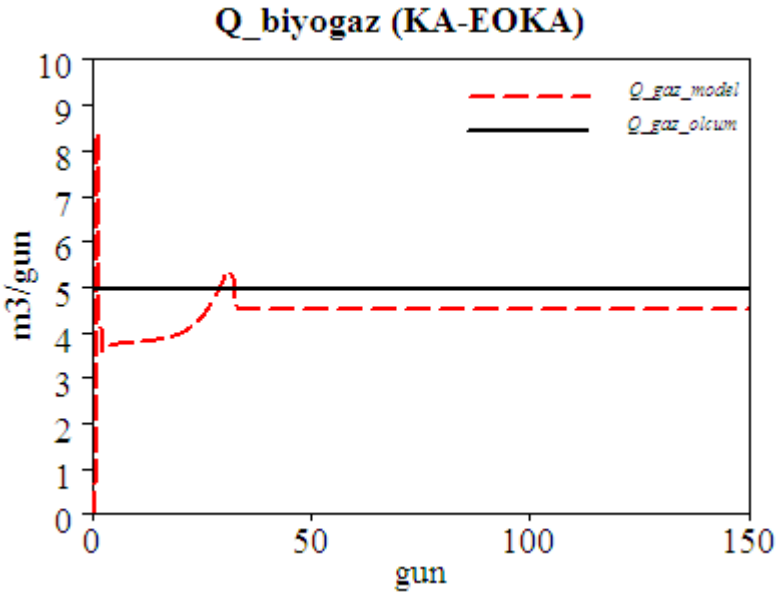


Şekil 7.3: MA-EOKA'nın anaerobik artımının modellenmesinde biyogaz parametresi için simülasyon sonuçları

KA-EOKA'ın ADM1 ile modellenmesi sonucu elde edilen simulasyon sonuçları Şekil 7.4 ve Şekil 7.5'te görülmektedir.



Şekil 7.4: KA-EOKA'nın anaerobik artımının modellenmesinde $KOİ_{çıkış}$ parametresi için simülasyon sonuçları



Şekil 7.5: KA-EOKA'nın anaerobik artımının modellenmesinde biyogaz parametresi için simülasyon sonuçları

Tablo 7.4'de MA-EOKA ve KA-EOKA'nın anaerobik arıtımının ADM1 ile modellenmesi sonucu elde edilen simulasyon sonuçları ile, litratürdeki çalışmanın gerçek verileri ve bu verilerden hareketle hesaplanan teorik verilerin karşılaştırılması yapılmaktadır.

Tablo 7.4: Literatürdeki veriler ve simulasyon sonuçlarının karşılaştırılması

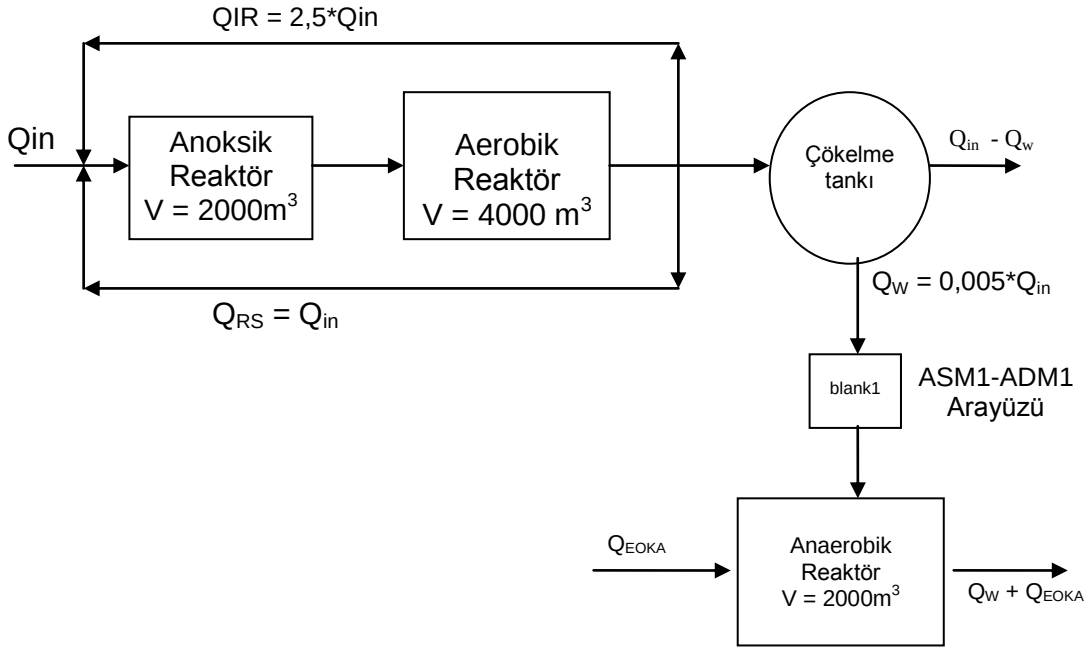
	Model Sonucu	Literatür	Rölatif Hata	Atık Tipi
GÜH (m^3/m^3 gün)	3,309	3,1	-%6,7	MA-EOKA
Top. $KOİ_{çıkış}$ (mg/l)	97820	103135	%5,2	
Çöz. $KOİ_{çıkış}$ (mg/l)	5304	5516	%3,8	
pH	7,99	7,6	-%5,1	
VFA_{top} (mgHAc/l)	475	427	-%11,2	
GÜH (m^3/m^3 gün)	4,46	4,9	%9,0	KA-EOKA
Top. $KOİ_{çıkış}$ (mg/l)	30800	32350	%4,8	
Çöz. $KOİ_{çıkış}$ (mg/l)	3993	5070	%21,2	
pH	7,906	7,9	-%0,1	
UYA_{top} (mgHAc/l)	658,4	1494	%55,9	

MA-EOKA'nın anaerobik arıtımının ADM1 ile modellenmesi sonucu elde edilen simulasyon sonuçları gerçek ve teorik verilerle oldukça uyumlu sonuçlar vermiştir. Simulasyonlar sonucu bulunan gaz üretim debisi literatürde ölçülmüş olan değerden yüksek çıkmaktadır. Bunun nedeni atık içerisindeki partiküler inert KOİ bileşeninin tam olarak belirlenememesidir. Simulasyonlar sonucu bulunan toplam $KOİ_{çıkış}$ değerinin, hesaplanan $KOİ_{çıkış}$ değerinden düşük olması da bunu desteklemektedir. Bu yaklaşımla atık içerisindeki partiküler inert KOİ bileşeninin hesaplanan değerden daha fazla olduğu sonucuna varılmaktadır. Ancak, uygulanan hesaplama yönteminin mertebe bazında doğru sonuçlar verdiği kabul edilebilir. Simulasyon sonuçları ile gerçek verilerin birbirleriyle daha uyumlu olabilmesi için mutlaka deneysel çalışmalara ihtiyaç vardır. Ayrıca simulasyonlar sonucunda, ADM1 modelinin termofilik çamur çürütümü için önerilen parametre setinin katı atıkların anaerobik arıtımının modellenmesinde en azından bir başlangıç noktası olarak kullanılabileceği görülmüştür. Daha uyumlu sonuçlar elde edilebilmesi için parametrelerin deneysel çalışmalarla kalibre edilmesi ve dinamik yüklemelerle doğrulanması gerekmektedir. ADM1 modeli yapısal olarak katı atıkların anaerobik modellenmesi çalışmalarına uygundur fakat bu tür atıklara özgü parametre setlerinin deneysel çalışmalarla belirlenmesi gereklidir.

KA-EOKA'nın anaeorbik arıtımının modellenmesi sonucu elde edilen simülasyon sonuçları da mertebe bazında oldukça uyumlu sonuçlar vermiştir. Simulasyonlar sonucu bulunan biyogaz üretim miktarı literatürdeki değerden düşük bulunmuştur. Bunun iki esas sebebi olabilir: İlk etken, atığın partiküler ve çözünmüş KOİ değerleri hesaplamalar sonucu normalden fazla bulunması olabilir. Bu da biyogaz miktarını düşürmüş olabilir. İkinci neden ise simülasyonlar sırasında hesaplanan asetat kullanan metanojenler üzerindeki amonyak inhibisyonunun çok yüksek olması sonucu biyogaz miktarını düşmesi olabilir. Amonyak yüksek pH'larda asetat kullanan metanojenler için inhibe edici olabilmektedir. ADM1'de mikroorganizmaların inhibitör bileşiklere olan zaman içerisindeki aklimasyonu hesaba katılmamaktadır. Literatürden alınan çalışmada bu tarz bir durum söz konusu olabilir. Asetat kullanan metanojenlerin yüksek amonyak konsantrasyonlarına aklimasyonu mutlaka deneysel çalışmalarla belirlenmeli ve ADM1 modelindeki amonyak inhibisyonu fonksiyonu zamana bağlı değişkenlerle ifade edilerek bu eksiklik giderilmelidir.

7.2 Tesis bazlı modelleme kapsamında ASM1-ADM1 arayüzünün uygulanması çalışmaları

Modelleme çalışmalarının ikinci aşamasında tesis bazlı modelleme kapsamında uygulanan ASM1-ADM1 arayüzü ile komple bir arıtma tesisinin simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bu safhasının amacı, uygulanan ASM1-ADM1 arayüzünün sistematik bir incelemesini yapmak, eksik ve belirsiz noktalarını ortaya koymaktır. Bu amaçla, önde denitrifikasyon yapan ve atık aktif çamurun bir anaerobik çürütücüde çürütüldüğü standart bir evsel atıksu arıtma tesisi akım şeması (Şekil 7.6) belirlenmiştir.



Şekil 7.6: Tesis bazlı modelleme kapsamında belirlenen arıtma tesisi akım şeması

Şekil 7.6'da görülen artıma tesisi akım düzeni, ASM1, ADM1 modelleri Aquasim 2.1b simülasyon programına girilerek ASM1-ADM1 arayüzü yardımıyla iki model birleştirilmiştir. Modelleme çalışmalarında ASM1'in 20 ^{0}C için önerilen parametre seti ve ADM1'in mezofilik (35 ^{0}C) çamur çürütümü için önerilen parametre seti üzerlerinde değişiklik yapılmadan kullanılmıştır. Arayüzde aerobik ortamdan gelen partiküler inert KOİ'nin anaerobik ortamda da inert olan kısmı f_{XI} parametresiyle temsil edilmektedir. Bu parametrenin değeri 0,95 olarak kabul edilmiştir **(Copp ve diğ., 2003)**. Tablo 7.5'de arıtma tesisi akım düzeni içerisinde kullanılan reaktörlerin özellikleri görülmektedir.

Tablo 7.5: Tesis bazlı modelleme yaklaşımının uygulanabilmesi için belirlenen arıtma atuksu arıtma tesisinin özellikleri

	Anaoksik Reaktör	Aerobik Reaktör	Anaerobik Reaktör
Q (m^3/gün)	20000	20000	100
V (m^3)	2000	4000	2000
T (^{0}C)	20		35
HRT (gün)	0,1	0,2	20
SRT (gün)	10		20
F/M (kgKOİ/kgVSS.gün)	0,83		2
OYH (kgKOİ/m^3.gün)	1,67		1,73
$E_{KOİ}$ (%)	93		30
E_N (%)	83		-

Modelleme çalışmasında kullanılan evsel atıksu karakterizasyonu literatüre bağlı kalınarak orta kuvvette bir evsel atıksuyu karakterize etmektedir (Tablo 7.6). ASM1'in tek başına çalıştırılmasıyla ulaşılan kararlı durum için ASM1 durum değişkenlerinin farklı reaktörlerde aldığı değerler Tablo 7.6'da görülmektedir. Tablodan da anlaşılabileceği gibi ikincil çökelme tankı ideal çökelme olarak modellenmiştir. Yani çökeltme havuzundan katı madde kaçmamaktadır.

Tablo 7.6: ASM1 kararlı duruma ulaştığında durum değişkenlerinin değerleri

ASM1 Durum Değişkeni	Giriş	Anoksik Reaktör	Aerobik Reaktör	Atık Aktif Çamur Akımı	Tesis Çıkışı
Alkalinite, S_ALK (mol/l)	4	2,745	2,023	2,023	2,023
Amonyak, S_NH (mgN/l)	25	7,756	2,072	2,072	2,072
Nitrat, S_NO (mgN/l)	-	0,328	4,755	4,755	4,755
Oksijen, S_O (mgO_2/l)	-	0,007	1,822	1,822	1,822
Çöz. inert, S_I (mgKOİ/l)	30	30	30	30	30
Çöz. org. azot, S_ND (mgN/l)	5	0,518	1,00	1,00	1,00
Çöz. org. madde, S_S (mgKOİ/l)	50	4,246	3,643	3,643	3,643
Otot. biyoküt., X_BA (mgKOİ/l)	-	70,79	71,56	427,8	-
Heter. biyoküt., X_BH (mgKOİ/l)	-	2800	2885	16940	-
Part. inert, X_I (mgKOİ/l)	40	1333	1333	8000	-
Part. org. azot, X_ND (mgKOİ/l)	10	8,949	4,821	37,18	-
Part. inert ürüler, X_P (mgKOİ/l)	-	1407	1414	8469	-
Part.org. madde, X_S (mgKOİ/l)	380	77,2	173,3	655,3	-

Şekil 7.6'dan da görülebileceği gibi ASM1-ADM1 arayüzü atık (fazla) aktif çamur akımı üzerinde uygulanmaktadır. Bu işlem için, kullanılan bilgisayar programının yapısı gereği atık aktif çamur öncelikle boş bir reaktöre alınmakta ve burada ASM1 durum değişkenleri ADM1 durum değişkenlerine çevrilerek anaerobik reaktöre beslenmektedir. Kararlı durumda ASM1-ADM1 arayüzüne gelen atık aktif çamurun karakterizasyonu, durum değişkenleri bazında Tablo 7.6'da verilmektedir. ASM1'den gelen durum değişkenleri arayüz algoritmalarında anlatıldığı (Bölüm 6) gibi ADM1 durum değişkenlerine dönüştürülmektedir. Kararlı durumda, arayüzden anaerobik rektöre gönderilen ADM1 durum değişkenleri ve gelen KOİ'nin ADM1'e göre dağılımı Tablo 7.7 veTablo 7.8'de verilmektedir.

Tablo 7.7: Kararlı duruma ulaşıldığında ASM1-ADM1 arayüzünden ADM1'e aktarılan durum değişkenlerinin değerleri

Durum Değişkenleri	Arayüz
$KOİ_{t\ op}$(mg/l)	34510
Partiküler org. madde, X_c (mg KOİ/l)	18830
Part. inert org. madde, X_I (mg KOİ/l)	15650
Çöz. inert org. madde, S_I (mg KOİ/l)	30
$KOİ_X_I/KOİ_t$	0,454
$KOİ_X_c/KOİ_t$	0,546
İnorganik azot, S_{IN} (mg N/lt)	873
Aminoasit, S_{aa} (mg KOİ/l)	0
Monosakkarid, S_{su} (mg KOİ/l)	0
Part. lipid, X_{li} (mg KOİ/l)	0
Part. karbonhidrat, X_{ch} (mg KOİ/l)	0

Kararlı durumda aerobik reaktörden (ASM1) arayüz ile anaerobik reaktöre (ADM1) aktarılan KOİ'nin büyük bir kısmı anaerobik olarak ayrışamamaktadır (Tablo 7.7). Tablo 7.7'de görülen ADM1 durum değişkenleri anaerobik reaktöre beslenen akımdaki KOİ bileşimini temsil etmektedir. ADM1 modeline arayüz sayesinde beslenen partiküler KOİ (X_C) durum değişkeni disintegrasyon prosesine girerek karbonhidrat, lipid, protein ve inertlere dönüşmektedir, dolayısıyla anaerobik reaktöre gelen KOİ'nin durum değişkenleri bazındaki dağılımı Tablo 7.8'deki gibi olmaktadır.

Tablo 7.8: Arayüzden gelen KOİ'nin ADM1'e göre dağılımı

Durum Değişkenleri	Giriş	KOİ bileşenleri
$KOİ_{t\ op}$(mg/l)	34510	
Partiküler org. madde, X_c (mg KOİ/l)	18830	
Part. lipid, X_{li} (mg KOİ/l)	5649	%30
Part. karbonhidrat, X_{ch} (mg KOİ/l)	3766	%20
Part. protein, X_{pr} (mg KOİ/l)	3766	%20
Part. inert, X_I (mg KOİ/l)	3766	%20
Çöz. inert, S_I (mg KOİ/l)	1883	%10
XI_{top} (mg KOİ/l)	19416	-
İnert $KOİ_{top}$ (mg KOİ/l)	21329	-
$KOİ_XI_{top}/KOİ_{top}$	0,56	-
İnert $KOİ_{top}/KOİ_{top}$	0,618	-

Tablo 7.8'den de görülebileceği gibi anaerobik reaktöre aktarılan toplam KOİ'nin %61,8'i inerttir (partiküler ve çözünmüş). Bu noktada arayüzde kullanılan f_{XI} parametresinin önemi ortaya çıkmaktadır. Aerobik şartlarda inert olan KOİ'nin bir kısmı anaerobik şartlar altında biyolojik olarak ayrışabilmektedir. Arayüzde, aerobik

şartlar altında inert olan KOİ'nin anaerobik şartlar altında da inert olan kısmı f_{XI} parametresi ile ifade edilmiştir. Aerobik şartlar altında inert olan KOİ'nin anaerobik şartlar altında biyolojik olarak ayrışabilen kısmı mutlaka deneysel çalışmalarla belirlenmeli ve f_{XI} parametresi kalibre edilmelidir. Bu parametre ASM1'den ADM1'e aktarılan biyolojik olarak ayrışabilen partiküler KOİ üzerinde büyük öneme sahiptir. Bu parametre doğru kalibre edilemezse ASM1'den ADM1'e aktarılan X_C (partiküler KOİ) durum değişkeni gerçek durumu yeterince iyi karakterize etmez ve bu sebeple ADM1 modelinin simülasyon sonuçlarının gerçek verilerle uyumunu azalır.

Tablo 7.9'da ASM1-ADM1 arayüzünden anaerobik reaktöre gönderilen atık aktif çamurun çürütülmesiyle elde edilen kararlı durum verileri özetlenmiştir. Atık aktif çamurun çürütülmesi sonucu oldukça düşük miktarda biyogaz verimi elde edilmektedir. Bundaki ana etken, ASM1 modelinden arayüz yardımıyla ADM1 modeline gönderilen KOİ'nin büyük kısmının anaerobik olarak inert (%61,8) olmasıdır. Bu sebeple ASM1-ADM1 arayüzü **(Copp ve diğ., 2003)** gerçek tesislerin simülasyonlarında kullanılırken f_{XI} parametresinin değerinin mutlaka deneysel çalışmalarla belirlenmesi gerekmektedir.

Tablo 7.9: Anaerobik reaktörün ADM1 ile modellenenmesi sonucu elde edilen kararlı durum verileri

Anaerobik Reaktör	
$KOİ_{çıkış}$ (mg/l)	24230
$E_{KOİ}$ (%)	30
Biyogaz (m^3/gün)	669
CH_4 (%)	61
CO_2 (%)	34
pH	6,945
Alkalinite ($mgCaCO_3$/l)	2030
S_{IN} (mgN/l)	1088

Arayüzün en önemli zaaflarından biri de, arayüzün son adımında kalan organik azotun, azot kütle dengesinin korunması için ADM1'deki inorganik azot (S_{IN}) durum değişkenine aktarılmasıdır. Arayüzün son adımında ASM1 reaktöründen gelen organik azot miktarının tüketilememesinin en önemli sebebi, ASM1 ve ADM1 modellerindeki KOİ durum değişkenlerinin farklı azot içeriklerine sahip olmalarıdır. Arayüzün son adımında kalan organik azotun ADM1'deki inorganik azot (S_{IN}) durum değişkenine eklenmesi, anaerobik çürütücüye beslenen amonyak

konsantrasyonunun hızlı bir şekilde yükselmesine yol açmaktadır. Bu durum yüksek pH değerlerinde asetat kullanan metanojenleri hızlı bir şekilde inhibe etmektedir. Normal durumlarda organik azotun, protein ve amino asitlerin daha yavaş bir reaksiyonla parçalanmasıyla, ortama inorganik azot olarak salınması gerekmektedir. Çamur yaşının büyük olduğu bir reaktörde ise proteinler ve amino asitler daha uzun süre reaktörün içerisinde kalacak ve büyük oranda parçalanabileceklerdir. Bu sayede içerdikleri organik azot her halükarda reaktöre salınacaktır. Ancak çamur yaşının nispeten düşük olduğu çamur çürütücülerde normal durumda salınamayacak miktardaki inorganik azotu ASM1-ADM1 arayüzüyle anaerobik reaktöre göndermek ADM1 modelinin amonyak azotu tahminlerinde hataya yol açabilir.

7.3 Tesis Bazlı Modelleme Kapsamında ASM1-ADM1 Arayüzü ile Birlikte Atık Aktif Çamur ve EOKA'nın Birlikte Arıtımının Modellenmesi Çalışmaları

Modelleme çalışmalarının son adımında, evsel organik katı atıkların ve atık aktif çamurun birlikte arıtımının modellenmesi amacı ile bir önceki aşamada (Bölüm 7.2) belirlenen arıtma tesisinin (Şekil 7.6) anaerobik reaktörüne evsel organik katı atık beslenmiştir. Bu aşamadaki temel amaç, atık aktif çamur ve EOKA'nın birlikte arıtımının getireceği faydaları modelleme yaklaşımı ile ortaya koymaktır. Simulasyon çalışmalarında ADM1 modelinin mezofilik çamur arıtımı için önerilen parametre seti kullanılmıştır. ASM1 ve ADM1 modelleri aynı anda çalıştırılıp kararlı durum elde edildikten sonra anaerobik reaktöre kaynağında ayrılmış evsel organik katı atık beslenmiştir. Kaynağında ayrılmış evsel organik katı atık karakterizasyonu literatüre bağlı olarak yapılmıştır **(Angelidaki ve diğ, 2005)**.

Tablo 7.10: Kaynağında ayrılmış evsel organik katığın bileşimi **(Angelidaki ve diğ, 2005)**

	Değer	Birim KOİ (g KOİ/g Org. Madde)	KOİ (gKOİ/kg-atık)
EOKA			600
TKM (%)	30	-	-
UKM (%)	24,4	-	-
pH	4,6	-	-
Toplam UA (g/kg-atık)	27,3	-	-
Asetat (g/kg-atık)	22,2	1,067	23,68
Propiyonat (g/kg-atık)	3,6	1,513	5,45
Bütirat (g/kg-atık)	0,84	1,818	1,53
Valerat (g/kg-atık)	0,73	2,039	1,43
Toplam N (g/kg-atık)	6,5	-	-
NH_4-N (g N/kg atık)	1,5	-	-
Protein (g/kg-atık)	40,4	1,24	50,1
Lipid (g/kg-atık)	120	2,847	345,36
Karbonhidrat (g/kg-atık)	56,6	1,067	60,67

Tablo 7.10'da karakterizasyonu verilen kaynağında ayrılmış evsel organik katı atık, kararlı durumda ASM1-ADM1 arayüzünden anaerobik reaktöre aktarılan atık aktif çamurla karıştırılarak katı madde oranı düşürülmekte ve anaerobik reaktöre beslenmektedir. Anaerobik reaktöre beslenen katı atık, atık aktif çamur ve birleşik atığın ADM1 modeline uygun KOİ karakterizasyonu (kararlı durum için) Tablo 7.11'de verilmektedir.

Tablo 7.11: Kararlı durumda anaerobik reaktöre gönderilen birleşik atık yükleri

Parametre	KA-EOKA	Atık Çamur	Birleşik Atık	KOİ Bileşenleri
$Q_{giriş}$ (m^3/gün)	5	100	105	-
X_c (kgKOİ/gün)	2840	1883	4723	-
X_{ch} (kgKOİ/gün)	302	377	678	0,14
X_{li} (kgKOİ/gün)	1727	565	2292	0,49
X_{pr} (kgKOİ/gün)	250	377	627	0,13
X_l (kgKOİ/gün)	284	377	661	0,14
S_l (kgKOİ/gün)	277	188	465	0,10
S_{ac} (kgKOİ/gün)	118	-	118	-
S_{pro} (kgKOİ/gün)	27	-	27	-
S_{bu} (kgKOİ/gün)	8	-	8	-
S_{va} (kgKOİ/gün)	7	-	7	-

Tablo 7.11'de KA-EOKA ve atık aktif çamurun birlikte arıtımının modellenmesi sonucu elde edilen kararlı durum ile yalnızca atık aktif çamurun çürütüldüğü modelleme çalışmasında elde edilen kararlı durum verileri özetlenmiştir.

Tablo 7.12: Atık aktif çamur ve birleşik (çamur + katı atık) atığın anaerobik arıtımının ADM1 ile modellenmesi sonucu ulaşılan kararlı durum verileri

	Atık Aktif Çamur	Birleşik Atık
Çıkış $KOİ_t$ (mg/l)	24230	32750
$E_{KOİ}$ (%)	30	47
Biyogaz (m^3/gün)	669	2059
CH_4 (%)	60,5	58
CO_2 (%)	33,7	36,75
pH	6,9	7,0
Alkalinite ($mgCaCO_3$/l)	2030	2565
S_{IN} (mgN/l)	1088	1558

Tablo 7.12'den de görülebileceği gibi birlikte arıtım yaklaşımı anaerobik çürütücüden elde edilebilecek biyogaz miktarını 3 kat arttırmaktadır. Elbetteki bu sonuçlar kalibre edilmemiş modellerin sonuçlarıdır ve yalnızca mertebe olarak değerlendirilmelidir. Birlikte arıtımın modellenmesi çalışmaları mutlaka deneysel çalışmalarla desteklenerek modeller kalibre edilmeli ve dinamik yüklemelerle doğrulanmalıdır.

7.4 Evsel atıksu arıtma tesislerinde oluşan birincil çamurun anaerobik çürütülmesinin modellenmesi

Bu çalışma kapsamında Kayseri Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresine (KASKİ) ait Atıksu Arıtma Tesisinin anaerobik çamur çürütücüsünün Ekim-Aralık 2005 dönemindeki performansı ADM1 ile modellenmiştir. Kayseri atıksu arıtma tesisi biyolojik azot fosfor giderimi yapmaktadır. İncelenen dönem içerisinde tesise gelen debi ve kirletici konsantrasyonları aşağıda verilmektedir.

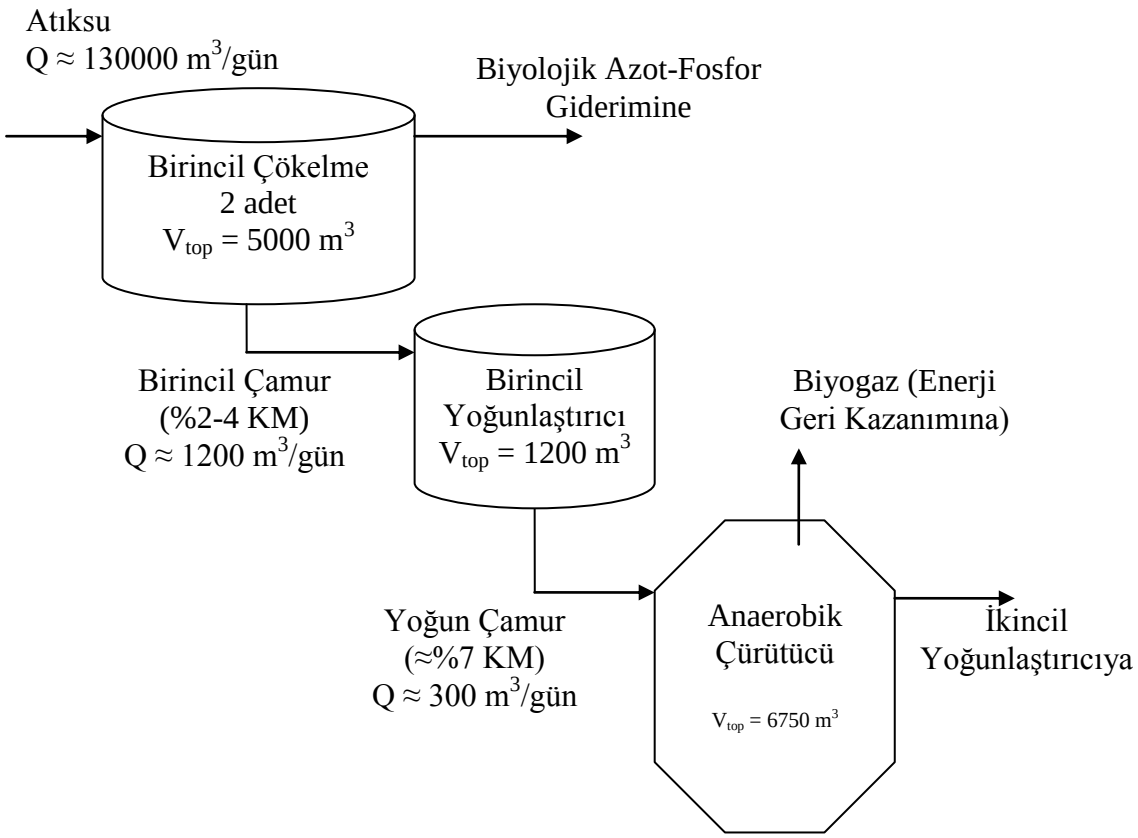
Ortalama debi = 130.000 m^3/gün (%10-20 endüstriyel atıksu)

Ortalama $KOİ_{giriş}$ = 724 mg/l

Ortalama $TKN_{giriş}$ = 55 mg/l

Ortalma $TP_{giriş}$ = 10,5 mg/l

Tesiste birincil çamur yoğunlaştırıldıktan sonra anaerobik olarak mezofilik şartlarda (35±2 ^{0}C) çürütülmekte ve biyogaz 2 adet jeneratörde (buhar + elektrik) yakılarak, tesisin toplam enerji ihtiyacının ~%30'u geri kazanılmaktadır **(Şekil 7.7)**. Çürütücüde ortalama çamur yaşı = 22,5 gündür.



Şekil 7.7: Kayseri atıksu arıtma tesisinin birincil çamurunun akım şeması

Anaerobik çürütücüde rutin olarak TKM_{gir}, $TKM_{çık}$, UKM_{gir}, $UKM_{çık}$, pH, alkalinite ve günlük enerji üretimi parametreleri izlenmektedir. ADM1 modelinin uygulanabilmesi için anaerobik reaktöre beslenen ve reaktörden çıkan KOİ konsantrasyonları bilinmelidir. Günlük olarak ölçülen uçucu katı madde verilerini KOİ cinsine dönüştürebilmek için Ocak ayı boyunca tesiste anaerobik reaktöre giren ve çıkan akımlarda KOİ parametresi rutin ölçülen parametrelere ilave olarak ölçülmüş ve giriş akımı için $KOİ_{gir}/UKM_{gir}$ = 1,58 çıkış akımı için $KOİ_{çık}/KM_{çık}$ = 1,85 olarak bulunmuştur. Ayrıca yine tesiste günlük üretilen enerji (elektrik) miktarı ölçülmekte fakat metan gazı debisi ölçülmemektedir. Günlük enerji üretimi verilerini metan üretimi debisine çevirebilmek için jeneratörlerin elektrik verimi %30 olarak kabul edilmiştir.

Tablo 7.13: Anaerobik çürütücünün bazı özellikleri ile incelenen dönem içerisinde ölçülen ve hesaplanan işletme parametreleri

Reaktörün Etkili Hacmi (m^3)	6.750
Q_{gir} (m^3/gün)	300
Org. Yük. (kgKOİ/m^3.gün)	3
İşletme Sıcaklığı (^{0}C)	35
TKM_{gir} (mg/l)	76.500
UKM_{gir} (mg/l)	43.650
UKM_{gir}/TKM_{gir}	0,57
$KOİ_{gir}$ (mg/l) *	69.150
$TKM_{çık}$ (mg/l)	37.750
$UKM_{çık}$ (mg/l)	17.700
$KOİ_{çık}$ (mg/l) *	32.500
E_{TKM} (%)	0,51
E_{UKM} (%)	0,59
$E_{KOİ}$ (%)	0,53
Q_{metan} (m^3/gün) **	4.370
Alkalinite (mg $CaCO_3$/l)	4.000
pH	7,2
Enerji Üretimi (kWh)	12.700

* Yapılan deneylere dayanılarak, $KOİ_{gir}/UKM_{gir}$ = 1,58 $KOİ_{çık}/UKM_{çık}$ = 1,85 kabul edildi.

** Jeneratörün elektrik verimi = %30 kabul edilmiştir.

7.4.1 Model Kalibrasyonu

ADM1 simulasyon sonuçlarının deneysel olarak ölçülen verilerle uyumunun sağlanabilmesi için modelde kullanılan parametrelerin kalibre edilmesi gerekmektedir. Kalibrasyon çalışması Ekim – Aralık 2005 döneminde tesiste günlük olarak ölçülen pH ve alkalinite verileri ile tesiste ölçülen verilerden yola çıkılarak hesaplanan $KOİ_{çıkış}$ ve metan üretimi verilerinin ortalamalarına göre yapılmıştır. Kalibrasyon çalışmasında kullanılan veriler Tablo 7.14'de verilmektedir.

Tablo 7.14: Kalibrasyon çalışmasında kullanılan ortalama giriş ve çıkış verileri

Q (m^3/gün)	300,3
$KOİ_{gir}$ (mg/l)	69150
$KOİ_{çık}$ (mg/l)	32500
pH	7,2
Alkalinite (mg$CaCO_3$/l)	4000
Q_{metan} (m^3/gün)	4576

Yapılan kalibrasyon çalışmasına göre, ADM1'in Bilimsel Teknik Raporunda **(Batstone ve diğ., 2002)** mezofilik çamur çürütümü için önerilen parametrelerin bazılarında değişiklikler yapılmıştır (Tablo 7.15).

Tablo 7.15: ADM1'in kalibre edilen parametreleri

Parametre	Kalibrasyon	Önerilen
$f_{li,Xc}$	0,24	0,25
$f_{SI,Xc}$	0,11	0,1
kd_{ec} ($gün^{-1}$)	0,03	0,02
k_{dis} ($gün^{-1}$)	0,06	0,05
$k_{hyd,ch}$ ($gün^{-1}$)	15	10
$K_{I,nh3,ac}$	0,00234	0,0018
$k_{m,ac}$	12	8
$k_{m,fa}$	15	6
$k_{m,su}$	40	30
$k_{m,h2}$	55	35
$K_{s,fa}$	0,25	0,4
$K_{s,ac}$	0,12	0,15
Y_{ac}	0,04	0,05
Y_{su}	0,08	0,1

Tablo 7.15'de görülen paremetrelerin dışındaki diğer parametrelerin değerleri ADM1'in mezofilik çamur çürütümü için önerilen değerler olarak alınmıştır. Tüm simulasyon çalışmaları Aquasim 2.1b bilgisayar programında yapılmıştır.

7.4.2 Model Doğrulama Çalışmaları

Kalibre edilen parametrelerinin uygunluğunun incelenmesi ve kalibre edilmiş ADM1 modelinin dinamik yüklemeler altındaki tepkilerinin tespit edilebilmesi için model doğrulama çalışmaları yürütülmüştür. Model doğrulama çalışmasında reaktöre gelen debi ve giriş KOİ konsantrasyonları dinamik olarak (zamana bağlı değişken) değiştirilerek modelin $KOİ_{çık}$, metan üretimi, pH ve alkalinite tahminleri ile gerçek veriler arasındaki uyum incelenmiştir. Model Doğrulama çalışması Ekim – Aralık 2005 verileri ile 2 şekilde yürütülmüştür.

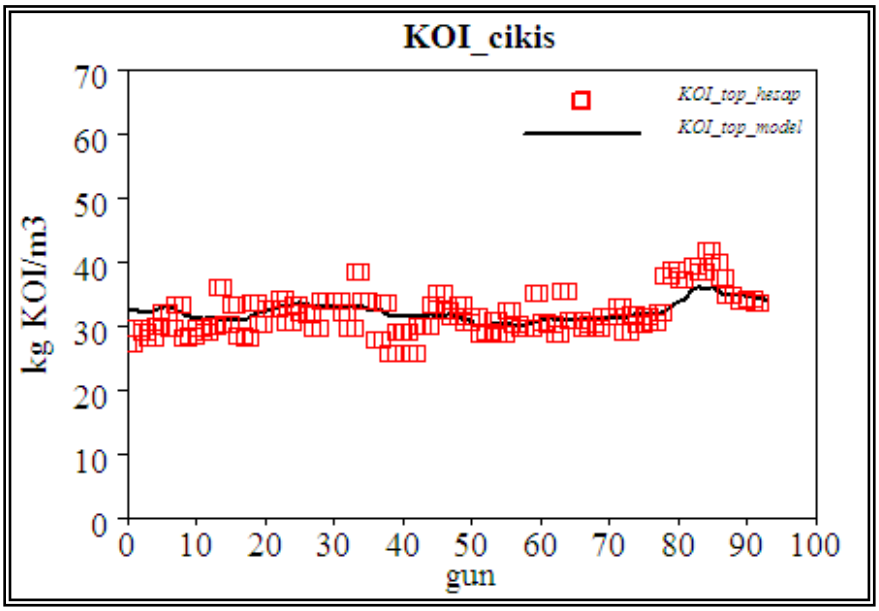
- Günlük dinamik yükleme (92 adet veri)
- 7'şer günlük ortalamaların dinamik yüklenmesi (13 adet veri, Tablo 7.)

Tablo 7.16: Yedişer günlük ortalama veriler

Gün	Q (m^3/gun)	$KOİ_{giriş}$ (kg KOİ/m^3)	Elektrik (kWsaat)	Q_{metan} (m^3/gün)
7	314	57,3	12440	4275
14	305	74,1	13373	4596
21	312	73,6	12447	4277
28	307	68,6	12868	4422
35	288	62,2	10664	3665
42	319	62,1	13552	4657
49	306	59,1	12404	4263
56	299	68,5	13704	4709
63	284	68,3	13846	4758
70	283	71,7	13683	4702
77	285	94,6	15012	5159
84	297	71,1	9908	3405
91	297	71,1	9908	3405

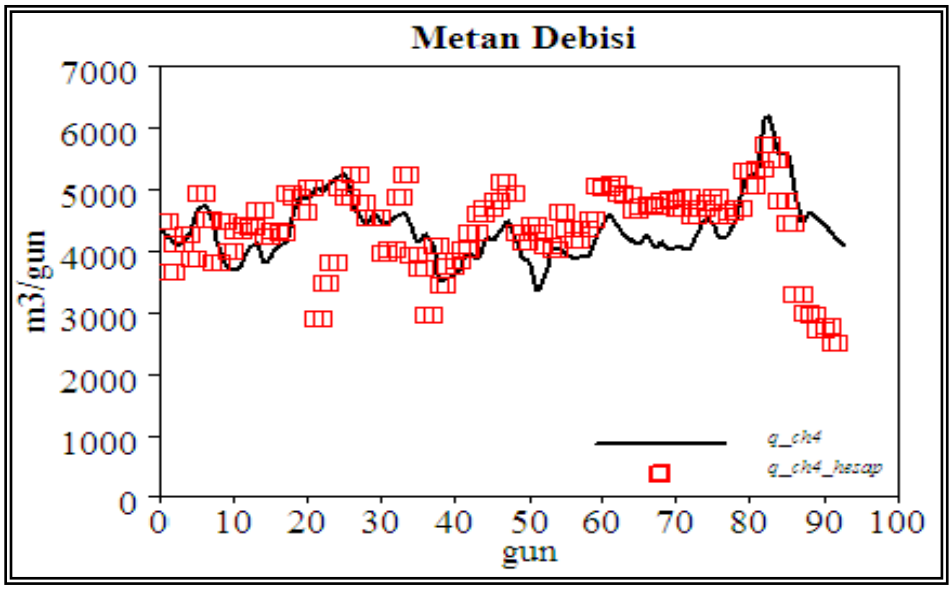
7.4.2.1 Günlük Dinamik Yükleme

Anaerobik reaktöre beslenen debi ve $KOİ_{gir}$ günlük olarak değiştirilerek kalibre edilen parametrelerin uygunluğu incelenmiştir.



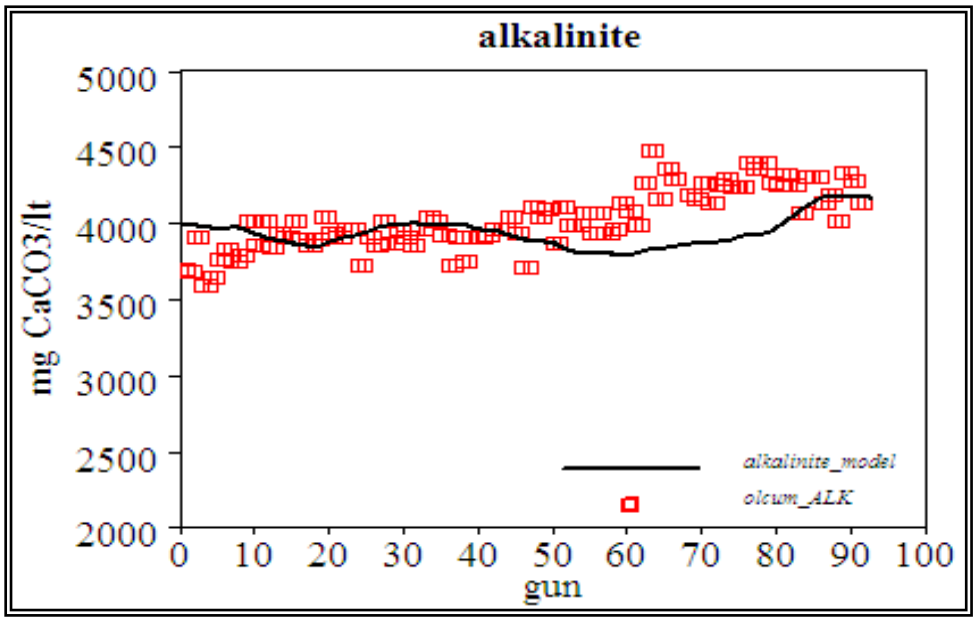
Şekil 7.8: $KOİ_{çıkış}$ parametresi için simülasyon sonuçları

Şekil 7.8'den görülebileceği gibi kalibre edilmiş ADM1 modelinin dinamik yüklemeler altında hesapladığı $KOİ_{çıkış}$ konsantrasyonları, hesaplanan $KOİ_{çıkış}$ verileri ile oldukça uyumlu sonuçlar vermektedir. Bu hem modelin $KOİ_{çıkış}$ parametresi için iyi kalibre edildiğinin bir göstergesi, hem de $KOİ_{çıkış}/UKM_{çıkış}$ oranın iyi hesaplandığının bir göstergesidir.



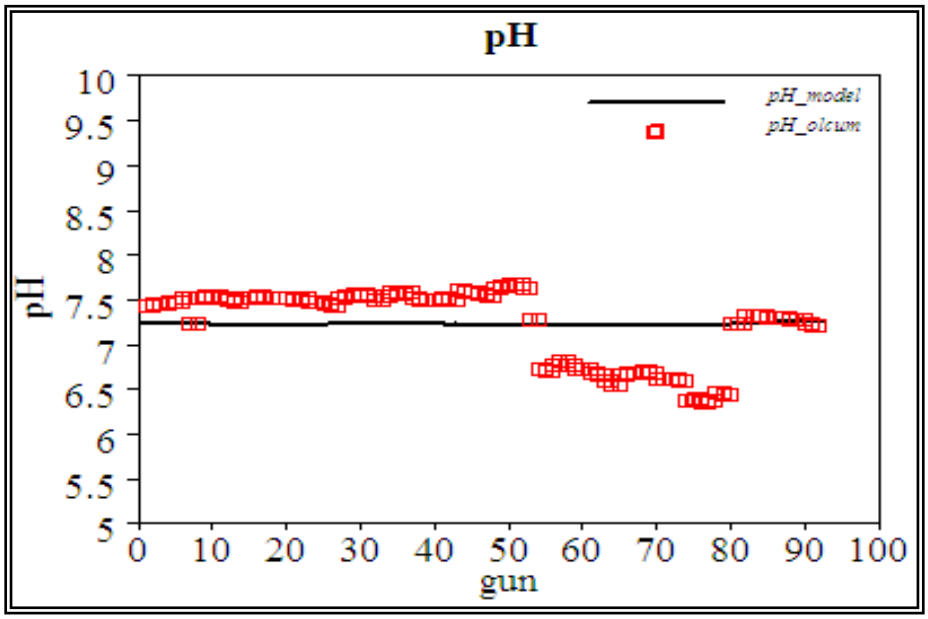
Şekil 7.9: Q_{metan} parametresi için simülasyon sonuçları

Q_{metan} parametresi için modelin hesapladığı sonuçlar, bu parametre için günlük elektrik üretimi verisi ve motorun kabul edilen elektrik verimi ile hesaplanan metan debisi verileriyle oldukça uyumlu sonuçlar vermektedir. Model günlük dinamik yükleme ile çalıştırıldığında, hesaplanan metan gazı verilerindeki azalma ve artış trendlerini iyi bir şekilde yansıtmaktadır. Ayrıca modelin dinamik değişimlere olan tepkisi oldukça hızlı ve uyumludur. Bazı verilerde görülen belirgin farkların sebebi jeneratörün elektrik verimindeki değişimler olabilir.



Şekil 7.10: Alkalinite parametresi için simülasyon sonuçları

Modelin alkalinite parametresi için hesaplamaları, tesiste ölçülen verilerle oldukça uyumlu sonuçlar vermektedir. Ancak simulasyonların 50. gününden itibaren model sonuçları ile gerçek veriler arasındaki uyum azalmaktadır. Ancak yinede gerçek alkalinite verilerdeki artış trendi model tahminlerinde de görülmektedir.



Şekil 7.11: Alkalinite parametresi için simülasyon sonuçları

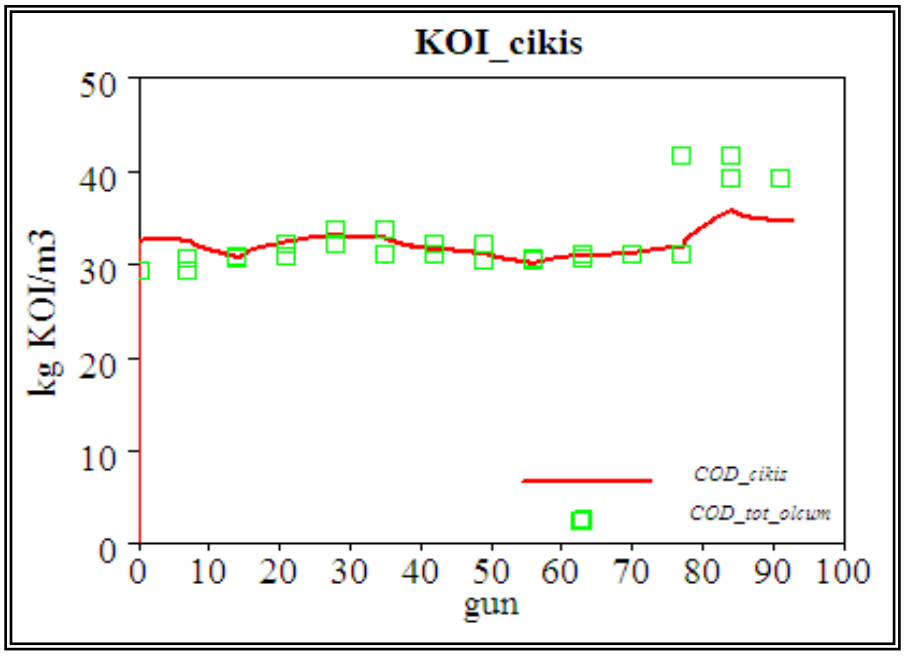
Şekil 7.11'den de görülebileceği üzere, pH parametresi için model simulasyon sonuçları ile gerçek veriler arasında oldukça sabit bir rölatif hata vardır. 50. ve 80. günler arasında tesiste ölçülen veriler pH probundaki kalibrasyon sorunu nedeniyle doğru ölçülememiştir. Dolayısıyla, bu dönemde ölçülen veriler dikkate alınmamalıdır.

7.4.2.2 Yedişer Günlük Ortalamaları Dinamik Yüklemesi

Ekim – Aralık 2005 döneminde tesiste ölçülen ve hesaplanan verilerin 7'şer günlük ortalamaları alınarak 13 adet dinamik veri oluşturulmuş ve bu veriler modele yüklenerek ikinci bir model doğrulama çalışması yürütülmüştür. Yapılan simulasyon sonuçları ve rölatif hatalar aşağıdaki tablo ve şekillerde verilmektedir. Rölatif hata;

Rölatif Hata (%) = $(X_{Gerçek} - X_{Model}) * 100 / X_{Gerçek}$

olarak hesaplanmıştır.

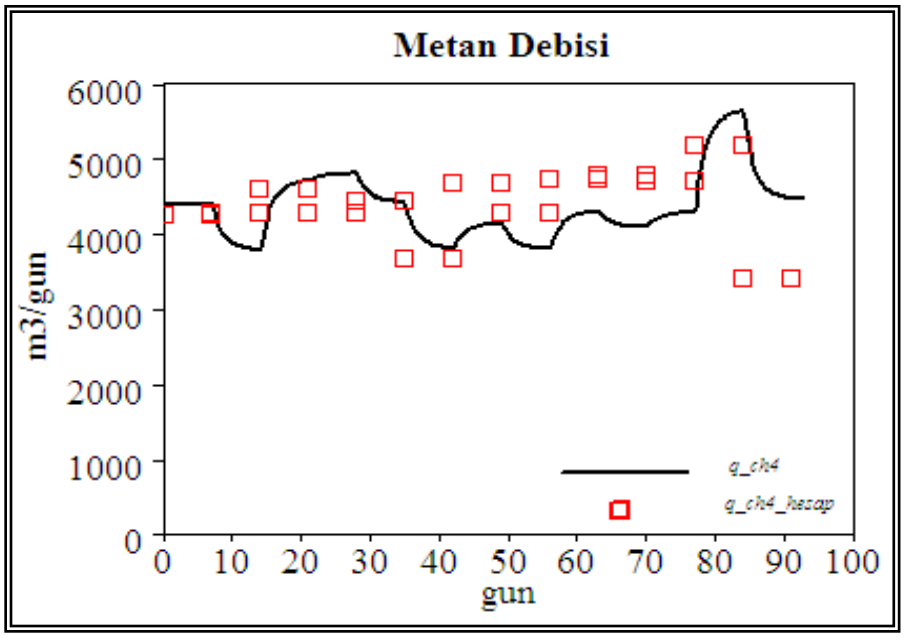


Şekil 7.12: $KOİ_{çıkış}$ parametresi için simülasyon sonuçları

Tablo 7.17: $KOİ_{çıkış}$ parametresi için gerçek veriler, model sonuçları ve rölatif hatalar

KOİ (kg/m^3)				
Gün	Model	Hesap	Rölatif	Mutlak Rölatif Hata
7	32,4	29,26	-%11	%11
14	30,6	30,52	-%0,2	%0,2
21	32,2	30,83	-%5	%5
28	33,0	31,94	-%3	%3
35	32,6	33,57	%3	%3
42	31,4	30,99	-%1,2	%1,2
49	31,0	32,04	%3	%3,4
56	29,9	30,2	%1	%1
63	30,8	30,47	-%1	%1
70	31,0	31,04	%0,2	%0,2
77	31,7	30,96	-%2	%2
84	35,7	41,44	%14	%14
91	34,5	39,13	%12	%12
ORT	32,0	32,5		%4

Yedişer günlük ortalamaların dinamik yükler halinde ADM1 üzerine yüklenmesiyle yürütülen ikinci model doğrulama çalışmasında, $KOİ_{çıkış}$ parametresi için oldukça uyumlu sonuçlar bulunmuştur. $KOİ_{çıkış}$ parametresi için maksimum mutlak rölatif hata %14 ve ortalama mutlak rölatif hata %4 olarak bulunmuştur (Sekil 7.12, Tablo 7.17)

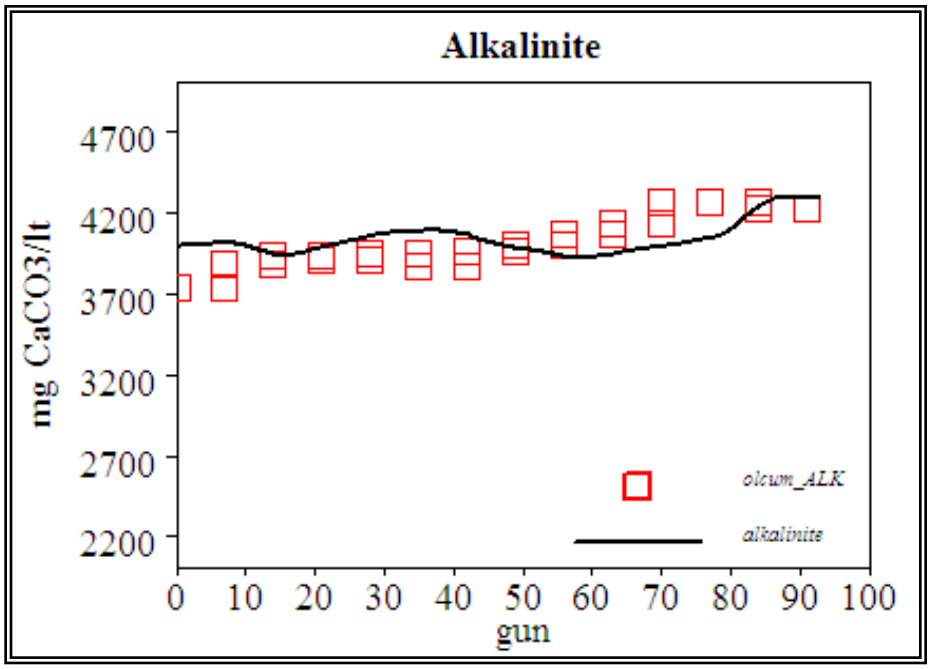


Şekil 7.13: Q_{metan} parametresi için simülasyon sonuçları

Tablo 7.18: Q_{metan} parametresi için gerçek veriler, model sonuçları ve rölatif hatalar

Metan (m^3/gün)				
Gün	Model	Hesap	Rölatif	Mutlak Rölatif Hata
7	4363	4241	-%3	%3
14	3769	4275	%12	%12
21	4692	4596	-%2	%2
28	4787	4277	-%12	%12
35	4407	4422	%0,3	%0,3
42	3792	3665	-%3	%3
49	4122	4657	%11	%11
56	3786	4263	%11	%11
63	4279	4709	%9	%9
70	4078	4758	%14	%14
77	4267	4702	%9	%9
84	5618	5159	-%9	%9
91	4458	3405	-%31	%31
ORT	4340	4394		%10

Q_{metan} parametresi için rölatif hatalar incelendiğinde özellikle simulasyonların son döneminde modelin rölatif hataları artmaktadır (Şekil 7.13, Tablo 7.18). İncelenen tesiste biyogaz debisi ve bileşimi ölçülmemekte fakat biyogazdan üretilen elektrik ölçülmektedir. Çürütücünün metan gazı üretimi, elektrik üreten jeneratörler için sabit bir elektrik verimi kabul edilerek hesaplanmıştır. Jeneratörün elektrik verimi, kapasitesine ve gaz bileşimine göre değişkenlik gösterebilmektedir. Bu noktadaki belirsizlik, modelin gaz tahminlerinde görülen hataların sebebi olabilir.

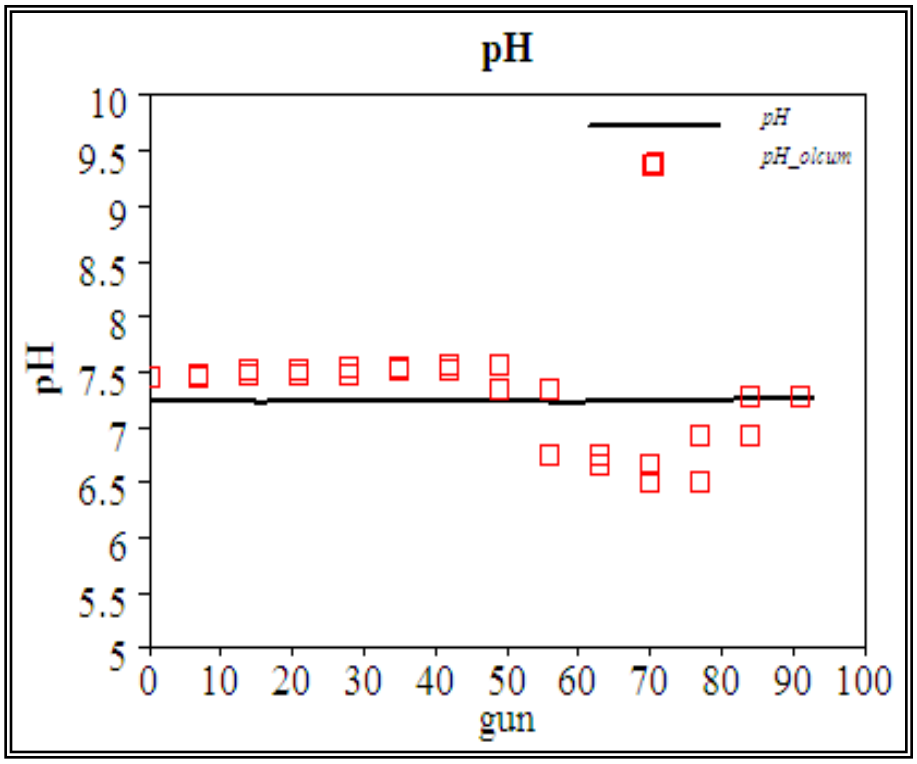


Şekil 7.14: Alkalinite parametresi için simülasyon sonuçları

Tablo 7.19: Alkalinite parametresi için gerçek veriler, model sonuçları ve rölatif hatalar

Alkalinite (mg $CaCO_3$/l)				
Gün	Model	Gerçek	Rölatif	Mutlak Rölatif Hata
7	4000	3719	-%8	%8
14	3931	3872	-%2	%2
21	3976	3923	-%1	%1
28	4042	3891	-%4	%4
35	4069	3932	-%3	%3
42	4052	3853	-%5	%5
49	3968	3954	-%0,4	%0,4
56	3915	3993	%2	%2
63	3930	4049	%3	%3
70	3979	4116	%3	%3
77	4032	4248	%5	%5
84	4229	4259	%1	%1
91	4278	4209	-%2	%2
ORT	4031	4002		%3

Alkalinite parametresi için simülasyon sonuçları incelendiğinde maksimum mutlak rölatif hatanın %8, ortalama mutlak rölatif hatanın ise %3 olduğu görülmektedir (Tablo 7.19).



Şekil 7.15: pH parametresi için simülasyon sonuçları

Tablo 7.20: pH parametresi için gerçek veriler, model sonuçları ve rölatif hatalar

pH				
Gün	Model	Gerçek	Rölatif	Mutlak Rölatif Hata
7	7,21	7,44	%3	%3
14	7,21	7,46	%3	%3
21	7,22	7,5	%4	%4
28	7,22	7,46	%3	%3
35	7,22	7,53	%4	%4
42	7,21	7,5	%4	%4
49	7,21	7,55	%5	%5
56	7,21	7,32	%2	%2
63	7,21	6,72	-%7	%7
70	7,22	6,63	-%9	%9
77	7,24	6,49	-%12	%12
84	7,24	6,9	-%5	%5
91	7,24	7,26	%0,3	%0,3
ORT	7,22	7,21		%5

Yapılan model doğulama çalışması sonucunda model sonuçlarının tesiste ölçülen ve hesaplanan verilerle oldukça uygun olduğu görülmüştür. Kalibre edilen ADM1 modeli Kayseri Atıksu Arıtma Tesisi anaerobik çürütücüsünün dinamik davranışını oldukça iyi bir şekilde temsil edebilmektedir. Model sonuçlarının gerçek verilerle

uyumunun artması için giriş atığının KOİ bazında bileşiminin deneysel olarak belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca tesiste mutlaka gaz debisi ve bileşimi ölçümlerinin yapılması gerekmektedir.

7.5 Birincil Çamur ve EOKA'nın Birlikte Anaerobik Arıtımının Modellenmesi

Bu amaçla, Kayseri Atıksu Arıtma Tesisinin anaerobik reaktörünün ortalama işletme verileri ile kalibre edilmiş ADM1 modelinin üzerine KA-EOKA yüklenerek çeşitli senaryolar denenmiştir. Bu sayede mevcut anaerobik çürütücüde birincil çamur ve KA-EOKA birlikte arıtılmasının etkileri araştırılmıştır. Evsel organik katı atık bileşimi literetürden alınmıştır (Angelidaki ve diğ, 2005). Bu amaçla 2 adet senaryo denenmiştir.

- Senaryo A (%50 yük artımı): Mevcut anerobik çürütücüye beslenen KOİ yükünün KA-EOKA eklenerek %50 arttırılması
- Senaryo B (%100 yük artımı): Mevcut anerobik çürütücüye beslenen KOİ yükünün KA-EOKA eklenerek %100 arttırılması

Mevcut veri bulunamadığından modelin birlikte arıtıma göre kalibrasyonu yapılamamıştır. Bu sebeple, denenen senaryoların sonuçları sadece mertebe olarak değerlendirilmelidir. Elbetteki bu sonuçlar beslenen atığın bileşimine göre ve modelin kalibrasyonuna göre değişiklik gösterecektir. Bu sebeple bu tür çalışmaların deneysel verilerle desteklenmesi gerekmektedir.

7.5.1 Senaryo A

Mevcut reaktörün KOİ yükünü %50 arttıracak şekilde kaynağında ayrılmış evsel organik katık beslenmesi çürütücünün biyogaz verimini %62 arttırmaktadır. Ayrıca reaktöre beslenen atık içierisindeki inert KOİ oranı düştüğünden reaktörün KOİ giderme verimi %53'den %58'e çıkmaktadır. Anaerobik reaktöre evsel organik katı atık beslenirken dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan birisi birleşik atığın katı madde içeriğinin ıslak arıtım için gerekli %10 TKM değerinden düşük olmasını sağlamaktadır. Bu seneryoda reaktöre evsel organik katı atık beslenmesi, katı madde içieriğini %7,5'dan %9'a çıkarmaktadır (Tablo 7.21).

Tablo 7.21: %50 yük artımı senaryosu için model sonuçları

Parametre	Birincil Çamur	KA-EOKA	Birleşik Atık
Q (m^3/gün)	300,3	16,6	316,9
Org. Yük. (kgKOİ/m^3gün)	3	-	4,5
TKM (kg/gün)	23000	4808	27808
UKM (kg/gün)	13000	3910	16310
UKM/TKM	0,57	0,81	0,59
$KOİ_{top}$ (kg/gün)	20760	9615	30375
Katı Atık Yükü (kg/gün)	-	16025	-
Katı Madde İçeriği (%)	7,5	30	9
Protein (kg KOİ/gün)	4152 (%20)	802,85	4955 (%16,6)
Karbonhidrat (kg KOİ/gün)	4152 (%20)	972	5124 (%17,2)
Lipid (kg KOİ/gün)	4983 (%24)	5529	10512 (%35,2)
Çöz. İnert (kg KOİ/gün)	2284 (%11)	898	3182 (%10,6)
Part. İnert (kg KOİ/gün)	5190 (%25)	897	6087 (%20,4)
Asetik Asit (kg KOİ/gün)	-	379,5	380
Prop. Asit (kg KOİ/gün)	-	87,34	87
Bütirik Asit (kg KOİ/gün)	-	24,52	25
Valerik Asit (kg KOİ/gün)	-	22,92	23
Q_{metan} (m^3/gün)	4300		7000
Elektrik Potansiyeli (kWh)*	12700		20370
Metan Debisi Artışı (%)	62		
$KOİ_{çıkış}$ (kg KOİ/gün)	9760		12670
$E_{KOİ}$ (%)	53		58
$pH_{reaktör}$	7,2		7,3
Alkalinite (mg $CaCO_3$/l)	4000		5270

* Moturun elektrik üretme verimi %30 ve 1 m^3 CH_4 = 9,7 kWh kabul edilmiştir.

7.5.2 Senaryo B

B senaryosunda sonuçları Tablo 7.22'de özetlenmektedir. Bu senaryoya göre tesisisn biyogaz potansiyeli %125 artmaktadır. Buda elektrik geri kazanımını 12700 kWsaat'ten 28200 kWsaat'e yükseltmektedir. Tesisin KOİ yükü %100 artmasına rağmen reaktör kararlılığını kaybetmemektedir.

Tablo 7.22: %100 yük artımı senaryosu için model sonuçları

Parametre	Birincil Çamur	KA-EOKA	Birleşik Atık
Q (m^3/gün)	300,3	34,4	334,7
Org. Yük. (kg KOİ/m^3gün)	3	-	6
TKM (kg/gün)	23000	9870	32870
UKM (kg/gün)	13000	8027	21027
UKM/TKM	0,57	0,81	0,64
$KOİt_{op}$ (kg/gün)	20760	19740	40500
Katı Atık Yükü (kg/gün)	-	32900	-
Katı Madde İçeriği (%)	7,5	30	9,6
Protein (kg KOİ/gün)	4152 (%20)	1648,3	5800 (%14,7)
Karbonhidrat (kg KOİ/gün)	4152 (%20)	1996	6148 (%15,58)
Lipid (kg KOİ/gün)	4983 (%24)	11362	16345 (%41,44)
Çöz. İnert (kg KOİ/gün)	2284 (%11)	1843	3182 (%10,46)
Part. İnert (kg KOİ/gün)	5190 (%25)	1843	6087 (%17,82)
Asetik Asit (kg KOİ/gün)	-	779	779
Prop. Asit (kg KOİ/gün)	-	179,3	179,3
Bütirik Asit (kg KOİ/gün)	-	50,34	50,34
Valerik Asit (kg KOİ/gün)	-	47	47
Q_{metan} (m^3/gün)	4300		9700
Elektrik Potansiyeli (kWh)	12700		28200
Metan Debisi Artışı (%)	125		
$KOİ_{çıkış}$ (kg KOİ/gün)*	9760		16000
$E_{KOİ}$ (%)	53		61
$pH_{reaktör}$	7,2		7,3
Alkalinite (mg $CaCO_3$/l)	4000		5400

* Moturun elektrik üretme verimi %30 ve 1 m^3 CH_4 = 9,7 kWh kabul edilmiştir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, evsel organik katı atığın (EOKA) atıksu arıtma tesislerinin çamurlarıyla birlikte anaerobik arıtımı için, tesis bazlı modelleme yaklaşımı kapsamında, Aktif Çamur Modeli #1 (ASM1) ve Anaerobik Bozunma Modeli #1 (ADM1) arayüz ile birleştirilerek simulasyon çalışmaları yürütülmüştür. Bu kapsamda, ADM1 modeli kaynağında ayrılmış (KA-EOKA) ve mekanik olarak ayrılmış evsel organik katı atıkların (MA-EOKA) termofilik anaerobik arıtımına uygulanmış ve literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

MA-EOKA ve KA-EOKA'nın anaerobik arıtımına ADM1'in uygulanması sonucu elde edilen simulasyon sonuçları ile literatür değerleri arasındaki uyumun sağlanabilmesi için, her iki atık türünün KOİ bileşenlerinin tam olarak belirlenmesi gerekmektedir. Yine de, atığın ADM1'e uygun KOİ karakterizasyonunun belirlenmesi için uygulanan hesaplama yönteminin mertebe bazında uyumlu sonuçlar verdiği kabul edilebilir.

Model sonuçları ile gerçek veriler arasındaki uyumun artması için evsel organik katı atık türlerinin, ADM1 ile uyumlu KOİ karakterizasyonu mutlaka deneysel çalışmalarla belirlenmelidir. Simulasyonlar sonucunda, ADM1 modelinin termofilik çamur çürütümü için önerilen parametre setinin katı atıkların anaerobik arıtımının modellenmesinde en azından bir başlangıç noktası olarak kullanılabileceği görülmüştür. Daha uyumlu sonuçlar elde edilebilmesi için parametrelerin deneysel çalışmalarla kalibre edilmesi ve dinamik yüklemelerle doğrulanması gerekmektedir. ADM1 modeli yapısal olarak katı atıkların anaerobik modellenmesi çalışmalarına uygundur fakat bu tür atıklara özgü parametre setlerinin deneysel çalışmalarla belirlenmesi gereklidir.

Kaynağında ayrılmış evsel organik katı artıkların ADM1 ile modellenmesi sırasında asetat kullanan metanojenler üzerindeki amonyak inhibisyonu değerinin yüksek olduğu görülmüştür. ADM1'de mikroorganizmaların toksik bileşiklere olan zaman içerisindeki aklimasyonu dikkate alınmamaktadır. Asetat kullanan metanojenlerin yüksek amonyak konsantrasyonlarna aklimasyonu mutlaka deneysel çalışmalarla

belirlenmeli ve ADM1 modelindeki amonyak inhibisyonu fonksiyonu zamana bağlı değişkenlerle ifade edilerek bu eksiklik giderilmelidir.

Çalışma esnasında, ASM1 ve ADM1'in birleştirilmesinde kullanılan arayüzde bazı belirsizlikler saptanmıştır. Kullanılan arayüz aerobik reaktörden anaerobik reaktöre gönderilen çamur akımında bulunabilecek oksijen ve nitratı gidermek için gerekli KOİ'yi, ASM1'den ADM1'e aktarılan toplam KOİ'den çıkartmaktadır. Bu sebeple ASM1-ADM1 arayüzü, anaerobik reaktöre aktarılan elektron alıcıları gidermek için gerekli biyokimyasal reaksiyonları ve geçen süreyi hesaba katmamaktadır. Gerçekte bu KOİ anaerobik reaktörde belirli bir süre içerisinde giderilmektedir. Bu durum, simülasyonların başlangıç anında kısa süreli bir uyumsuzluğa neden olabilir.

Arayüzde, aerobik şartlarda inert olan KOİ'nin bir kısmının anaerobik şartlarda biyolojik olarak ayrışabilir olduğu kabul edilmektedir. Bu durum arayüzde ASM1'den gelen partiküler inert KOİ'nin, ADM1 modelindeki partiküler inert KOİ (XI) durum değişkenine aktarılırken f_{XI} ($f_{XI} \leq 1$) parametresiyle çarpılmasıyla ($[X_{I,ASM1} + X_{P,ASM1}] * f_{XI}$) ifade edilmektedir. Bu noktada arayüzde kullanılan f_{XI} parametresinin önemi ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, aerobik şartlar altında inert olan KOİ'nin anaerobik şartlar altında biyolojik olarak ayrışabilen kısmı mutlaka deneysel çalışmalarla belirlenmeli ve f_{XI} parametresi kalibre edilmelidir. Bu parametre ASM1'den ADM1'e aktarılan biyolojik olarak ayrışabilen partiküler KOİ üzerinde büyük öneme sahiptir.

Arayüzün en önemli zaaflarından biri de, arayüzün son adımında kalan organik azotun, azot kütle dengesinin korunması için ADM1'deki inorganik azot (S_{IN}) durum değişkenine aktarılmasıdır. Arayüzün son adımında ASM1 reaktöründen gelen organik azot miktarının tüketilememesinin en önemli nedeni, ASM1 ve ADM1 modellerindeki KOİ durum değişkenlerinin farklı azot içeriklerine sahip olmalarıdır. Arayüzün son adımında kalan organik azotun ADM1'deki inorganik azot (S_{IN}) durum değişkenine eklenmesi, anaerobik çürütücüye beslenen amonyak konsantrasyonunu normalden hızlı bir şekilde yükselmesine neden olmaktadır. Bu durum yüksek pH değerlerinde asetat kullanan metanojenleri hızlı bir şekilde inhibe etmektedir. Normal bir durumda organik azotun, protein ve amino asitlerin daha yavaş bir reaksiyonla parçalanmasıyla ortama inorganik azot olarak salınması gerekmektedir. ASM1-ADM1 arayüzünde organik azotun kalan kısmının anaerobik

reaktöre inorganik azot (S_{IN}) olarak gönderilmesi ADM1 modelinin amonyak azotu tahminlerinde hataya yol açabilir.

ASM1 ve ADM1 modelinin bir arayüz yardımı ile birleştirilmesi çalışmalarında özellikle arayüzden çıkan durum değişkenlerinin gerçek tesisteki çamuru ne ölçüde temsil edici olduğu tespit edilmelidir. Gerçek bir arıtma tesisinde anaerobik reaktörün başarılı bir şekilde modellenebilmesi için aerobik reaktörden çıkan çamur ile ASM1-ADM1 arayüzünden çıkan çamur mutlaka benzer karakterde olmalıdır. ASM1 ve ADM1 modellerinin bir arayüz yardımı ile birleştirildiği çalışmalarda modeller kademe kademe kalibre edilmelidir. Bu amaçla yapılan kalibrasyon çalşmalarında; ASM1, Arayüz, ADM1, sırası izlenmelidir.

KA-EOKA ve atık aktif çamurun birlikte arıtımı ile ilgili yürütülen modelleme çalışmalarında birlikte arıtımın tesisin biyogaz potansiyelini oldukça arttırdığı saptanmıştır. Model sonuçlarının karşılaştırılabileceği deneysel veri temin edilemediğinden kalibrasyon ve doğrulama çalışmaları gerçekleştirilememiştir. Bu yüzden sonuçlar ancak mertebe bazında değerlendirilmelidir.

Bu çalışma kapsamında Kayseri Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresine (KASKİ) ait Atıksu Arıtma Tesisinin anaerobik çamur çürütücüsünün Ekim-Aralık 2005 dönemindeki performansı ADM1 ile modellenmiştir. ADM1 simulasyon sonuçlarının deneysel olarak ölçülen verilerle uyumunun sağlanabilmesi için modelde kullanılan parametreler kalibre edilmiştir. Kalibre edilen parametrelerin uygunluğunun incelenmesi ve kalibre edilmiş ADM1 modelinin dinamik yüklemeler altındaki tepkilerinin tespit edilebilmesi için model doğrulama çalışmaları yürütülmüştür. Model doğrulama çalışmasında reaktöre gelen debi ve giriş KOİ konsantrasyonları dinamik olarak (zamana bağlı değişken) değiştirilerek modelin $KOİ_{çık}$, metan üretimi, pH ve alkalinite tahminleri ile gerçek veriler arasındaki uyum incelenmiştir. ADM1 modelinin dinamik yüklemeler altında reaktörün incelenen parametreleri ile ilgili hesaplamaları tesiste ölçülen ve hesaplanan verilerle oldukça uyumlu bulunmuştur. Birçok parametre için model sonuçları ve gerçek veriler arasındaki mutlak rölatif hata %10'un altında kalmaktadır.

Çalışma kapsamında, Kayseri Atıksu Arıtma Tesisinin anaerobik reaktörünün ortalama işletme verileri ile kalibre edilmiş ADM1 modelinin üzerine KA-EOKA yüklenerek çeşitli senaryolar denenmiştir. Bu sayede mevcut anaerobik çürütücüde

birincil çamur ve KA-EOKA birlikte arıtılmasının etkileri araştırılmıştır. Denenen senaryolarla ilgili deneysel veri bulunmadığından model kalibrasyonu ve doğrulaması yapılamamıştır. Yapılan simulasyon çalışmalarında KA-EOKA ile birincil çamurun mevcut reaktörde birlikte arıtımının tesisin biyogaz potansiyelini oldukça arttırdığı görülmüştür. Ayrıca, yüksek KOİ yüklemelerinde bile reaktör kararlılığı bozulmamaktadır. Bu sonuçlar kalibre edilmemiş ve doğrulanmamış bir modelin sonuçları olduğundan yalnızca mertebe bazında değerlendirilmelidir.

Katı atık ve atık çamurun, birlikte arıtımın modellenmesi çalışmaları mutlaka deneysel çalışmalarla desteklenmelidir. Mevcut ya da yeni kurulacak modellerin katı atık arıtımına ve birlikte arıtıma özgü parametre setleri oluşturulmalıdır. Düşük KOİ yüküyle çalıştırılan anaerobik çürütücülerde birlikte arıtım metoduyla hem tesisisin biyogaz potansiyeli arttırılabilir, hem de katı atık gibi önemli bir atık hacmi büyük yatırımlara gerek kalmadan mevcut tesislerde bertaraf edilebilir. Bu kapsamda birlikte arıtımın modellenmesi çalışmaları birlikte arıtım yaklaşımının fizibilitesinin ortaya konması bakımından büyük önem teşkil etmektedir.

KAYNAKLAR

Ahring, B.K. and Johansen, K., 1992. Anaerobic Digestion Of Source-Sorted Household Waste Together with Manure and Organic Industrial Waste, *Proc. Int. Symp. on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Venice, 14-17 April, 203-208.

Anderson, G.K. and Saw, C.B., 1992. Leach-Bed Two-Phase Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste, *Proc. Int. Symp. on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Venice, 14-17 April, 171-179.

Angelidaki, I., 1992. Anaerobic Thermophilic Process : The Effect of Lipids and Ammonia, *Ph.D. thesis*, Technical Univ. of Denmark, Lyngby, DK.

Angelidaki, I. ve Ahring, B.K., 1997. Codigestion Of Olive Mill Wastewaters with Manure, Household Waste or Sewage Sludge, *Biodegradation*, **8** (4), 221-226.

Aoki, N. and Kawase, M., 1991. Deandlpment of High Performance Thermophilic Two-Phase Digestion Process, *Water Science and Technology*, **23** (7-9), 1147-1150.

Baeten, D. and Verstraete, W., 1993. In-Reactor Anaerobic Digestion of MSW-Organics, *Science and engineering of composting: design, environmental, microbiological and utilization aspects*, 111-129.

Barker, H. A., 1981. Aminoacid Degradation by Anaerobic Bacteria, *Ann. Rev. Biochem.*, **50,** 23-40.

Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H. and Vavilin, V. A. (IWA Task Group for Mathematical Modeling of Anaerobic Digestion Processes), 2002. Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1), *IWA Scientific and Technical Report No.13*, IWA Publishing**,** London.

Bluemstaat F. ve Keller, J., 2005. Modeling of a Two-Stage Anaerobic Digestion Using the IWA Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1*), Water Research*, **39** (1), 171 – 183.

Boon, F., 1994. Influence of pH, High Volatile Fatty Acid Concentrations and Partial Hydrogen Pressure on Hydrolysis, *MSc Thesis*, Wageningen, The Netherlands.

Brierre, F.G., Beron, P. and Hausler, R., 1994. Influence of Suspended Solids in Ozonation Process, *IOA Regional Conferance*, Zurich (Suisse), S7.43-S7.52.

Brinkman. J., 1999. Anaerobic Digestion of Mixed Slurries from Kitchens Slaughterhouses and Meat Processing Industries, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, 190-195.

Capela, I.F., Azeiteiro, C., Arroja, L. and Duarte, A.C., 1999. Effects of Pre-Treatment (Composting) on the Anaerobic Digestion of Primary Sludges from Bleached Kraft Pulp Mill, *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, 113-120

Cecchi, F., Traandrso, P.G. and Cescon, P., 1986. Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste. Digester Performance, *The Science of Total Environment*, **56**, 183-197.

Cecchi, F., Pavan, P., Mata-Alvarez, J. and Vallini, G., 1989a. Anaerobic Mesophilic Digestion Co-composting Research in Italy, Bio-Cycle, **30**(7), 68-71.

Cecchi, F., Traandrso, P.G., Perin, G. and Vallini, G., 1989b. Comparision of Codigestion Performance of Two Differently Collected Organic Fractions of Municipal Solid Waste with Sewage Sludges, *Env. Tech. Lett.*, **9**, 391-400

Cecchi, F., Mata-Alvarez, J., Marcomini, A. and Pavan, P., 1991. First Order and Step Diffusional Kinetic Models in Simulating the Mesophilic Anaerobic Digestion of Complex Substrate, *Bioresource Technology*, **36**, 261-269.

Cecchi, F., Pavan, P., Musacco, A., Mata-Alvarez, J., Vallini, G., 1993. Digesting the Organic Fraction of Municipal Solid Waste: Moving From Mesophilic to Thermophilic Conditions, *Waste Management and Research*, **11**, 403-414.

Cecchi, F., Pavan, P. and Mata-Alvarez, J., 1997. Kinetic Study of the Thermophilic Anaerobic Digestion of the Fresh and Pre-composted Mechanically Selected Organic Fraction of MSW, *Journal of Enviromental Sciences and Health*, **A32**(1), 195-213.

Chen, T.H., (1999). Anaerobic Treatment of Poultry Mortalities, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, **2**, 69-72.

Chiu, Y.C., Chang, C.N., Lin., J.G. and Huang, S.J., 1997. Alkaline and Ultrasonic Pretreatment of Sludge Before Anaerobic Digestion, *Water Science and Technology*, **36** (11), 155-162

Cheubarn, T. and Pagilla, K.R., 1999. Temperature and SRT Effects on Aerobic Thermophilic Sludge Treatment, *Journal of Environmental Engineering, July*, 629-629.

Clanet, M., Durand, H. and Tiraby, G., 1988. Enzymatic Saccharification of Municipal Wastes, *Biotechnology and Bioengineering*, **32**, 930-932.

CITEC, 2000. Le Linee Guida Per la Progettazionei, La Realizzazione e la Gestione Degli Impianti a Tecnologia Complessa per lo Smaltimento dei Rifiuti Urbani. A Cura di A. Magagni. Ed. Hyper.

Cochaux, A., Robert, A., Marotte, F., Pla, F. and D'Aandni, A., 1996. Alkaline Hydrolysis of Cellulose, *Revue ATIP*, **50,** 148-156.

Copp, J.B., Jeppson, U., Rosen, C., 2003. Towards an ASM1-ADM1 state variable interface for plant-wide wastewater treatment modelling, *76th Annual WEF Conference and Exposition*, Los Angeles, 11-15 October.

Cozzolino, C., Bassetti, A. ve Rondelli, P., 1992. Industrial Application of Semi-Dry Anaerobic Digestion Process of Organic Solid Waste, *Proc. Int. Symp. on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Venice, 14-17 May, 551-555

Danish Energy Agency, 1995. Progres Report on the Economy of Centralized Biogas Plants. The Biomas Section of Danish Energy Agency.

Datta, R., 1981. Acidogenic Fermentation of Corn Straw, *Biotechnology and Bioengineering*, **23**, 61-77.

Dahanyos, M., Zabranska, J. and Jenicek, P., 1997. Enhancement of Sludge Anaerobic Digestion by Using a Special Thickening Centrifuge, *Water Science and Technology*, **36** (11), 145-153

De Baere, L. and Andstraete, W., 1984. High Rate Anaerobic Composting with Biogas Recoandry, *Biocycle*, **25**, 30.

De Baere, L. ve Boelens, J., 1999. The Treatment of Grey and Mixed Solid Waste by Means of Anaerobic Digestion: Future Developments, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, **2**, 302-305.

De Baere, L., 2000. Anaerobic Digestion of Solid Waste: State-Of-The-Art, *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 283–290.

De Baere, L., 2005. Will Anaerobic Digestion of Solid Waste Surviand in the Future, *4th International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Copenhagen, 31 August – 2 September, 72-81.

Del Borghi, A., Conandrti, A., Palazzi, E. and Del Borghi, M., 1999. Hydrolysis and Thermophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge and Organic Fraction of Municipal Solid Waste, *Bioprocess Engineering*, **20**, 553-560.

Demirekler, E. and Anderson, G.K., 1998. Effect of Sewage Sludge Addition on the Start-Up of the Anaerobic Digestion of the OFMSW, *Environmental Technology*, **19** (8), 837-843.

Diaz, L.F., Savage, G.M.; Trezek G.J. and Golueke, C.G., 1981. Biogasification of the Municipal Solid Wastes, *Transactions of the ASME Journal of Energy Resources Technology*, **103** (2), 180-185.

Dote, Y., Yokoyamasy, S.Y., Minowa, T., Masuta, T., Sato, K., Itoh, S. and Suzuki, A., 1993. Thermochemical Liquidization of Dewatered Sewage Sludge, Biomass and Bioenergy, **4** (4), 243-248.

Eastman, J. A., Ferguson, J. F., 1981. Solubilization of Particulate Organic Carbon During the Acid Phase of Anaerobic Digestion, *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, **53,** 352.

Edelmann, W., Joss, A. ve Engeli, H., 1999. Two-Step Anaerobic Digestion of Organic Solid Wastes. *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, **2**, 150-153.

Ersahin, M. E., 2005. Mısır İşlemesi Atıksularının Anaerobik Arıtımına ADM1 modelinin uygulanması, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

Farneti, A., Cozzolino, C., Bolzonella, D., Innocenti, L. and Cecchi, C., 1999. Semi-Dry Anaerobic Digestion of OFMSW: The New Full-Scale Plant of Androna (Italy). *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, June 15-17, **2**, 330-333

Fruteau de Laclos, H., Desbois, S. ve Saint-Joly, C., 1997. Anaerobic Digestion of Municipal Solid Organic Waste : Valorga Full-Scale Plant in Tilburg, Holland. *Proc. 8th Int. Conf. on Anaerobic Dig.*, Sendai, 25-29 May, **2**, 232-238.

Garcia, J.L. and Schalk, P., 1999. Biopercolat-procedure, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, Haziran 15-17, **2**, 298-301.

Gilbert, E., 1983. Investigations on the Chances of Biological Degradability of Single Substances Induced by Ozonation, *Ozone: Science and Engineering*, **5**, 137-149.

Ghosh, S., Henry, M.P., Sajjad, A., Mensinger, M.C. ve Arora, J.L., 1999. Pilot-Scale Gasification of MSW by High-Rate and Two-Phase Anaerobic Digestion, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, **1**, 83-90.

Gujer, W. and Zehnder, A. J. B., 1983. Conversion Processes in Anaerobic Digestion, *Wat. Sci. Tech.*, **15,** 127-167.

Hamzawi, N., Kennedy, K.J. and McLean, D.D., 1998. Technical Feasibility of Anaerobic Co-Digestion of Sewage Sludge and Municipal Solid Waste, *Enviromental Technology*, **19** (10), 993-1003.

Hartmann, H., Angelidaki, I. and Ahring, K., 1999. Increase of Anaerobic Degradation of Particulate Organic Matter in Full-Scale Biogas Plants by Mechanical Maceration. *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, 129-136.

Haug, R.T., Stuckey, D.C., Gosset, J.M. and McCarty, P.L., 1978. Effect of Thermal Pretreatment on Digestibility and Dewaterability of Organic Sludges, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 73-85.

Haug, R.T., Le Brun, T.J. and Tortorici, D., 1983. Effect of Thermal Pretreatment of Sludges: A Field Demonstration *Journal of the Water Pollution Control Federation*, **55** (1), 23-34.

Henze, M., Grady, C.P.L., Gujer, W., Marais, G.R., Matsuo, T., 1987. Activated Sludge Model No.1, *Scientific and Technical Report No.1*, IAWPRC, London.

Hills, D.J., and Nakano, K., 1984. Effects of Particle Size on Anaerobic Digestion of Tomato Solid Wastes, *Agricultural Wastes*, **10**, 285-295.

Jeppson, U., 1996. Modelling Aspects of Wastewater Treatment Processes, Lund University.

Jogeklar, H.S., Samant, S.D. and Joshi, J.B., 1991. Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenols and Substituted Phenols, *Water Research*, **25** (2), 135-145.

Kayhanian, M. ve Tchobanoglus, G., 1992. Computation of C:N Ratios for Various Organic Fractions, *Biocycle* **33** (5), 58-60.

Kayhanian, M. ve Hardy, S., 1992. The Impact of 4 Design Parametres on the Performance of a High-Solids Anaerobic Digestion Process of Municipal Solid Waste for Fuel Gas Production, *Enviromental Technology*, **15** (6), 557-567.

Kayhanian, M. ve Rich, D., 1996. Sludge Management Using the Biodegradable Organic Fraction of Municipal Solid Waste as a Primary Substrate. *Water Environment Research*, **68** (2), 240-252.

Khan, Y., Anderson, G.K. and Elliot, D.J., 1999. Wet Oxidation of Activated Sludge, *Water Research*, **33** (7), 1681-1687.

Kopp, J., Müller, J., Dichtl, N. and Schwedes, J., 1997. Anaerobic Digestion and Dewatering Characteristics of Mechanically Disintegrated Excess Sludge, *Water Science and Technology*, **36**(11), 129-136.

Kübler, H. ve Wild, M., 1992. The BTA-Process High Rate Biomethanisation of Biogenous Solid Wastes, *Proc. Int. Symp. on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Venice, 14-17 April, 535-538.

Kubler, H., Hoppenheidt, K., Hirsch, P., Kottmair, A., Nimmrichter, R., Nordsieck, H., Mücke, W. and Swerev, M., 2000. Full Scale Co-Digestion of Organic Waste, *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 195–202.

Li, Y.Y. and Noike, T., 1992. Upgrading of Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge by Thermal Pretreatment, *Water Science and Technology*, **26** (3-4), 857-866.

Lide, D., 2001. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Rotan, FL.

Liu, T. ve Ghosh, S., 1997. Phase Separation During Anaerobic Fermentation of Solid Substrates In an Innovative Plug-Flow Reactor, *Proc. 8th Int. Conf. on Anaerobic Digestion*, Sendai, 25-29 May, **2**, 17-24.

Madigan, M., Martinko, J. and Parker, J., 2000. Brock Biology of Microorganisms, Prentice Hall, NJ.

Mantzavinos, D., Hellenbrand, R., Livingstone, A.G. and Metcalfe, I.S., 1997. Reaction Mechanisms and Kinetics of Chemical Pre-Treatment of Bioresistance Organic Molecules by Wet Air Oxidation, *Water Science and Technology*, **35** (4), 119-127.

Mason, C.A., Hamer, G., Fleischmann, T. and Lang, C., 1987. Aerobic Thermophilic Biodegradation of Microbial Cells, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **25**, 568-576.

Mata-Alvarez, J. and Cecchi, F., 1989. Joint Anaerobic Digestion of Sewage Sludge and Sorted Organic Fraction of Municipal Solid Waste to Attain the Energetic Autonomy in Wastewater Treatment Plants, *Workshop of the FAO-CNRE: Biogas Production Technologies*, Zaragoza, 10-13 April.

Mata-Alvarez, J., Cecchi, F., Pavan, P. and Llabres, P., 1990. The Performances of Digesters Treating the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes Differently Sorted, *Biological Wastes*, **33**, 181-199.

Mata-Alvarez, J., Cecchi, F. and Pavan, P., 1992. Substrate Utilization Kinetic Models in the Semi-Dry Thermophilic Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste, *J. Environ. Sci. & Health*, **A27**(7), 1967-1986.

Mata-Alvarez, J.; Mace, S. ve Llabres, P., 2000. Anaerobic Digestion of Organic Solid Wastes. An Overview of Research Achievements and Perspectives, *Bioresource and Technology*, **74** (1), 3-16.

Mata Alvarez, J., 2003. Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes , IWA Publishing, UK.

Millet, M.A., Baker, A.J. and Satter, L.D., 1975. Pretreatments to Enhance Chemical, Enzymatic and Microbiological Attack of Cellulosic Matterials, *Biotechnology Bioengineering Symposium*, **5**, 193-219.

Muller, J., Lehne, G., Schwedes, J., Battenberg, S., Naandke, R., Dichtl, N., Scheminski, A., Krull, R. and Hempel, D.C., 1998. Disintegration of Sewage Sludges and Influence on Anaerobic Digestion, *Wat. Sci. Tech.*, **18** (8), 425–433.

Moermann, W.H., Bamelis, D.R., Andrgote, H.L., Van Holle, P.M., Houwen, F.P. and Andrstraete, W.H., 1994. Ozonation of Activated Sludge Carbonization Wastewater, Water Research, **28** (8), 425-433.

Madokoro, T.; Ueno, M.; Moro, M.; Yamamoto, T. ve Shibata, T., 1999. Anaerobic Digestion System with Micro-Filtration Membrane for Kitchen Refuse, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, **2**, 105-108.

Noike, T., Endo, G., Chang, J., Yaguchi, J. ve Matsumoto, J., 1985. Characteristics of Carbohydrate Degradation and the Rate-Limiting Step in Anaerobic Digestion, *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 1482-1489.

Ouedraogo, A., 1999. Pilot Scale Two-Phase Anaerobic Digestion of the Biodegradable Organic Fraction of Bamako District Municipal Solid Waste, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, **2**, 73-76.

O'Keefe, D.M., Chynoweth, D.P., Barkdoll, A.W., Nordstedt, R.A., Owens, J.M. and Sifontes, J., 1992. Sequential Batch Anaerobic Composting, *Proc. Int. Symp. On Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Venice, 14-17 April, 117-125.

Oleszkiewicz, J.A. and Poggi-Varaldo, 1997. High-Solids Anaerobic Digestion of Mixed Municipal And İndustrial Wastes, *J. Environ. Eng*., **123**, 1087-1092.

O'Rourke, J.T., 1968. Kinetics of Anaerobic Treatment at Reduced Temperatures, *PhD Thesis*, Standford Uniandrsity, Standford, USA.

Öztürk, İ., 1999. Anaerobik Biyoteknoloji and Atık Arıtımındaki Uygulamaları, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.

Palmowski, L. M. and Müller, J. A. 2000. Influence of the Size Reduction of Organic Waste on Their Anaerobic Digestion, Wat. Sci. Tech., **41** (3), 155–162.

Pauss, A., Nyns, E.J. and Naandau, H., 1984. Production of Methane by Anaerobic Digestion of Domestic Refuse, *Proc. E.E.C. Conferance on Anaerobic and Carbohydrate Hydrolysis of Waste*, 8-10 May 1984, Luxenbourg.

Patel, V., Desai, M. and Madawar, D., 1993. Thermochemical Pretreatment of Water Hyacinth for Improandd Biomethanation, *Applied Biochemistry Biotechnology*, **42**, 67-74.

Pavan, P., Battistoni, P., Cecchi, F. ve Mata-Alvarez, J., 1999. Two-Phase Anaerobic Digestion of Source-Sorted OFMSW: Performance and Kinetic Study, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, **1**, 91-98.

Pavan, P., Battistoni, P., Mata-Alvarez, J. and Cecchi, F., 2000. Performance of Thermophilic Semi-Dry Anaerobic Digestion Process Changing the Feed Biodegradability, *Wat. Sci. Tech.*, **41** (3), 75–81.

Pavlostathis, S. G., Gossett, J.M., 1985. Alkaline Treatment of Wheat Straw for Increasing Anaerobic Digestion, *Biotechnology and Bioengineering*, **27**, 334-344.

Pavlostathis, S. G., Gossett, J.M., 1988. Preliminary Conandrsion Mechanism in Anaerobic Digestion Biological Sludge, *J. Environ. Eng. Div.*, **114,** 575-592.

Penaud, V., Delgenes, J.P. and Moletta, R., 1998. Influence of Thermo-chemical Pretreatment Conditions on Solubilization and Anaerobic Biodegradability of a Microbial Biomass, *Environmental Technology*.

Pinnekamp, J., 1989. Effects of Thermal Pretreatments of Sewage Sludge on Anaerobic Digestion, *Water Science and Technology*, **21**, 97-108.

Radermacher, H., Zobel, T., Pascik, I. and Kerry, K., 1999. Enzyme Supported Digestion Municipal Sludges at the Wastewater Treatment Plant Aachen-Soers, *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, 356-360.

Rajan, R.V., Lin, J.G. and Ray, B.T., 1989. Low-Leandl Alkaline Solubilization for Enhanced Sludge Stabilization, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **62** (11-12), 1678-1683.

Ramsay, I. R., 1997. Modeling and Control of High Rate Anaerobic Watewater Treatment Systems, *PhD Thesis*, University of Queensland, Brisbane, Australia.

Reichert, P., Ruchti, J. and Simon, W., 1998. Aquasim 2.0, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600, Duebendorf, Switzerland.

Richard, T.L. and Woodbury, P.B., 1992. The Impact of Seperation on Heavy Metal Contaminants In Municipal Solid Waste Compost. *Biomass and Bioenergy*, **3** (3-4), 195-211.

Rintala, J.A. and Jarvinen, K.T., 1996. Ful-Scale Mesophilic Anaerobic Co-Digestion of Municipal Solid Waste and Sewage Sludge: Methane Production Characteristics. *Waste Management and Research* **14**(2), 163-170.

Roux, N.W. and Wakerley, D.S., 1978. The Microbial Production of Methane from Putrescible Fractions of Sorted Household Waste, *Conservation&Recycling*, **2**, 163-169.

Rosen, C., Vrecko, D., Gernaey, K.V. and Jeppsson, U., 2005. Implementing ADM1 for benchmark simulations in Matlab/Simulink, *The First International Workshop on the IWA Anaerobic Digestion Model No.1*, Lyngby, 2-4 September, 11-18.

Sanders, W. T. M., Geerink, M., Zeeman, G. and Lettinga, G., 2000. Anaerobic Hydrolysis Kinetics of Particulate Substrates, *Wat. Sci. Tech.*, **41,** 17-24.

Scheidat, B., Kasche, V. and Sekulov, I., 1999. Primary Sludge Hydrolysis Under Addition of Hydrolitic enzymes. *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, 161-168.

Schwedes, J. and Bunge, F., 1992. Mechanical Cell Disruption Process, *Biotechnology Focus*, Hanandr andrlag, **3**, 185-205.

Six, W. ve De Baere, L., 1992. Dry Anaerobic Conversion of Municipal Solid Waste By Means of the Dranco Process at Brecht, Belgium, *Proc. Int. Symp. on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Venice, 14-17 April, 525-528.

Speece, R. E., 1983. Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters, *Environ. Sci. Tech.*, **17,** 416-427.

Speece, R. E., 1996. Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters, Archae Press, USA.

Spendlin, H.-H. and Stegmann, R., 1988. Anaerobic Fermentation of the Vegetable, Fruit and Yard Waste, *Proc. 5th Int. Solid Wastes Conf.*, Copenhagen, September 11-16, **2**, 25-31.

Straub, A.J., Conklin, A.C., Ferguson, J.F. and Stensel, H.D., 2005. Use of ADM1 to Investigate the Effects on Mesophilic Digester Stability of Acetoclastic Methanogens Population Dynamics, *The First International Workshop on the IWA Anaerobic Digestion Model No.1*, Lyngby, 2-4 September, 51-58.

Stuckey, D.C., McCarty, P.L., 1978. Thermo-Chemical Pretreatment of Nitrogenous Materials to Increase Methene Yield, Biotechnology and Bioengineering Symposium, **8**, 219-233.

Stumm, W. and Morgan, J. J., 1996. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in atural Waters, John Wiley & Sons, New York.

Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K.I. and Bildan, L.N.S., 1997. Effects of Thermochemical Pretreatment on the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge, *Wat. Sci. Tech.*, **35** (8), 209–215.

ten Brummeler, E., 1999. Full scale experience with the Biocel-process, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, **1**, 308-314.

Thiem, A., Nickel, K. and Neis, U., 1997. The Use of Ultrasound to Accelerate the Anaerobic Digestion of Sewage Sludge, *Wat. Sci. Tech.*, **36** (11), 121–128.

Thurm, F. ve Schmid, W., 1999. Renewable Energy by Fermentation of Organic Waste With the Kompogas Process, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, June 15-17, **2**, 342-345.

Trösch, W. ve Niemann, V., 1999. Biological Waste Treatment Using the Thermophilic Schwarting-Uhde Process, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, **2**, 338-341.

Valorga, 1985. Waste Recoandry as a Source of Methane and Fertilizer. The Valorga Process, Proc. *2nd Annual Int. Symposium on Industrial Resource Management*, Febuary 17-20 1985, Philadelphia, USA

Vavilin, V. A., Rytov, S. V. and Lokshina, L. Y., 1996. A Description of Hydrolysis Kinetics in Anaerobic Degradation of Particulate Organic Matter, *Biores. Tech.*, **56**, 229-237.

Vavilin, V. A., Rytov, S. V., Lokshina, L. Y. and Rintala, J. A., 1999. Description of Hydrolysis and Acetolastic Methanogenesis as the Rate Limiting Steps During Anaerobic Conversion of Solid Waste Into Methane, *2nd International Sympozium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Barcelona, Spain.

Wellinger, A., Widmer, C. ve Schalk, P., 1999. Percolation - A New Process to Treat MSW, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, 15-17 June, **1**, 315-322.

Westergard, R. and Teir, J., 1999. The Waasa Process Integrated in the Eco-Cycling Society, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barselona, Haziran 15-17, **2**, 310-313.

Weiland, P., 1992. One- and Two-Step Anaerobic Digestion of Solid Agroindustrial Residues, *Proc. Int. Symp. on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Venice, 14-17 May, 193-199.

Wellinger, A., Widmer, C. ve Schalk, P., 1999. Percolation - A New Process to Treat MSW, *II Int. Symp. Anaerobic Dig. Solid Waste*, Barcelona, June 15-17, **1**, 315-322.

Zinder, S. H.,1993. Physiological Ecology of Methanogens, in *Methanogenesis, Ecology, Physiology, Biochemistry and Genetics*, Edited by J.G. Ferry, Chapman & Hall, New York.

Zorhi, G., 1997. Influenza Delle Condizioni Opereatiand Sul Processo di Fermentazione Anaerobica Della FORSU, Tesi di Laurea.

ÖZGEÇMİŞ

Recep Kaan Dereli, 24/05/1980 tarihinde İstanbul'da doğdu. Orta okul ve lise öğrenimini Gölcük Anadolu Lisesi'nde 1998 yılında tamamladı. Aynı yıl girdiği Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden, 2003 yılında mezun oldu. 2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda yüksek lisansa başladı. 2005 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde araştırma görevlisi oldu. Halen bu görevi devam etmektedir.