



Influence of different operating conditions on the performance of upflow anaerobic filter reactor: PHREEQCI-ADM1 model comparison

Sevgi Tokgöz Güneş^{1*}, Ezgi Özgünerge Falay²

¹Department of Environmental Engineering, Faculty Engineering, Dokuz Eylül University, 35390, Buca, İzmir, Türkiye

²Arnes Mechanic Machinery Industry and Trade Ltd. Co., 129/7, Street No:12, 4. Industrial Site, 35040, Bornova, İzmir, Türkiye

Highlights:

- Influence of the operating conditions on the performance of AF
- The Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) and PHREEQCI
- The effect of denitrification and sulfate reduction on methanogenesis

Keywords:

- Anaerobic degradation
- Anaerobic filter
- Molasses wastewater
- ADM1
- PHREEQCI

Article Info:

Research Article

Received: 03.12.2021

Accepted: 01.05.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1031991

Acknowledgment:

The authors thank Pakmaya Bakery Yeast Factory (İzmir, Turkey) for their support

Correspondence:

Author: Sevgi Tokgöz Güneş
e-mail:

sevgi.tokgoz@deu.edu.tr

phone: +90 232 301 7128

Graphical/Tabular Abstract

While there were high COD treatment efficiencies in the ADM1 model results, high losses were observed in wastewater treatment efficiencies in the experimental study. The model simulation of nitrate and sulfate reduction process and redox potential (EH) change, driven by organic carbon degradation, in conditions closed to the atmosphere is given in Figure A. In Zones 1 and 2, the attainment of the EH required for methanogenesis is controlled by the NO_3^- and SO_4^{2-} concentration and the reducing biomass.

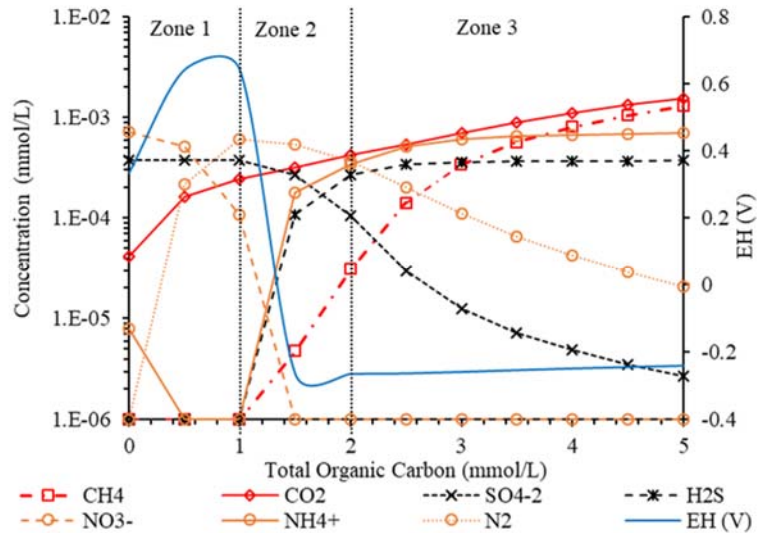


Figure A. Effect of nitrate and sulfate reduction on EH potential driven by dissolved organic carbon degradation (PHREEQCI model)

Purpose:

The treatability of synthetic molasses wastewater with the upflow anaerobic filter system in different filter material packing ratios, operation modes, and organic loading rates was investigated. In addition, a modeling study was carried out to analyze anaerobic degradation processes for AF100 continuous mode experimental operating parameters by implementing the ADM1 directly in PHREEQCI.

Theory and Methods:

Reactors with different filter material packing ratios were operated at OLRs of 0.5-2 kgCOD/m³.day, 2 days of HRT. Experimental data were compared with ADM1 based PHREEQC model results in order to investigate anaerobic digestion mechanism in filter system.

Results:

According to experimental study results, while OLR increased, treatment efficiency decreased. Acceptable removal efficiencies were achieved in anaerobic treatment of wastewater for continuous operating mode and filter material packing ratio greater than 75%.

Conclusion:

In the combination of ADM1 model and PHREEQCI software is a powerful tool that can provide crucial decision support in understanding and solving problems in laboratory and industrial scale anaerobic treatment systems.



Farklı işletme koşullarının yukarı akışlı anaerobik filtre reaktör performansına etkisi: PHREEQCI-ADM1 model karşılaştırması

Sevgi Tokgöz Güneş^{1*}, Ezgi Özgünerge Falay²

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35390, Buca, İzmir, Türkiye

²Arnes Mekanik Makina San. ve Tic. Ltd. Şti., 129/7, Sok. No:12, 4. Sanayi Sitesi, 35040, Bornova, İzmir, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- İşletme koşullarının AF performansına etkisi
- Anaerobik Bozunma Modeli No.1 (ADM1) ve PHREEQCI
- Denitrifikasyon ve sülfat indirgenmesinin metanojeniz üzerindeki etkisi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 03.12.2021
Kabul: 01.05.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1031991

Anahtar Kelimeler:

Anaerobik bozunma,
anaerobik filtre,
melas atıksuyu,
ADM1,
PHREEQCI

ÖZ

Çalışma kapsamında %100-75-50-25 filtre malzemesi doluluk oranlarına sahip yukarı akışlı anaerobik filtrelerde, yarı sürekli (Ysm) ve sürekli (Sm) çalışma modlarında sentetik atıksuyun arıtma verimleri ve performans kayıplarının nedenleri araştırılmıştır. Reaktörler, 0,5-2,0 kgKOİ/m³.gün organik yükleme oranlarında (YO) ve 2 günlük hidrolik tutma süresinde çalıştırılmıştır. Deneysel sonuçlara göre, YO'ndaki artış KOİ giderme verimlerini azaltmıştır. Performans kaybının nedenlerini anlamak için PHREEQCI yazılımında Anaerobik Bozunma Model No.1 (ADM1) bazında model simülasyonu çalıştırılmıştır. Model sonuçlarında deneysel verilerin aksine, YO'larının artmasıyla giderme verimlerinin arttığı gözlemlenmiştir. ADM1 modeli, nitrat ve sülfat indirgenmesi gibi alternatif elektron kabul eden işlemleri içermez. Bu eksikliğin arıtma verimi üzerindeki etkisini anlamak için, organik karbon bozunması sürücülüğündeki denitrifikasyon mekanizması ve sülfat indirgeme süreci PHREEQCI'de modellenmiştir. Model sonuçları, denitrifikasyon, sülfat indirgenmesi tarafından yönlendirilen redoks kayması ve metanojeniz inhibisyonu nedeniyle performansta düşüş olabileceğini göstermiştir. ADM1 ve PHREEQCI birlikteliğindeki süreç simülasyon yapısı, arıtma sorunlarını anlama ve çözüme standartlaştırılmış çok güçlü bir araçtır.

Influence of different operating conditions on the performance of upflow anaerobic filter reactor: PHREEQCI-ADM1 model comparison

H I G H L I G H T S

- Influence of the operating conditions on the performance of AF
- The Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) ve PHREEQCI
- The effect of denitrification and sulfate reduction on methanogenesis

Article Info

Research Article
Received: 03.12.2021
Accepted: 01.05.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1031991

Keywords:

Anaerobic degradation,
anaerobic filter,
molasses wastewater,
ADM1,
PHREEQCI

ABSTRACT

Within the scope of the study, the treatment efficiency and the reasons for the performance losses of the synthetic wastewater in semi-continuous and continuous operating modes in upflow anaerobic filters with filter material packing ratios of 100%-75-50-25 were investigated. The reactors were operated at organic loading rates (OLR) of 0.5-2.0 kgCOD/m³.day and 2-day hydraulic retention time. According to the results of experiments, the increase in OLR decreased the COD removal efficiencies. Model simulation was run in PHREEQCI on the basis of Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) to understand the reasons for performance loss. Contrary to the experimental data, in the model results, it was observed that the removal efficiencies increased with the increase in OLRs. The ADM1 does not include alternative electron accepting processes such as nitrate and sulfate reduction. To understand the effect of this deficiency on treatment efficiency, the mechanism of denitrification and sulfate reduction process driven by organic carbon degradation was modeled in PHREEQCI. The model results indicated that there may be reduction in performance due to denitrification, redox shift driven by sulfate reduction, and methanogenesis inhibition. The process simulation structure combining ADM1 and PHREEQCI is a very powerful standardized tool for understanding and resolving treatment problems.

1. Giriş (Introduction)

Pancar veya şeker kamışı melası, şeker ekstraksiyon proseslerinin yan ürünlerinden birisidir. Melas, fırın mayası üretimi ve alkol damıtması gibi fermantasyon endüstrilerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Ancak üretim süreçlerinden çıkan atıksular, yüksek konsantrasyonlardaki çözünmüş ve askıda katı organik madde yüküne bağlı olarak, yüksek konsantrasyonlarda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), renk ve düşük pH değerlerine sahiptir [1]. Orta büyüklükteki bir maya fabrikası günde yaklaşık 50 ton melas kullanarak yaklaşık 1,5 ton KOİ değerinde atık üretebilmektedir [2]. Uygulamada, fiziko-kimyasal, fenton oksidasyonu, biyolojik arıtma ve membran biyoreaktör gibi çeşitli arıtma teknolojileri [3-6] kullanılmasına rağmen teknik, ekonomik ve çevresel performans açısından öne çıkan bir aerobik arıtma uygulaması bulunmamaktadır. Bunun ana nedenleri arasında, işletme ve kurulum maliyetleri yanında teknik açıdan yüksek koagülant tüketimi, renk giderme veriminin yeterli seviyede sağlanamaması ve yüksek hacimli atık çamur üretimi gibi çeşitli işletim sorunları bulunmaktadır.

Melas atıksularına ön arıtma seçeneği olarak anaerobik arıtma teknolojilerinin uygulanması, yeterli arıtma verimleri yanında yüksek miktarlarda biyogaz üretimi ile ekonomik getiri sağladığından önemli avantaja sahiptir. Melas atıksularının farklı mikrobiyal kültürler ve anaerobik reaktör tasarımları kullanılarak biyolojik olarak parçalanması özellikle son 40 yılda birçok araştırmanın odak noktasını oluşturmuştur [7-10]. Anaerobik proseslerde verimli bir arıtma için, biyokütlenin korunması ve substrat ile biyokütle arasında yeterli temasın sağlanması [11] gerekliliği diğer yüksek hızlı anaerobik reaktör tasarımlarına kıyasla araştırmaları anaerobik filtre sistemlerine yönlendirmiştir. Bu sistemler arasında yer alan yukarı akışlı sabit yataklı anaerobik filtrelerin (AF), çamur alıkonma süresini uzatması, arıtmada etkin biyokütleyi daha uzun mikrobiyal gıda zincirleriyle etkin bir şekilde zenginleştirilmesi [12], daha stabil çamur oluşumunu sağlaması [13] işletmeye alma süresini kısaltması ve düşük HAS'lerinde ve yukarı akış hızlarında önem kazanan arıtmadaki destekleyici rolü [14] kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, atıksuda katı maddelerin varlığı filtre ortamında tıkanmaya neden olarak arıtma verimini düşürebilmektedir. AF sistemlerindeki tıkanma sorununu ortadan kaldırmak için geliştirilen anaerobik hibrit reaktörlerde farklı filtre malzemesi oranlarında pek çok araştırma günümüze kadar gerçekleştirilmiş olmakla beraber AF sistemleri için göreceli olarak çok daha az çalışma rapor edilmiştir [15-17]. Lettinga vd. [18], yukarı akışlı anaerobik çamur yatak sistemlerine (AÇY) kıyasla geleneksel sabit yataklı reaktörlerde önemli bir dezavantaj olarak, destek malzemesinin kapladığı alan nedeniyle, yararlı hacim kaybına dikkat çekmiş, ayrıca daha yüksek yatırım maliyetlerinin olduğunu belirtmiştir. Ayrıca, reaktörde filtre malzemesinin aşırı miktarda olmasının biyokütle stabilitesi ve hareketi üzerinde olumsuz etkiye sahip olduğu dolayısıyla uygun doluluk oranına sahip filtre sistemlerinin bakteriler, enzimler ve substratlar arasında daha iyi etkileşimi teşvik ederek çamur çürütmesini desteklemesi çamur arıtımında ekonomik bir yaklaşım sağlayabilmektedir [19].

Anaerobik arıtma performanslarını belirlemeye yönelik yapılan araştırmalar sonucunda model çalışmalarına önemli katkı sağlanmış çok sayıda farklı anaerobik model tasarımları üretilmiştir. Üretilen modellerin çeşitliliği ve çok özel yapılara sahip olması mühendisler, proses teknoloji sağlayıcıları ve operatörler tarafından kullanımını sınırlamıştır. Bu durumun aşılması amacı ile Uluslararası Su Birliği (IWA) çeşitli anaerobik süreçlerin dinamik simülasyonları için genel bir model ve ortak bir platform üretmek amacıyla Anaerobik Bozunma Model No.1 (ADM1) modelini geliştirmiştir [20-24].

ADM1, çözünmüş ve askıda organik ve inorganik bileşenlerin biyolojik tepkimeler, iyon dengesi ve sıvı-gaz transferi de dahil fiziko-kimyasal süreçlerle anaerobik biyolojik bozunmada meydana gelen olası tepkimelerin benzetimlerini yapabilmektedir [20-21]. Modelde parçalanma, hidroliz, asidojen, asetojen ve metanojen gibi çeşitli biyokimyasal süreçler hesaplanabilmektedir. Substratın parçalanması ve biyokütlenin artışında monod kinetiği kullanılmaktadır. Huber vd. [23], ADM1 süreçlerini PHREEQCI [25] veri tabanı ile birleştirerek özellikle fiziko-kimyasal denge koşullarında çok daha kapsamlı bir yapıya genişletmiştir. PHREEQCI, örnek olarak sürekli akışlı karıştırılmalı bir anaerobik tank reaktöründe denitrifikasyon süreçlerini su kalitesi, sıcaklık, basınç ve alıkonma süresi gibi işletme şartlarının değişiminde kolaylıkla hesaplayabilen geniş kapsamlı kullanıma sahip bir yazılımdır [26]. Ancak, PHREEQCI veri tabanı genişletmesinde ADM1 model çalışmalarını oldukça sınırlı sayıdadır [23].

Bu çalışmada, 2 günlük sabit bir HAS için 0,5, 1 ve 2,0 kg KOİ/m³.gün aralığında değişen YO'larında AF100, AF75, AF50 ve AF25 reaktörlerinde KOİ, toplam katı madde (TKM) ve toplam uçucu katı madde (TUKM) işletme parametrelerinin verimleri yarı sürekli (YSm) ve sürekli (Sm) işletme modlarında araştırılmıştır. Deneysel tasarım parametreleri ADM1 süreçlerini içeren PHREEQCI yazılımı girdilerinde kullanılarak elde edilen model sonuçları KOİ verimleri bazında laboratuvar verileri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, işletme koşullarında ADM1 modelinin uygulanması ile olası anaerobik süreçlerin KOİ verimleri üzerindeki etkileri tartışılmış, biyokütle üzerine etkisi ve biyogaz üretim miktarları hesaplanmıştır.

2. Materyal ve Metodlar (Material and Methods)

2.1. Atıksu Karakterizasyonu (Wastewater Characterization)

Sentetik atıksuyun hazırlanmasında karbon kaynağı olarak kullanılan şeker pancarı melası, Pakmaya Ekmek Mayası Fabrikası'ndan (İzmir, Türkiye) sağlanmıştır. Sınırsız biyolojik indirgenme için C:N:P oranı sırasıyla 100:2-10:0,5-1 şeklinde verilmektedir [27]. Deneysel çalışmalar için C:N:P = 100:4,3:1 oranlarında seçilerek sentetik melas içerikli atıksu hazırlanmıştır. Sentetik atıksuda azot kaynağı olarak üre (N₂H₄CO), fosfor kaynağı olarak potasyum dihidrojen fosfat (KH₂PO₄) ve iz elementler olarak 0,05 g/L konsantrasyonlarında mangan sülfat (MnSO₄), demir sülfat (FeSO₄) ve magnezyum sülfat (MgSO₄) kullanılmıştır [28]. İşletmeye alma aşamasında sentetik atıksu hazırlığında iz elementler sürekli, işletme aşamasında ise haftada bir kullanılmıştır. Giriş sentetik suyuna eklenen FeSO₄ çözündüğünde su ile etkileşime girerek yükseltgen koşullarda amorf demirüçhidroksit (Fe⁺² + 3H₂O = Fe(OH)₃ + 3H⁺) olarak çökelebildiğinden çözünmüş halde kalabilmesi ve anaerobik koşulları desteklemek için 0,25 g/L Na₂S₂O₅ ilavesi ile indirgen şartların korunması sağlanmıştır. Reaktörde pH azalmasını engellemek ve nötr şartları koruyabilmek için tampon olarak sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Şebeke suyu sülfat ve alkalinite konsantrasyonları sırası ile 404,4 mg/L ve 275 mgHCO₃/L'dir. Bu çalışmada kullanılan atıksuyun özellikleri Tablo 1'de verilmektedir.

2.2. Aşı Çamuru (Seeding Sludge)

Aşı çamuru, Pakmaya Ekmek Mayası Fabrikası (İzmir, Türkiye) Atıksu Arıtma Tesisi'ndeki asit ve metan reaktörlerinden alınmıştır. Bu çamurlar eşit oranlarda karıştırıldıktan sonra bir hafta bekletilmiş sonrasında reaktörlere %50 (aşı hacmi/reaktör hacmi) oranında aşılanmıştır. Sentetik besleme suyuna uygun aşı çamurunun seçimi reaktörlerde işletmeye alma aşamasının kısa sürede tamamlanmasını sağlamıştır.

Tablo 1. Sentetik atıksu karakterizasyonu
(Synthetic wastewater characterization)

Parametreler	Değerler		
KOİ (mg/L)	1000	2000	4000
C:N:P	100:4,3:1	100:4,3:1	100:4,3:1
pH	7,50	7,50	7,50
Melas (mL/L)	1	2	4
Üre (g/L)	0,043	0,086	0,172
KH ₂ PO ₄ (g/L)	0,044	0,088	0,176
MnSO ₄ (g/L)	0,05	0,05	0,05
MgSO ₄ (g/L)	0,05	0,05	0,05
FeSO ₄ (g/L)	0,05	0,05	0,05
Na ₂ S ₂ O ₅ (g/L)	0,25	0,25	0,25

2.3. Model Reaktörler (Model Reactors)

Tasarımı yapılan dört adet AF reaktörü pleksiglas malzemeden silindirik şekilde üretilmiş olup herbiri 2,95 L etkin hacme sahiptir. Filtre malzemesinin sabitlenmesi için reaktörlerin alt ve üst kısımlarına (31 cm yükseklik) delikli plaka yerleştirilmiştir. Günlük olarak hazırlanan sentetik atıksuyun reaktörlere beslenmesinde peristaltik pompalar kullanılmıştır. Reaktörlerin gaz çıkış yapısı, sıvı-gaz ayrımını sağlamak ve üretilen biyogazı toplamak için reaktörlerin üst kısmında yapılandırılmış olup çıkış artırılmış su toplama tanklarında biriktirilmiştir. Tüm reaktörler önce YSm sonrasında Sm'da 2 günlük HAS'de ve 37±5°C mezofilik şartlarda çalıştırılmıştır. Gerekli sıcaklık 4 reaktörü içine alan bir su banyosunun ısıtılması ile sağlanmıştır. AF100, AF75, AF50 ve AF25 reaktörlerinde toplam boşluk hacmi ve toplam etkili alan sırasıyla, 1,94 L ve 1,012 m², 2,14 L ve 0,76 m², 2,2 L ve 0,508 m² ve 2,25 L ve 0,252 m² dir. PVC hortum, yüksek gözeneklilik, geniş yüzey alanı, biyokütlenin tutunması için yeterli yüzey özellikleri, hafif ve ekonomik olması nedeni ile filtre malzemesi olarak kullanılmıştır. 1x1 cm boyutlarında hazırlanan malzeme 313 m²/m³ özgül yüzey alanına ve %89 poroziteye sahiptir. Reaktörlerdeki filtre malzemesi sayısı, AF100'de 506 adetten %25 oranlarında azaltılarak en düşük sayıda AF25'de 126 adettir.

2.4. Analitik Prosedür (Analytical Procedure)

Çalışmada reaktörlerin giriş ve çıkışlarında sıcaklık ve pH günlük, KOİ, TKM, TUKM ve alkalinite ise iki günde bir olacak şekilde ölçüm ve analizler yapılmıştır. KOİ, APHA – 5220D, TKM APHA – 2540B ve TUKM APHA – 2540D standardına göre analiz edilmiştir [29]. Reaktörlerde sıcaklık, pH ve anaerobik şartların kontrolü için oksidasyon-indirgenme potansiyeli (ORP) iki günde bir WTW 330i cihazı ile ölçülmüştür.

2.5. ADM1 ve PHREEQCI Model Yaklaşımı (ADM1 and PHREEQCI Model Approach)

ADM1 modelinin PHREEQCI yazılımı altyapısında çalıştırılmasında Huber vd. [23] model girdileri, laboratuvar ölçeğinde çalıştırılan sistem boyutlarına, YO'larına ve varsayılan substrat kalitesine

güncellenerek kullanılmıştır. PHREEQCI-ADM1 modeli çalıştırma yöntemi ayrıntıları, veri tabanı ve girdi kodları Huber vd. [23] tarafından ayrıntılı olarak açıklanmıştır. ADM1'de Kalite Testi Benzetim Modeli No.2 (BSM2) tabanlı veri dağılımı giriş ve reaktör atıksu karakterizasyonu partikül ve çözünmüş substrat olarak iki ayrı yapıdadır. Laboratuvar ölçekli denemelerde sentetik atıksuyun askıda katı madde yükü ihmal edilebilir seviyelerde olduğundan ADM1 model girdilerinde partikül seviyeleri ihmal edilebilir oranlara azaltılmıştır. Melas atıksuyu bileşiminin askıda ve çözünmüş bileşen oranları OECD [30] ve ticari melas içeriği ölçüm ve analiz sonuçlarından yararlanılarak ADM1 yapısına uyarlanacak şekilde güncellenmiştir (Tablo 2). Model uygulamasında giriş KOİ değerleri için toplam organik karbon eşdeğeri olarak KOİ/TOK: 2,06 [31] oranı kullanılmıştır. Atıksu giriş ve çıkış KOİ değerleri ve verim hesaplamalarında Eş. 1 ve Eş. 2 kullanılmıştır. Modelde, sıcaklık 37°C ve pH 7 değerinde sabitleme için model girdilerinde NaOH kullanılmıştır.

Atıksu girdi veya çıktı KOİ (mg/L)

$$= X_{ch} + X_{pr} + X_{li} + S_{su} + S_{aa} + S_{fa} + S_i \quad (1)$$

$$\text{Arıtma verimi (\%)} = ((\text{girdi} - \text{çıktı}) / \text{girdi}) \times 100 \quad (2)$$

ADM1 modeli denitrifikasyon ve sülfat indirgenme süreçlerinin arıtma verimlerine etkisini belirleyebilecek bir model altyapısına sahip değildir. Bu nedenle, çözünmüş organik madde parçalanması sürücülüğünde denitrifikasyon ve sülfat indirgenme süreçleri etkisini anlayabilmek için PHREEQCI kimyasal termodinamik kütle denge modeli benzetim çalışması yapılmıştır. Modelde, Appelo ve Postma [32] model girdileri ve PHREEQCI veri tabanı Tablo 3'de verilen tepkimelerle güncellenmiştir. Modelde, 5 mmol organik karbon toplam 10 adımda eşit miktarlarda (0,5 mmol/L) çözeltiye eklenerek benzetim yapılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1 İşletmeye Alma ve İşletme Aşaması (Start-up and Operational Phase)

Başlangıç fazında reaktörler öncelikle, 0,2 kgKOİ/m³ konsantrasyonunda ve 25 günlük HAS'nde çalıştırılmıştır. Daha sonra, KOİ konsantrasyonu %100 oranında artırılarak (0,4 kgKOİ/m³) ve HAS 15 güne düşürülerek beslemeye devam edilmiştir. Bu şekilde, mikroorganizmaların yeni ortama adapte olması sağlanmıştır. Ayrıca, biyokütlenin filtre malzemesi üzerine tutunmasını sağlayabilmek, dolayısıyla reaktöre etkin bir arıtma performansı elde etmek için gerekli ve yeterli mikroorganizma konsantrasyonuna ulaşabilmek için reaktörler bu fazda geri devirli olarak işletilmiştir. AF100 reaktöründe ortalama değerlerde %70 KOİ giderme verimi sağlanıncaya kadar işletilmeye alma aşamasına devam edilmiş kararlı şartlar sonrasında tüm reaktörlerde işletme fazına geçilmiştir.

Tablo 2. ADM1 modelinin laboratuvar ölçekli benzetiminde kullanılan melas atıksuyu bileşimi ve KOİ değerleri
(Molasses wastewater composition and COD values used in laboratory scale simulation of the ADM1 model)

Bileşen kodu	Açıklama	Girdi KOİ değerleri (kgKOİ/m ³)		
X_ch	Partikül karbonhidrat	0	0	1
X_pr	Partikül protein	90	180	720
X_li	Partikül yağ	1	1	4
S_su	Çözünmüş şeker	637	1274	2548
S_aa	Çözünmüş aminoasit	53	100	200
S_fa	Çözünmüş yağ asidi	99	196	400
S_i	Çözünmüş inert	120	240	480
Toplam KOİ		1,02	2,03	4,35

İşletme fazında reaktörler sırasıyla 0,5 kgKOİ/m³gün, 1,0 kgKOİ/m³gün ve 2,0 kgKOİ/m³gün YO değerlerinde 2 günlük HAS'nde ilk olarak YSm'da sonrasında Sm'da işletilmiştir. Giriş KOİ konsantrasyonunun 8 kg/m³ün altında olması durumunda sistemin geri devirli çalıştırılmasına gerek olmaması [35] nedeniyle işletme aşamasında geri devir işlemi uygulanmamıştır. Reaktörlerde işletme YO değerlerine geçiş, yeni organik yüklemeye sistem adaptasyonu için, ara geçiş fazlarıyla sağlanmıştır. Bu amaçla, ara fazlarda mevcut YO'nun %50 arttırılmış değeri uygulanmıştır. İşletme aşamasında her bir YO için ortalama 40 gün veri alınmış ardışık 7 günlük ölçümde \pm %5 oranında KOİ giderme verimlerinin elde edilmesi stabil koşulların göstergesi olarak kabul edilerek bir sonraki aşamaya geçilmiştir. İşletme dönemi süresince uygulanan YO değerleri için reaktörlerin çıkışlarında; alkalinite konsantrasyonları 1700 - 2010 mgCaCO₃/L ve pH değerleri 6,59 - 7,18 aralığında ölçülmüştür. İşletme periyodu süresince YO değerlerindeki artış reaktörlerde ORP değerlerini ortalama -335 mV'den -373 mV değerine yükseltmiştir.

3.2. Reaktörlerde Yarı Sürekli ve Sürekli İşletim Modlarının Karşılaştırılması (Comparison of Semi-Continuous and Continuous Operating Modes in Reactors)

3.2.1. Filtre malzemesi paketleme oranının KOİ giderme verimi üzerindeki etkisi (Influence of filter material-packing ratio on COD removal performance)

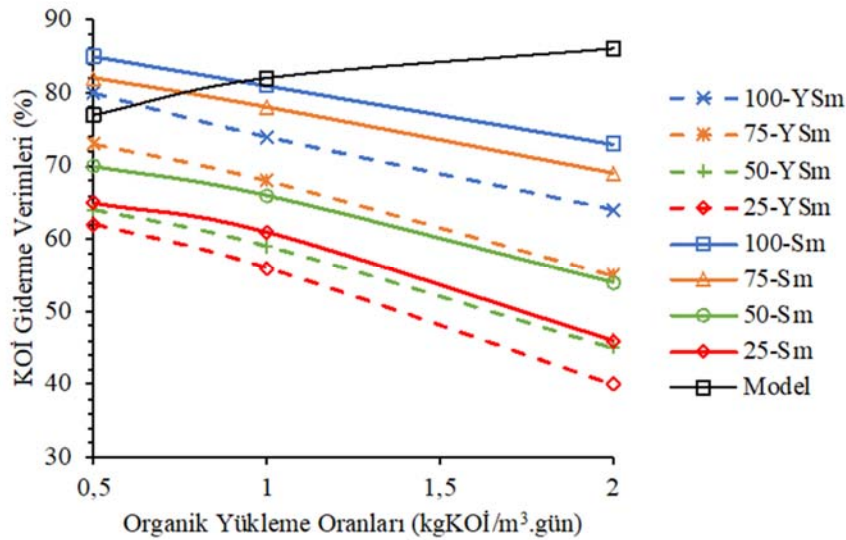
Reaktörlerin işletme YO değerlerindeki ortalama KOİ giderme verimleri Tablo 4'de, grafik gösterimleri ise Şekil 1'de verilmektedir. Her iki işletme modu için 2 günlük HAS'nde YO değerlerindeki artma reaktörlerdeki filtre malzemesi oranının azalmasıyla bağlantılı olarak KOİ giderme verimlerinde azalmaya neden olmuştur. İlave olarak, reaktörlerin Sm'da işletimlerinde YSm'a göre daha yüksek KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Çalışma sürecinde, Sm ve YSm'larda KOİ verimlerinde sırasıyla %24-37 ve %23-38 aralığında birbirine yakın oranlarda verim kaybı oluşmuştur.

Tablo 3. PHREEQCI veri tabanına eklenen tepkimeler (Reactions added to the PHREEQCI database)

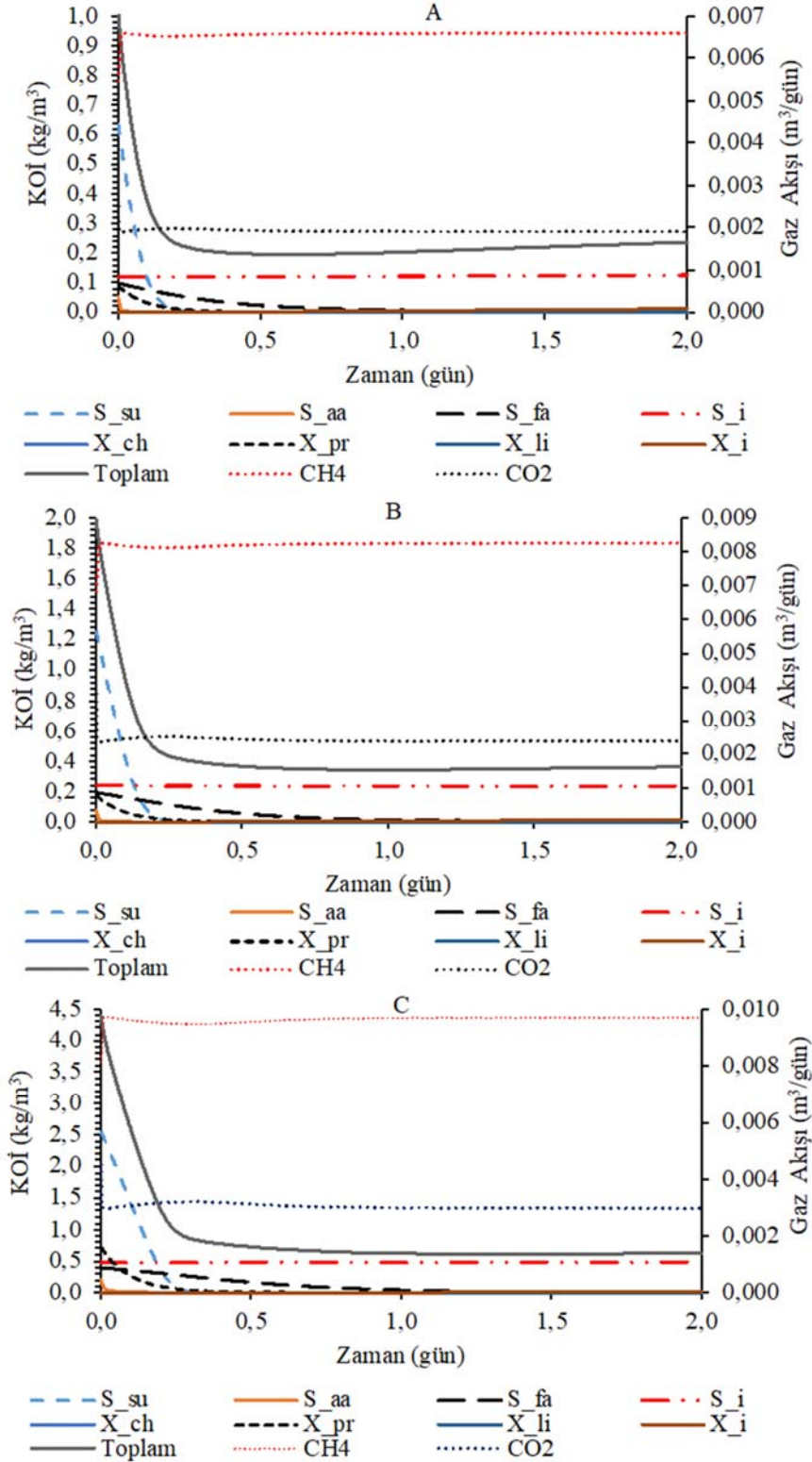
Kimyasal	Tepkime	Referans
İndirgen ortam sağlayıcı	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Na}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$	[33]
Azot sağlayıcı (Üre)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-}$	[34]
Organik madde (OM) parçalanması	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[32]
	$5(\text{CH}_2\text{O}) + 4\text{NO}_3^- \Rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	[32]
OM sürücülüğünde denitrifikasyon	$\text{CH}_2\text{O} + 0.8\text{NO}_3^- = 0.4\text{N}_2 + 0.8\text{HCO}_3^- + 0.2\text{H}^+ + 0.2\text{HCO}_3^- + 0.4\text{H}_2\text{O}$	[32]
OM sürücülüğünde sülfat indirgenmesi	$2(\text{CH}_2\text{O}) + \text{SO}_4^{2-} \Rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	[32]
Metan oluşumu	$2\text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	[32]

Tablo 4. AF'lerde YO'larına ve işletme modlarına bağlı ortalama KOİ giderme verimleri (Average COD removal efficiencies in AFs based on OLRs and operating modes)

YO (kgKOİ/m ³ .gün)	KOİ giderme verimleri (%)								
	AF100		Model		AF75		AF50		AF25
	YSm	Sm	Sm	YSm	Sm	YSm	Sm	YSm	Sm
0,5	80	85	77	73	82	64	70	62	65
1,0	74	81	82	68	78	59	66	56	61
2,0	64	73	86	55	69	45	54	40	46



Şekil 1. YO'larının ve işletme modlarının KOİ giderme verimine etkisi (Effect of OLRs and operating modes on COD removal efficiency)



Şekil 2. ADM1 model güncellemesi sonrası 1,02 (A), 2,03 (B) ve 4,35 (C) kgKOİ/m³ giriş konsantrasyonlarında elde edilen KOİ (çözülmüş ve partikül bileşenleri), CH₄ ve CO₂ değişimleri (COD (dissolved and particulate components), CH₄ and CO₂ changes obtained at 1.02 (A), 2.03 (B) and 4.35 (C) kgCOD/m³ influent COD concentrations after ADM1 model implemented)

ADM1 model sonuçlarında ise, 2 günlük HAS'de 1,02 kgKOİ/m³, 2,03 kgKOİ/m³ ve 4,35 kgKOİ/m³ konsantrasyonlarında sırası ile %77, %82 ve %86 KOİ verimleri elde edilmiştir (Şekil 1). Model

sonuçlarına göre 1,02 kgKOİ/m³ için çözülmüş şeker (S_{su}) %100, amino asitler (S_{aa}) %99,9, yağ asitleri (S_{fa}) %95, partikül protein (X_{pr}) %99 ve partikül yağlar (X_{li}) %62,3 oranlarında KOİ verimine

katkı sağlanmıştır (Şekil 2 A). Aynı konsantrasyonlarda çözünmüş inertler (S_i) %4,7 ve partikül inertlerde (X_i) %1300 (0,001 değerinden 0,013 kgKOI/m^3 değerine) artış elde edilmiştir. Benzer olarak %9,3 biyokütle kaybı ile birlikte S_i ve X_i artışları 2 gün sonundaki çıkış KOI değerinde %4 artışa neden olmuştur. 2,03 ve 4,35 kgKOI/m^3 değerlerinde S_{su} , S_{aa} , X_{pr} , X_{li} değerlerindeki KOI verimleri aynı, farklı olarak S_{fa} sırası ile %96 ve %97 değerlerine yükselerek verimi arttırmıştır (Şekil 2 B ve C). Benzer olarak S_i ve X_i bileşenlerinde orantılı artma gözlenmiştir. Elde edilen biyogaz miktarları 1,02, 2,03 ve 4,35 kgKOI/m^3 için sırası ile 6,6 L $\text{CH}_4/\text{gün}$ ve 1,9 L $\text{CO}_2/\text{gün}$, 8,24 L $\text{CH}_4/\text{gün}$ ve 2,4 L $\text{CO}_2/\text{gün}$ ve 9,7 L $\text{CH}_4/\text{gün}$ ve 3,0 L $\text{CO}_2/\text{gün}$ 'dür (Şekil 2). İhmal edilebilir miktarlardaki hidrojen ve su buharı konsantrasyonları Şekil 2'ye aktarılmamıştır.

2 günlük HAS sonunda elde edilen model sonuçlarına göre 0,5, 1 ve 2 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ YO için çıkış KOI konsantrasyonları sırasıyla 0,237, 0,362 ve 0,628 kgKOI/m^3 (Şekil 2) olduğundan %77, %82 ve %86 KOI giderme verimleri elde edilmiştir. Bu değerlere karşılık gelen deneysel çalışma sonuçlarına göre çıkış KOI konsantrasyonları ise sırasıyla 0,154, 0,394 ve 1,107 kgKOI/m^3 olduğundan %85, %81 ve %73 KOI giderme verimleri elde edilmiştir.

Melas fermantasyon atıksuyunun psikofilik sıcaklık aralığında (18-29°C) seramik filtre malzemesinin kullanıldığı AF ile arıtılabilirlik çalışmasında 2-5 günlük HAS'nde %60,2-75,9 KOI giderme verimi elde edilmiştir [7]. Bu çalışmaya göre daha düşük giderme verimlerine ulaşılmasında seçilen işletme sıcaklığının, anaerobik arıtmada mezofilik şartların maksimum artma verimleri sağladığı dikkate alındığında, temel neden olduğu söylenebilir. Kesikli anaerobik reaktörün kullanıldığı şeker pancarı melası alkol damıtımı atıksularının arıtılabilirlik çalışmasında ise, 9-54 kg/L KOI giriş konsantrasyonları için nutrient ilaveli reaktörde %79-81 ve nutrient ilavesiz reaktörde ise %73-78 KOI artma verimlerine ulaşılmıştır [36]. Vinas atıksularının arıtıldığı AF sisteminde 2 günlük HAS değerinde 10,2 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ YO değerinde %84 KOI giderme verimi elde edilmiştir [21]. Mezbaaha atıksularının AF sisteminde arıtılabilirliği ile ilgili bir diğer çalışmada 1 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ YO için HAS 7,5 günde maksimum ve 1,9 gün HAS'de minimum KOI giderme oranları sırasıyla %95 ve %74 değerlerinde elde edilmiştir [37]. Manyok atıksularının yatay AF sistemi ile arıtılabilirlik çalışmasında ise, 4,3 g/L.gün YO değerinde 2,1 gün HAS'nde %98,4 KOI giderme verimine ulaşılmıştır [38]. Bu çalışma ile karşılaştırıldığında; düşük ya da daha yüksek KOI giderme verimlerinin elde edilmesinde atıksu karakterizasyonu, aşı çamurunun özellikleri ve işletme şartlarının etkili olduğu söylenebilir. İlave olarak AF'lerde YSm 'de daha etkili olmak üzere her iki işletme modu için filtre malzemesi doluluk oranlarındaki azalma ve YO'daki artma ile birlikte reaktörlerde KOI giderme verimleri azalmıştır. Show ve Tay [39] çalışmalarında bu duruma neden olarak, yüksek YO değerlerinde sistem performansındaki düşüşün kanallaşmadan ziyade biyokütle yıkanmasından kaynaklanabileceğini dolayısıyla sistem arızası ile kanallaşma arasındaki ilişkinin daha fazla araştırılması gerektiğini belirtmişlerdir. ADM1 modelinde biyokütle kaybının olmaması nedeniyle deneysel sonuçların aksine KOI giderme verimleri YO'lardaki artış ile artmıştır. Aksine ADM1 modelinde 0,5 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ YO (0,5 günde 0,196 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ %81 verim, ikinci gün sonunda 0,237 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ %77 verim) biyokütle kaybına neden olarak KOI verimlerini %4 oranında azaltmıştır. Bu durum, 1 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ YO için %1 verim kaybına neden olurken 2 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ için biyokütle artması olduğundan verim kaybı olmamıştır. Bu farklı sonuçların anlaşılabilmesi için daha fazla veriye ihtiyaç vardır. Modelde çözünmüş inert organik madde miktarları

toplam içeriğe göre %12 ve askıda partikül inert ise %0,1 oranında ihmal edilebilir seviyede tutulmuştur. Ancak, laboratuvar şartlarındaki çözünmüş inert içerik hakkında bu çalışma için yeterli veri bulunmamaktadır.

Farklı filtre malzemesi doluluk oranlarına sahip AF sistemlerinin performanslarının değerlendirildiği az sayıda çalışma mevcuttur. %40 doluluktaki AF ile sentetik kauçuk atıksu arıtımının araştırıldığı bir çalışmada, 5 günlük HAS için %86 KOI giderme verimi elde edilmiştir [16]. %80 doluluk oranındaki AF'de evsel kanalizasyon suyu arıtımının gerçekleştirildiği bir çalışmada ise, 3005 mg/L KOI giriş konsantrasyonu ve HAS 2 gün için %88,2 KOI giderimi elde edilmiştir [40]. Glikozun karbon kaynağı olarak kullanıldığı bir diğer çalışmada ise, %50 doluluk oranında AF'de 36 saat HAS için 3237 g/L.gün YO değerinde %86,91 KOI giderme verimi elde edilmiştir [41]. Anaerobik arıtılabilirlik çalışmalarında farklı konfigürasyonlara sahip olmakla birlikte gerek atıksu karakteristiği olarak benzerlik gösteren ve gerekse reaktörlerdeki filtre malzemesi doluluk oranlarının performans değerlendirmelerinin yapıldığı çalışmalar bu çalışma ile kıyaslama sağlama amaçlı olarak verilmiştir. 4 ayrı yukarı akışlı anaerobik hibrit reaktöründe farklı filtre malzemesi oranlarında (%50, %40, %25 ve %0,05) seramik filtre kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada bu çalışmada olduğu gibi daha yüksek filtre malzeme oranının reaktör içinde daha fazla biyokütle tutunmasını sağlayarak performansı iyileştirdiği belirlenmiştir [15]. Çalışmada, 2-4 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ YO değerlerinde tüm reaktörlerde artma veriminin %90'dan fazla olduğu ve reaktörlerde sırasıyla 7,0, 9,3, 4,1 ve 7,7 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ 'lük YO değerlerinde ilk iki reaktörde %90 giderme oranının korunmasına rağmen, %25 ve %0,05 doluluktaki reaktörlerde verimin %50'nin altında kaldığı gözlenmiştir. Bu çalışma ile benzer olarak, %50 PVC filtre malzemesi ile çalışılan aşağı akışlı anaerobik filtrede melas fermantasyon atıksuyunun arıtımında 2-8 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ YO aralığında %55-85 KOI giderimi sağlanmıştır [42]. Toplam reaktör yüksekliğinin %75, %60, %40 ve %20 doluluk oranlarındaki filtre malzemesine sahip 4 ayrı anaerobik hibrit reaktörde glikozun karbon kaynağı olarak kullanıldığı sentetik atıksuyun arıtılabilirlik çalışmasında ise, reaktör profili boyunca KOI giderimleri değerlendirilmiştir [43]. Sonuçta, filtre malzemesi oranının KOI gideriminde etkin olduğu, yüksek YO değerlerinde düşük KOI giderme verimlerinin aşırı YO değerlerinden ziyade aşırı hidrolik yükmeden kaynaklandığı ve 2 g/L.gün değerinden düşük YO değerinde filtre oranının reaktörlerin üzerinde çok az etki gösterdiği belirlenmiştir. Bira fabrikası atıksuyunu arıtan %40 filtre malzemesi doluluk oranında çalıştırılan anaerobik hareketli yatak biyofilm reaktöründe 18 saatlik HAS için 24 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ değerinin üzerindeki YO değerinde verimin %80'in altına düştüğü gözlenmiştir [44]. Filtre malzemesi doluluk oranlarının azalması ile reaktörlerdeki biyofilm ve buna bağlı olarak mikroorganizma miktarının azalması, oluşan uçucu yağ asitlerinin reaktörlerde birikimi, yukarı akıştan dolayı biyokütlenin reaktörlerde birikerek ölü bölgeler yaratması ve atıksuyun geçeceği yüzeyi azaltması verim azalmasında etken olabilecek nedenler arasında verilmektedir [45,46]. Bir asit faz reaktörünü takiben paralel olarak bağlanmış yeni bir teknoloji olan anaerobik yapılandırılmış yatak reaktörü (ASTBR) ile AÇY reaktörlerinin kombine işletildiği vinas atıksularının arıtılabilirlik çalışmasında, şok KOI yüklemelerindeki (15-30 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$) performanslar değerlendirilmiştir. Çalışmada, ASTBR reaktörünün şok yüklemelere karşı daha stabil özellik gösterdiği ve 25 $\text{kgKOI/m}^3.\text{gün}$ YO değerine kadar HAS 37 saat için KOI giderme veriminin %62,4'den %83,5 değerine yükseldiği, HAS'nin 18-20 saat aralığındaki şok yükleme oranında ise verimin %76,2'ye düştüğü belirlenmiştir [47]. Yine son dönemlerde geniş

uygulama alanı bulan anaerobik membran biyoreaktör teknolojisinin pilot ölçekte kullanıldığı şeker melası bazlı endüstriyel atıksuyun arıtılabilirlik çalışmasında, 3 kgKOİ/m².gün alansal yükleme oranında yaklaşık %70 arıtma verimi elde edilmiştir [48].

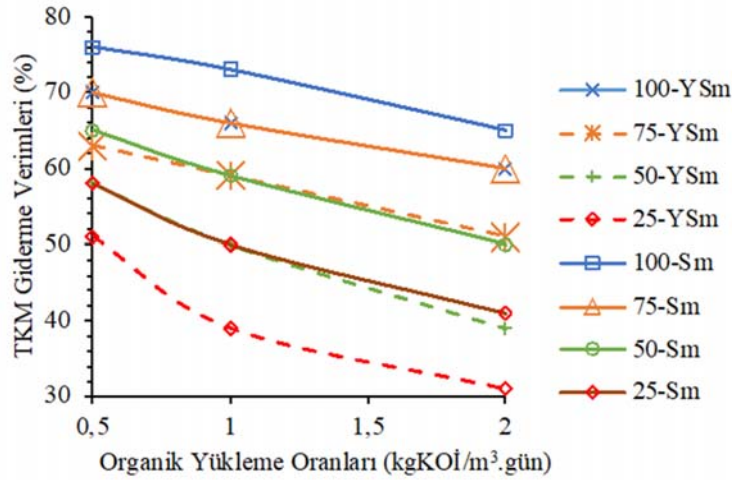
3.2.2. Filtre malzemesi paketleme oranının TKM giderme verimi üzerindeki etkisi (Influence of filter materyal-packing ratio on TKM removal performance)

Reaktörlere uygulanan YO değerlerinde TKM giderme verimleri Tablo 5’de, grafik gösterimleri ise Şekil 3’de verilmektedir. 2 kgKOİ/m³.gün YO değerinde daha etkin olmak üzere YO değerlerindeki artışla birlikte reaktörlerdeki filtre oranlarındaki azalmanın tüm reaktörlerde TKM verimini düşürdüğü ve bu durumun Sm’a (%27-48) göre YSm’da (%24-37) daha etkin olduğu belirlenmiştir. En yüksek ve en düşük TKM giderme verimleri sırasıyla Sm’de AF100 reaktöründe 0,5 kgKOİ/m³.gün YO’nda ve

YSm’de AF25 reaktöründe 2,0 kgKOİ/m³.gün YO’nda %76 ve %31 olarak elde edilmiştir. Bu çalışmaya göre daha düşük giderme verimlerinde olmak üzere, seyreltilmiş mandra gübresi atıksularının tam dolu AF sisteminde arıtılabilirlik çalışmasında 17, 10 ve 5 günlük HAS süreleri için TKM giderme verimleri sırasıyla %35, %25 ve %14 olarak belirlenmiştir [49]. Bu çalışmayla yakın değerlerde, reaktör yüksekliğine göre %80 doluluk oranında çalıştırılan AF sisteminde evsel kanalizasyon suyu arıtımında 3005 mg/L giriş KOİ konsantrasyonunda 84 saat HAS için %76,03 TKM verimi elde edilmiştir [40]. Gri su arıtımında kullanılan AF reaktöründe 170 mg/L KOİ giriş konsantrasyonu için TKM giderme verimi %16 olarak elde edilmiştir [50]. Manyok atıksularının yatay tam dolu AF sistemi ile arıtılabilirlik çalışmalarında 4,3 g/L.gün YO’nda 2,1 gün HAS’nde %89,9 TKM giderme verimi elde edilmiştir [38]. Couto vd. [50], kullanılan filtre malzemesinin yüksek özgül yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerinin TKM’nin giderilmesini desteklediğini belirtmiştir.

Tablo 5. AF’lerde YO’larına ve işletme modlarına bağlı ortalama TKM giderme verimleri
(Average TS removal efficiencies in AFs based on OLRs and operating modes)

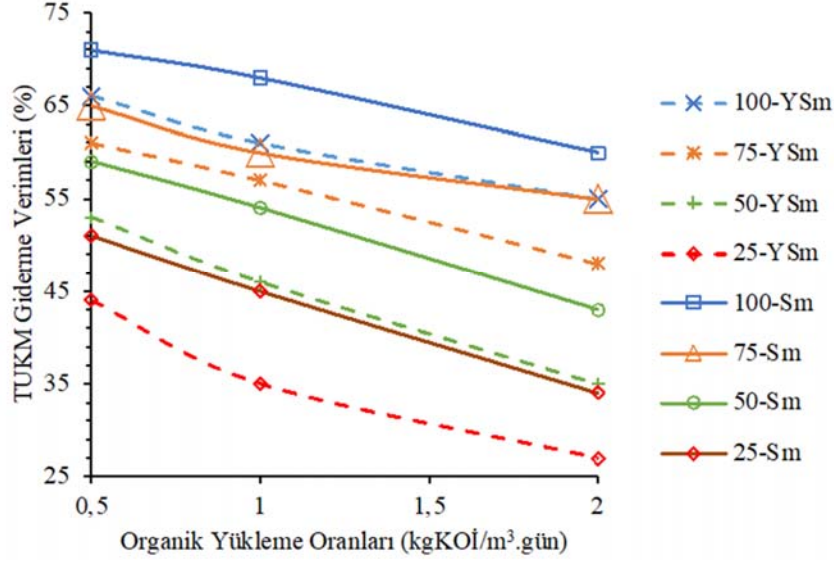
YO (kgKOİ/m ³ .gün)	TKM giderme verimleri (%)							
	AF100		AF75		AF50		AF25	
	YSm	Sm	YSm	Sm	YSm	Sm	YSm	Sm
0,5	70	76	63	70	58	65	51	58
1,0	66	73	59	66	50	59	39	50
2,0	60	65	51	60	39	50	31	41



Şekil 3. YO’larının ve işletme modlarının TKM giderme verimlerine etkisi (Effect of OLRs and operating modes on TS removal efficiencies)

Tablo 6. AF’lerde YO’larına ve işletme modlarına bağlı ortalama TUKM giderme verimleri
(Average TVS removal efficiencies in AFs based on OLRs and operating modes)

YO (kgKOİ/m ³ .gün)	TUKM giderme verimleri (%)							
	AF100		AF75		AF50		AF25	
	YSm	Sm	YSm	Sm	YSm	Sm	YSm	Sm
0,5	66	71	61	65	53	59	44	51
1,0	61	68	57	60	46	54	35	45
2,0	55	60	48	55	35	43	27	34



Şekil 4. YO'ları ve işletme modlarının TUKM giderme verimlerine etkisi (Effect of OLRs and operating modes on TVS removal efficiencies)

3.2.3. Filtre malzemesi paketleme oranının TUKM giderme verimi üzerindeki etkisi (Influence of filter materyal-packing ratio on TVS removal performance)

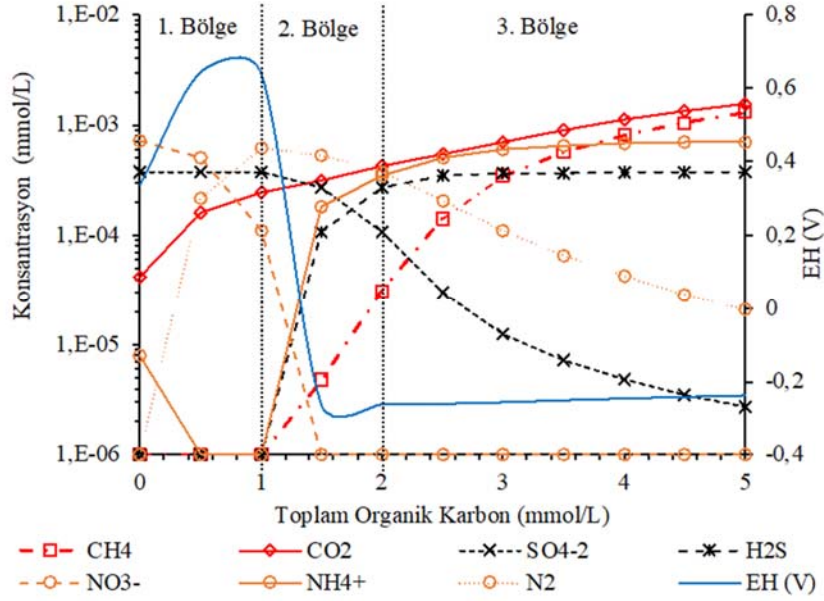
TUKM giderme verimleri (Tablo 6), KOİ ve TKM giderme verimlerinde olduğu üzere YO değerlerindeki artışa ve reaktörlerdeki filtre malzemesindeki azalışa bağlı olarak azalmıştır (Şekil 4). Diğer işletme parametrelerindeki sonuçlarla uyumlu olarak, maksimum ve minimum TUKM giderme verimleri maksimum değerde Sm'de AF100 reaktöründe 0,5 kg KOİ/m³.gün YO'nda %71 ve minimum değerde YSm'de AF25 reaktöründe 2,0 kgKOİ/m³.gün YO'nda %27 olarak elde edilmiştir. YO'ndaki artış ve filtre oranlarındaki azalma reaktörlerde Sm ve YSm modlarında sırasıyla %33-51 ve %28-43 aralığında TUKM'de verim kayıpları oluşturmuştur. Seyreltilmiş mandra gübresi atıksuyunun tam dolu AF ile arıtımında değişken 13,83-31,94 kg/m³ giriş KOİ konsantrasyonlarında 17 günlük HAS için %40-%60 aralığında değişken KOİ giderme verimleri ile %30-40 aralığında değişken TUKM giderme verimlerine ulaşılmıştır [49]. Çalışmada, bu çalışmada olduğu gibi YO değerlerindeki artış KOİ, TS ve TUKM giderme verimlerinde azalmaya neden olmuştur. İlave olarak bu çalışmanın aksine çok daha yüksek HAS değerlerine rağmen daha düşük giderme verimlerinin elde edilmesinde seyreltmeye rağmen atıksu karakterizasyonunun öncelikle etkin parametre olduğu anlaşılmaktadır. Pazaryeri atıklarının anaerobik çoklu çürütmesinin incelendiği bir çalışmada, bu çalışmayla benzer olarak artan yükleme oranlarında anaerobik çürütücü reaktörde uçucu katı madde birimi gözlenmiştir [51]. AF75 reaktöründe Sm sonuçlarıyla karşılaştırılabilecek bir diğer çalışmada ise, 3005 mg/L giriş KOİ değeri için %80 filtre malzemesi doluluk oranındaki AF sistemi ile evsel kanalizasyon suyunun arıtılmasında HAS 84 saat için %95,59 TUKM verimine ulaşılmıştır [40]. Bu çalışmaya kıyasla çok daha yüksek arıtma veriminin elde edilmesinde HAS süresinin uzunluğu ve kanalizasyon atıksuyu karakterizasyonu gibi bazı parametrelerin verimde etkin olduğu söylenebilir.

3.2.4. ADM1 temelinde PHREEQCI ve deneysel sonuçların değerlendirilmesi (PHREEQCI and evaluation of experimental results on the basis of ADM1)

AF sistemlerinde arıtma verimlerini etkileyen en önemli bileşenler arasında giriş atıksu kalitesi, reaktör tasarımı, filtre malzemesi, YO ve HAS gibi tasarım parametreleri yer almaktadır. Ancak, anaerobik arıtma sistemleri için temel yaklaşım arıtma verimleri elde etmenin

yanında aslen oluşan süreçlerin anlaşılması ve uygun bir tasarımda yönetilebilmesi ile ilişkili biyogaz verimlerinin sağlanmasıdır. Enzman vd. [52] göre, mikrobiyal aktivite sürücülüğünde organik madde parçalanmasına bağlı oluşan biyogazın bileşimi %40'a kadar CO₂, su, hidrojen sülfür ve diğer eser gazları içerebilmektedir. Şekil 2'de bu çalışmada varsayılan girdi bileşenlerine göre elde edilebilecek olası maksimum biyogaz dağılımı ADM1 temelinde PHREEQCI yazılımı ile hesaplanmış olarak verilmiştir. Model sonuçlarına göre, oluşan biyogaz kompozisyonu %73,2 CH₄, %21,3 CO₂ ve %5,5 su buharından oluşmaktadır. YO'nun artması stabil ve homojen şartlardaki denge koşullarında gaz kompozisyonunda bir değişikliğe neden olmamaktadır. Ancak, gerçekte atıksu karakterizasyonundan reaktör pH koşullarına kadar sistemin stabil şartlarda kalmasını engelleyebilecek çok fazla etken bulunmaktadır. Örneğin, reaktör sıcaklığının artması su buharı miktarını artırırken bağlı olarak karışımındaki CH₄ ve CO₂ miktarlarında azalmaya neden olabilmektedir. Ayrıca, buharlaşma kayıpları çözünen iyonların derişimini de artırarak biyolojik aktivite için artan tuzlulukla başa çıkmayı da gerektirmektedir. Doğal metan oluşumu, mikrobiyal aktivite ile ilişkili veya termojenik kaynaklı olabilir. Termojenik oluşum biyolojik yapıdan bağımsız yer yüzeyinin birkaç kilometre derinliklerindeki petrol oluşumu ile ilişkilendirilmektedir [32]. Biyojenik metan ise, aşamalı karmaşık biyolojik tepkimeler yoluyla oluşur [53-55]. Metanojen mikroorganizmalar, morfoloji ve fizyolojik parametrelerde yüksek çeşitlilik gösteren ve farklı anaerobik habitatlarda yaygın olarak bulunan bir gruptur [52]. Dahası, farklı optimum sıcaklıklar, pH ve tuzluluk gibi ortam şartlarına göre çeşitlilik de gösterir [52,56,57,58]. Anaerobik şartlarda, metanojenik mikroorganizmalar substrat için sülfat ve demir indirgeyici bakteriler gibi etkin biyokütleli oluşturan popülasyon ile rekabet halindedir. Genel olarak, metan oluşumunun baskın süreçleri indirgen şartlarda CO₂'nin serbest hidrojen tarafından indirgenmesi ya da fermentasyon kaynaklıdır. Fermentasyonda metanojenik bakteriler için çok daha az rekabet ortamı bulunmaktadır.

Melas içerikli atıksular çok çeşitli organik ve inorganik maddeler içermektedir. Genel olarak ortalama değerlerde melas içeriği %50 şeker (%35 sakkaroz, %7 glikoz, %8 fruktoz), %20 su ve %30 oranında N, P ve sülfat içerikli diğer maddelerden oluşmaktadır. Şeker yapısında sakkaroz (C₁₂H₂₂O₁₁), glikoz ve fruktoz (C₆H₁₂O₆) gibi karbon, hidrojen ve oksijen içeren bileşikler bulunmaktadır. Bu durumda, organik madde parçalanmasına eşlik eden mikrobiyal aktiviteye bağlı olarak ortamdaki oksijen sağlayıcı oranında CO₂ ve



Şekil 5. Nitrat ve sülfat indirgemesinin çözünmüş organik karbon bozunması tarafından yönlendirilen EH potansiyeli üzerindeki etkisi (PHREEQCI modeli)
(Effect of nitrate and sulfate reduction on EH potential driven by dissolved organic carbon degradation (PHREEQCI model))

mikrobiyal aktivite sürücülüğünde CH₄ dönüşümü gerçekleşmektedir. Şekil 5'de suda çözünmüş organik karbon artışına bağlı olarak yükseltgen şartlardan indirgen şartlara geçişte oluşan süreç ve çözünmüş türler kütle dengesi prensiplerinde üç ayrı bölge ayırımı yapılmıştır. İlk bölge denitrifikasyona bağlı oksidant artışı, ikinci bölge SO₄²⁻ indirgenmesi ve indirgen şartlara geçişi ve üçüncü bölge ise indirgen şartların hakimiyetinde metan oluşumunu temsil etmektedir. TOK parçalanmasına bağlı olarak CO₂ gaz çıkışı her üç bölgede de oluşmaktadır. Ancak, 1 mmol/L organik karbon parçalanmasına kadar öncelikle denitrifikasyon süreci etkinliğinde NO₃⁻ ve NH₄⁺ derişimi azalırken N₂ gaz derişimi artmaktadır. Bu durumda, sisteme dahil olan NO₃⁻ derişimi artırma süreçlerinde önemli bir EH değişimine neden olabilir niteliktedir. İndirgen şartların artmasına bağlı olarak özellikle üçüncü bölgede ortamda NH₄⁺ derişimi artarken N₂ gaz derişimi azalmaktadır. SO₄²⁻ indirgenmesi ikinci bölgede başlarken H₂S gaz konsantrasyonu en yüksek seviyeye üçüncü bölgede ulaşmaktadır. Metan oluşumu oldukça düşük verimlerde ikinci bölgede başlarken en yüksek verimler organik madde artışında üçüncü bölgede gerçekleşmektedir.

Deneysel çalışmada arıtma veriminin YO'ların artışıyla ters orantılı olduğu gözlenmiştir. Bunun temel nedenleri arasında artan substrat yüklemesi ile substrat bileşimine de bağlı olarak farklı süreçlerde rol alan farklı bakteri aktivitesinin ve uçucu yağ asitlerinin birikiminin metanojenizi baskılaması, tuzluluk, pH, EH ve süreç değişkenliği olabilir. Sonuçta, farklı mikroorganizmaların inhibisyona karşı duyarlılığı, substrat alım oranını azaltarak genel sistem performansı üzerinde güçlü bir etkiye sahip olabilir [59]. Şekil 5'e göre, 1. Bölgede denitrifikasyon reaktörde EH değerinin artmasına neden olarak indirgen şartlara geçişi engellemektedir. ADM1, nitrat indirgenmesi gibi alternatif elektron kabul eden süreçleri hesaba katmaz [60]. N oksitlerin (nitrat, nitrit, nitrik oksit ve nitroz oksit) metanojenizin baskılanmasına yol açtığı [61] ve nitrat indirgemesinin fermentatif/metanojenik sistemler üzerindeki etkisinin, redoks kayması, substrat rekabeti ve ara N oksitler tarafından inhibisyonun sonucu olabileceği [62], nitrat ilavesi üzerine metanojenizin baskılanması ve inhibisyonunun redoks potansiyelindeki artışla ilgili

olmadığı [63] saptanarak, inhibitör etkisi denitrifikasyon ara ürünlerine atfedilmiştir [64, 65]. Bu çalışmada melas içeriği hariç giriş KOİ konsantrasyonlarına göre örneğin 1000 mg/L KOİ için sentetik atıksuya üre kaynaklı eklenen 43 mg/L N (3,07 mmol; 190,4 mg/L eşdeğer NO₃⁻) bulunmaktadır. Ayrıca giriş 4000 mg/L KOİ yüklemesinde bu değer 4 kata kadar (761,6 mg/L eşdeğer NO₃⁻) artmaktadır. Şekil 5'de verilen model çalışmasına göre sadece 1 mmol nitratın (60,0 mg/L) azota dönüşümü (denitrifikasyon) için indirgen şartlara ulaşmada 1,5 mmol karbonun tüketilmesi gerektiğinden metanlaşma safhasına geçiş süreci uzamaktadır.

2. Bölgede, EH değerinin azalması ortamda bulunan SO₄²⁻ miktarına bağlıdır. Yüksek SO₄²⁻ konsantrasyonları hem SO₄²⁻ indirgeyici biyokütle artmasına hem de indirgen şartlara geçişi geciktirecektir. Sela-Adler vd. [66] göre, metanojenizin başlamasını ve yoğunluğunu kontrol eden ana faktörler sülfat indirgenme hızı ve substrat mevcudiyetidir. Sülfat indirgeyen bakteriler, fermenterler ve metanojenik mikroorganizmalar arasındaki substrat rekabeti, ilgili mikroorganizmaların maksimum spesifik kullanım hızı ve yarı doygunluk sabiti tarafından kontrol edilir [67]. ADM1 modeli, tüm mikroorganizmalar için pH inhibisyonunu, asetojenik mikroorganizmalardan (yani valerat, butirat ve propiyonat indirgeyicileri) hidrojen inhibisyonunu ve asetoklastik metanojenlerden serbest amonyak inhibisyonunu içermesine rağmen sülfat indirgemesi dahil edilmediğinden H₂S inhibisyonu modele dahil edilmemiştir [20]. Ayrıca, deneysel çalışmada YO'larındaki artışa karşılık verim kaybı nedenleri arasında giriş atıksu bileşimindeki SO₄²⁻ konsantrasyonu inhibisyonu ilave edilebilir. Giriş sentetik atıksuyunda, şebeke suyu kaynaklı 404,4 mg/L ve tüm YO değerlerinde iz element (Mn, Mg ve Fe) eklenmesine bağlı olarak 103,3 mg/L ile toplamda 507,7 mg/L sülfat bulunmaktadır. Buna ek olarak Na₂S₂O₅ kaynaklı S eşdeğeri 252,6 mg/L sülfat bulunmakla birlikte sülfürün ne kadar sülfat ürettiği belirsizdir. Ayrıca, artan KOİ giriş değerlerinde melas içeriğinde bulunabilecek sülfat miktarlarının da ek etkisi olabilir. Bu nedenle sentetik atıksu kaynaklı nitrat ve sülfat miktarlarına bağlı inhibisyon ADM1 model sonuçlarının daha yüksek KOİ giderme verimleri oluşturmada etken noktalardan

birisi olabilir. YO arttırıldıkça aynı bir HAS değeri için KOİ performansındaki düşmenin en önemli nedenlerinden biri uçucu yağ asitlerinin birikimi kaynaklı olabilir ancak çalışma kapsamında bu parametre ölçülmemiştir. Model sonuçlarında ise uçucu yağ asitlerinin reaktördeki konsantrasyonları oldukça düşük değerlerde elde edilmiştir. 3. Bölgede ise, sistemden sülfat azalmasına bağlı olarak CH₄ üretimi artmaya başlamış ve EH indirgen şartlara geçmiştir.

McFarland ve Jewell [68], sakarozun (10 gKOİ/L) fermantasyonunda 0,8 g SO₄²⁻/L'de maksimum CH₄ üretiminin %30'a düştüğünü bulmuştur. Ayrıca, şeker pancarı melasının (12 gKOİ/L) bozunmasından elde edilen biyogazdaki CH₄ içeriği ise, 3 g/L'lik bir SO₄²⁻ konsantrasyonunda yarı yarıya azalmıştır [69]. Lackner vd.'lerinin [70], selülozun termofilik bozunmasında sülfat ilavesinin karbon akışı ve mikrobiyal topluluk üzerine etkisini araştırdıkları çalışmada sistemde sülfat bulunmadığında metan üretiminin hızla arttığını gözlenmiştir. Anaerobik çürütmede madde akış analizinin, atık yönetim sistemlerinde çevresel hedeflere yönelik karar vermede değerli bir araç olduğu bilinmektedir [71]. Bu konuda çalışmalar gerçekleştirilmekle birlikte [72, 73], anaerobik çürütmede her bir ara ürünün oranını araştırmak için metabolik yollarda karbon akışının sayısal değerlendirmesini geleneksel testlerle elde etmek oldukça zordur [74]. İlave olarak girdi karakterizasyonundaki değişimler bu çalışmaların yinelenmesini gerektirecektir. Bununla birlikte, modelleme benzetim yoluyla tercih edilen metanojenik yolların elde edilmesini [74] ve anaerobik süreçte inhibisyon etkisi oluşturan bileşenlerin daha fazla sayısallaştırılmasını sağlayarak arıtma etkinliğini değerlendirmek için kullanılabilir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, şeker pancarı melası içeren sentetik atıksuyun AF reaktörlerinde filtre malzemesi doluluk oranlarının 4 kat azalmasına karşılık YO'nun 4 kat arttırılması durumunda Sm ve YSm'larda KOİ, TKM ve TUKM parametrelerinde arıtma verimlerinin değişimi incelenmiştir. İşletme şartlarında, Sm ve YSm için KOİ parametresinde benzer oranlarda verim kaybı oluşurken, Sm'daki işletimden YSm'a göre TKM ve TUKM parametreleri daha fazla etkilenerek daha yüksek verim kayıplarının elde edilmesine neden olmuştur.

Sm'da AF100 verileri kullanılarak 3 farklı YO'nda ADM1 temelli PHREEQCI yazılımında süreç modellenmiş, ancak elde edilen sonuçlara göre deneysel verilerin aksine KOİ giderme verimleri YO'lardaki artış ile artma eğilimi göstermiştir. ADM1 modeli ve deneysel veriler arasındaki farkı anlayabilmek için PHREEQCI yazılımı ile gerçekleştirilen model çalışmasında atmosfere kapalı şartlarda organik karbon parçalanması sürücülüğündeki denitrifikasyon ve sülfat indirgenmesinin metanojenezi baskılayabileceği belirlenmiştir. Baskı, substrat rekabetine bağlı biyokütle değişimi, redoks kayması, sentetik atıksu içeriğindeki N oksitler ve sülfat konsantrasyonu kaynaklı inhibisyonu olabilir. Ayrıca ADM1 modeli, nitrat ve sülfat indirgenmesi gibi alternatif elektron kabul eden süreçleri model hesaplarına katmamaktadır. Bu durum, ADM1 model sonuçlarının laboratuvar ölçekli çalışma sonuçlarına göre daha yüksek KOİ giderme verimleri oluşturmasında önemli bir etken olabilir. Ancak, eksikliklere rağmen ADM1 modeli ve PHREEQCI yazılımı birlikteliğindeki anaerobik çürütme modeli gerçek sistemlerdeki sorunların anlaşılması ve çözümünde çok önemli karar desteği sağlayabilecek güçlü bir araçtır. PHREEQCI yazılımı desteğinde nitrat ve sülfat indirgenme süreç inhibisyonunun ADM1 modeline eklenmesi gerçek ölçekli işletme sorunlarının daha açık bir şekilde anlaşılması ve çözüm geliştirilmesinde çok yararlı olabilir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Yazarlar, Pakmaya Ekmek Mayası Fabrikası'na (İzmir, Türkiye) desteklerinden dolayı teşekkür eder.

Kaynaklar (References)

1. Kumar G.S., Gupta S.K., Singh G., Biodegradation of distillery spent wash in anaerobic hybrid reactor, *Water Res.*, 41 (4), 721-730, 2007.
2. Deveci N., Çiftçi G., A mathematical model for the anaerobic treatment of Baker's yeast effluents, *Waste Manage.*, 21, 99-103, 2001.
3. Pena M., Coca M., Gonzalez G., Rioja R., Garcia, M.T., Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone, *Chemosphere*, 51 (9), 893-900, 2003.
4. Pala A., Erden G., Decolorization of a baker's yeast industry effluent by fenton oxidation, *J. Hazard. Mater.*, 127 (1-3), 141-148, 2005.
5. Suvilampi J., Lehtomäki A., Rintala J., Comparison of laboratory-scale thermophilic biofilm and activated sludge processes integrated with a mesophilic activated sludge process, *Bioresour. Technol.*, 88 (3), 207-214, 2003.
6. Satyawali Y., Balakrishnan M., Treatment of distillery effluent in a membrane bioreactor (MBR) equipped with mesh filter, *Separation and Purification Technology*, 63 (2), 278-286, 2008.
7. Carrondo M.J.T., Silva J.M.C., Figueira M.I.I., Ganho R.M.B., Oliveira J.F.S., Anaerobic filter treatment of molasses fermentation wastewater. *Water Sci. Technol.*, 15 (8-9), 117-126, 1983.
8. Sanchez R.F., Coradoba P., Sineriz F., Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from the sugar cane molasses, *Biotechnol. Bioengng.*, 27, 1710-1716, 1985.
9. Boopathy R., Tilche A., Anaerobic digestion of high strength molasses wastewater using hybrid anaerobic baffled reactor, *Water Res.*, 25 (7), 785-790, 1991.
10. Ren N., Li J., Li B., Wang Y., Liu S., Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (15), 2147-2157, 2006.
11. de Aquino S., Fuess L.T., Pires E.C., Media arrangement impacts cell growth in anaerobic fixed-bed reactors treating sugarcane vinasse: Structured vs. random biomass immobilization, *Bioresour. Technol.*, 235, 219-228, 2017.
12. Cheng C., Zhou Z., Qiu Z., Yang J., Wu W., Pang H., Enhancement of sludge reduction by ultrasonic pretreatment and packing carriers in the anaerobic side-stream reactor: performance, sludge characteristics and microbial community structure, *Bioresour. Technol.*, 249, 298-306, 2018.
13. Zheng Y., Cheng C., Zhou Z., Pang H., Chen L., Jiang L., Insight into the roles of packing carriers and ultrasonication in anaerobic side-stream reactor coupled membrane bioreactors: sludge reduction performance and mechanism, *Water Res.*, 155, 310-319, 2019.
14. Zinatizadeh A.A., Mohammadi P., Mirghorayshi M., Ibrahim S., Younesi H., Mohamed A.R., An anaerobic hybrid bioreactor of granular and immobilized biomass for anaerobic digestion (AD) and dark fermentation (DF) of palm oil mill effluent: Mass transfer evaluation in granular sludge and role of internal packing, *Biomass Bioenergy*, 103, 1-10, 2017.
15. Oleszkiewicz J.A., Hall E.R., Oziemblo J.Z., Performance of laboratory anaerobic hybrid reactors with varying depths of media, *Environ. Technol. Lett.*, 7, 445-452, 1986.
16. Ismail N.F., Suja F., Effect of hydraulic retention times on the performance of a partially packed upflow anaerobic fixed film system in the treatment of synthetic rubber processing wastewater, *Int. J. Recent Technol. Eng.*, 8 (1S), 43-49, 2019.
17. Ismail N.F., Suja F., Zawawi S.M., Kinetic evaluation of a partially packed upflow anaerobic fixed film reactor treating low-strength synthetic rubber wastewater. *Heliyon*, 6 (3), 1-7, 2020.
18. Lettinga G., Hulshoff Pol, L.W., Koster I.W., Wiegant W.M., De Zeeuw W.J., Rinzema A., Grin P.C., Roersma R.E., Hobma S.W., High-rate anaerobic wastewater treatment using the UASB reactor under a wide range of temperature conditions, *Biotechnol. Genetic Eng. Rev.*, 2, 253-284, 1984.
19. Wang K., Zhou Z., Zheng Y., Jiang J., Huang J., Qiang J., An Y., Jiang L., Jiang L.M., Wang Z., Understanding mechanisms of sludge in situ reduction in anaerobic side-stream reactor coupled membrane

- bioreactors packed with carriers at different filling fractions, *Bioresour. Technol.*, 316, 2012.
20. Batstone D.J., Keller J., Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). *Water Sci. Technol.*, 47 (12), 199–206, 2003.
 21. Silva F., Nadais H., Prates A., Arroja L. Capela I., Modelling of anaerobic treatment of evaporator condensate (EC) from a sulphite pulp mill using the IWA anaerobic digestion model no. 1 (ADM1), *Chem. Eng. J.*, 148 (2–3), 319–326, 2009.
 22. Hinken L., Huber M., Weichgrebe D., Rosenwinkel K.-H., Modified ADM1 for modelling an UASB reactor laboratory plant treating starch wastewater and synthetic substrate load tests, *Water Res.*, 64, 82–93, 2014.
 23. Huber P., Neyret C., Fourest E., Implementation of the anaerobic digestion model (ADM1) in the PHREEQC chemistry engine, *Water Sci. Technol.*, 76, 1090–1103, 2017.
 24. Li D., Lee I., Kim H., Application of the linearized ADM1 (LADM) to lab-scale anaerobic digestion system, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (3), 105193, 2021.
 25. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. US Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chapter A43, 497 s., 2013.
 26. Appelo C.A.J., Model a CSTR reactor with PHREEQC, <http://www.hydrochemistry.eu/exmpls/cstr.html>, 2016, Erişim tarihi Ekim 1, 2021.
 27. Özgünerge, E., Effects of filter ratio and operation mode on the efficiency of anaerobic filter treating molasses wastewater, D.E.Ü. Fen Bilimleri Ens., Y. Lisans tezi, Supervisor: Assist.Prof.Dr. Sevgi Tokgöz Güneş, 2008.
 28. Wilkie A., Collieran E., Start-up of anaerobic filters containing different support materials using pig slurry supernatant, *Biotechnol. Lett.*, 6 (11), 735–740, 1984.
 29. APHA-AWWA, WEF, Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th Edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 1992.
 30. OECD, Consensus Document on Compositional Considerations for New Varieties of Sugar beet: Key Food and Feed Nutrients and Anti-Nutrients, OECD Environmental Health and Safety Publications Series on the Safety of Novel Foods and Feeds No. 3, <https://www.oecd.org/env/ehs/biotrack/46815157.pdf>, Erişim tarihi Ekim 1, 2021.
 31. Kobyta M., Delipinar S., Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 154, 1133–1140, 2008.
 32. Appelo C., Postma D., Geochemistry, Groundwater and Pollution. 2nd Edition, CRC Press, Balkema, Rotterdam, 2005.
 33. Sincero A.P., Sincero G.A., Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater (1st ed.). CRC Press, Boca Raton, 2002.
 34. Mobley H.L.T., Hausinger, R.P., Microbial ureases: significance, regulation, and molecular characterization *Microbiol Rev.*, 53 (1), 85–108, 1989.
 35. Young J.C., Yang B.S., Design considerations for full-scale anaerobic filters, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 61, 1576–1587, 1989.
 36. İşcen C.F., İlhan S., Yıldırım E., Anaerobic treatability and methane production potential of industrial wastewaters in Eskişehir, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi, 19 (2), 35–45, 2006.
 37. Triitt W.P., Kang Ho., Slaughterhouse wastewater treatment in a bamboo ring anaerobic fixed-bed reactor, *Environ. Eng. Res.*, 23 (1), 70–75, 2018.
 38. Watthier E., Andreani C.L., Torres D.G.B., Kuczman O., Tavares M.H.F., Lopes D.D., Gomes S.D., Cassava Wastewater Treatment in Fixed-Bed Reactors: Organic Matter Removal and Biogas Production. *Front. Sustain. Food Syst.*, 3 (6), 1–8, 2019.
 39. Show K.Y., Tay J.H., Influence of support media on biomass growth and retention in anaerobic filters, *Water Res.*, 33 (6), 1471–1481, 1999.
 40. Shubaashini T., Kumar A.J., Performance evaluation of UFAPB reactor for treatment of domestic sewage, *Int. J. Eng. Res. Technol.*, 4 (10), 2015.
 41. Yousefzadeh S., Ahmadi E., Gholami M., Ghaffari H.R., Azari A., Ansari M., Miri M., Sharafi K., Rezaei S., A comparative study of anaerobic fixed film baffled reactor and up-flow anaerobic fixed film fixed bed reactor for biological removal of diethyl phthalate from wastewater: a performance, kinetic, biogas, and metabolic pathway study, *Biotechnol. Biofuels*, 10 (139), 2017.
 42. Athanasopoulos N., Anaerobic treatment of beet molasses alcoholic fermentation wastewater in a downflow filter, *Resour. Conserv.*, 15, 147–150, 1987.
 43. Wu M., Wilson F., Tay, J.H., Influence of media-packing ratio on performance of anaerobic hybrid reactors, *Bioresour. Technol.*, 71 (2), 151–157, 2000.
 44. Di Biase A., Devlin T.R., Kowalski, M.S., Oleszkiewicz J.A., Performance and design considerations for an anaerobic moving bed biofilm reactor treating brewery wastewater: Impact of surface area loading rate and temperature, *J. Environ. Manage.*, 216 (15), 392–398, 2018.
 45. Weiland P., Wulfert K., Anaerobic treatment of stillage using different pilot-scale fixed bed reactors in up and downflow mode of operation”, IAWPRC, Alicante-Spain, 147– 154, 24–26 September, 1990.
 46. Athanasopoulos N., Karadimitris T., Effect of media design on the performance of cotton fabric desizing and scouring wastewater treatment in upflow anaerobic filters, *Resour. Conserv. Recycl.*, 1, 123–129, 1988.
 47. Fuess L.T., Kiyuna L.S.M., Ferraz A.D.N., Persinoti G.F., Squina F.M., Garcia M.L., Zaiat M., Thermophilic two-phase anaerobic digestion using an innovative fixed-bed reactor for enhanced organic matter removal and bioenergy recovery from sugarcane vinasse. *Appl. Energy*, 189, 480–491, 2017.
 48. Turker M., Dereli R.K., Long term performance of a pilot scale anaerobic membrane bioreactor treating beet molasses based industrial wastewater, *J. Environ. Manage.*, 278, 2021.
 49. Zaher U., Frear C., Pandey P., Chen S., Evaluation of a new fixed-bed digester design utilizing large media for flush dairy manure treatment, *Bioresour. Technol.*, 99, 8619–8625, 2008.
 50. Couto E.A., Calijuri M. L., Assemany P.P., Santiago A.F., Lopes L.S., Greywater treatment in airports using anaerobic filter followed by UV disinfection: An efficient and low cost alternative, *J. Cleaner Prod.*, 106, 372–379, 2015.
 51. Sarıkaya F., Erdirencelebi D., Optimization of anaerobic co-digestion of sewage sludge with fruit and vegetable wastes (FVW): Methane production potential, process performance and stabilized sludge quality, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (3), 1493–1508, 2022.
 52. Enzmann F., Mayer F., Rother M., Holtmann D., Methanogens: biochemical background and biotechnological applications, *AMB Expr.*, 8, 1, 2018.
 53. Vogels G.D., Keltjens J.T., Van Der Drift C., Biochemistry of methane production, In: Zehnder AJB (Ed) *Biology of anaerobic microorganisms*, John Wiley&Sons, New York, 707–770, 1988.
 54. Conrad R., Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments, *FEMS Microbiol. Ecol.* 28, 193–202, 1999.
 55. Whiticar M.J., Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane, *Chem. Geol.* 161, 291–314, 1999.
 56. Bräuer S.L., Cadillo-Quiroz H., Yashiro E., Yavitt, J.B., Zinder S.H., Isolation of a novel acidiphilic methanogen from an acidic peat bog, *Nature*, 442, 192–194, 2006.
 57. Bräuer S.L., Cadillo-Quiroz H., Ward R.J., Yavitt J.B., Zinder S.H., *Methanoregula boonei* gen. nov., sp. nov., an acidiphilic methanogen isolated from an acidic peat bog, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 61, 45–52, 2011.
 58. Sorokin D.Y., Abbas B., Merkel A.Y., Rijpstra W.I.C., Damste J.S.S., Sukhacheva M.V., van Loosdrecht M.C.M., *Methanosalsum natronophilum* sp. nov., and *Methanocalculus alkaliphilus* sp. nov., haloalkaliphilic methanogens from hypersaline soda lakes, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 65, 3739–3745, 2015.
 59. Cassidy J., Lubberding H.J., Esposito G., Keesman K.J., Lens P.N.L., Automated biological sulphate reduction: A review on mathematical models, monitoring and bioprocess control, *FEMS Microbiol. Rev.*, 39, 823–853, 2015.
 60. Tugtas A.E., Tezel U., Pavlostathis S.G., An extension of the Anaerobic Digestion Model No. 1 to include the effect of nitrate reduction processes, *Water Sci. & Technol.* 54 (4), 41–49, 2006.
 61. Scheid D., Stubner S., Conrad R., Effects of nitrate- and sulfate-amendment on the methanogenic populations in rice root incubations, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 43 (3), 309–315, 2003.
 62. Roy R., Conrad R., Effect of methanogenic precursors (acetate, hydrogen, propionate) on the suppression of methane production by

- nitrate in anoxic rice field soil, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 28 (1), 49–61, 1999.
63. Kluber D.H. Conrad R., Effects of nitrate, nitrite, NO, and N₂O on methanogenesis and other redox processes in anoxic rice field soil, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 25, 301–318, 1998.
64. Roy R. Conrad R., Effect of methanogenic precursors (acetate, hydrogen, propionate) on the suppression of methane production by nitrate in anoxic rice field soil, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 28 (1), 49–61, 1999.
65. Rousseau P., Steyer J.-P., Volcke E.I.P., Bernet N., Beline F., Combined anaerobic digestion and biological nitrogen removal for piggery wastewater treatment: a modelling approach, *Water Sci. & Technol.*, 58.1, 2008.
66. Sela-Adler M., Ronen Z., Herut B., Antler G., Vigderovich H., Eckert W., Sivan O., Co-existence of methanogenesis and sulfate reduction with common substrates in sulfate-rich Estuarine sediments, *Front. Microbiol.*, 8, 766, 1-11, 2017.
67. Robles Á., Ruano M.V., Charfi A., Lesage G., Heran M., Harmand J., Seco A., Steyer J.-P., Batstone D.J., Kim J., Ferrer J., A review on anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) focused on modelling and control aspects, *Bioresour. Technol.*, 270, 612–626, 2018.
68. McFarland M.J., Jewell W.J., The effect of sulfate reduction on the thermophilic (55°C) methane fermentation process, *J. Ind. Microbiol.*, 5, 247–257, 1990.
69. Colleran E., Pender S., Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of sulphate-containing wastewaters, *Water Sci Technol.*, 45, 231–235, 2002.
70. Lackner N., Wagner A.O., Illmer P., Effect of sulfate addition on carbon flow and microbial community composition during thermophilic digestion of cellulose, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 104, 4605–4615, 2020.
71. Urtnowski-Morin C., Tanguay-Rioux F., Legros, R., Spreutels L., Upgrading waste material flow analysis with process models: The case of anaerobic digestion, *J. Cleaner Prod.*, 298, 126695, 2021.
72. Jensen M.B., Møller J., Scheutz C., Assessment of a combined dry anaerobic digestion and post-composting treatment facility for source-separated organic household waste, using material and substance flow analysis and life cycle inventory, *Waste Manag.*, 66, 23-35, 2017.
73. Treadwell J.L. Clark O.G., Bennett E.M., Dynamic simulation of phosphorus flows through Montreal's food and waste systems, *Resour. Conserv. Recycl.*, 131, 122-133, 2018.
74. Sun H., Yang Z., Shi G., Arhin S.G., Papadakis V.G, Goula M.A., Zhou L., Zhang Y., Liu G., Wang W., Methane production from acetate, formate and H₂/CO₂ under high ammonia level: Modified ADM1 simulation and microbial characterization, *Sci. Total Environ.*, 783, 147581, 2021.

