

## Anaerobik çürütme prosesi ile stabilize edilen arıtma çamurları için modeller ve ADM1

### Models and ADM1 for stabilized sewage sludge by anaerobic digestion process

Murat Mert OTUZALTI<sup>1</sup>, Nuriye ALTINAY PERENDECI<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Antalya Su ve Atıksu İdaresi Genel Müdürlüğü, Antalya, Türkiye.

mert.otuzlati@asat.gov.tr

<sup>2</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, Türkiye.

aperendeci@akdeniz.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 11.01.2018, Kabul Tarihi/Accepted: 16.10.2018

\* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2018.53011

Derleme Makalesi/Review Article

#### Öz

Arıtma çamurlarının stabilizasyonunda kullanılan ve net enerji üretimi ile ön plana çıkan anaerobik çürütme proseslerinin modellenmesi konusunda literatürdeki mevcut çalışmalar proses ve model kompleksliği nedeniyle oldukça sınırlı sayıdadır. Güvenilir dinamik modellenme yaklaşımları; prosesin izlenmesi, proses dinamiğindeki temel mekanizmaların daha iyi anlaşılması ve tanımlanması ile proses davranışının tahmin edilmesine, kontrol algoritmalarının geliştirilmesine ve dizaynın kolaylıkla yapılmasına yönelik önemli bilgiler sunmaktadır. Bu çalışmada; arıtma çamurlarının anaerobik çürütülmesi ile stabilizasyonu ve anaerobik çürütme prosesinin modellenmesinde kullanılan basit substrat karakterizasyon modelleri, ara substrat karakterizasyon modelleri ve ileri düzey substrat karakterizasyon modelleri tanıtılmıştır. Son olarak, Anaerobik Çürütme Modeli (ADM1), ADM1 uygulamaları ve modifikasyonları ve arıtma çamurlarının ADM1 ile modellenmesi konusunda literatürde mevcut çalışmalar detaylı olarak incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** ADM1, Anaerobik çürütme, Arıtma çamuru, Modelleme

#### Abstract

Due to the process and model complexity, number of available modelling studies in literature related to anaerobic processes used for the stabilization of sewage sludge are limited. Reliable dynamic modelling approaches provides important information about monitoring the process, prediction of process behavior by better understanding and defining mechanisms of process dynamic, developing the control algorithms and designing easily. In this study, basic substrate characterization models, secondary substrate characterization models and advanced level substrate characterization models are introduced which are used in modelling of stabilization of sewage sludge via anaerobic digestion along with the process of anaerobic digestion. Finally, available studies in the literature are summarized in detail related to Anaerobic Digestion Model (ADM1), ADM1 applications and modifications, and modelling of sewage sludge via ADM1.

**Keywords:** ADM1, Anaerobic digestion, Modelling, Sewage sludge

## 1 Giriş

Atıksuların arıtılması sonucunda oluşan ve biyokatı olarak tanımlanan arıtma çamurlarının uygun arıtma prosesleri ile işlenerek ve çevre sağlığı açısından gerekli yasal standartlara uyumu sağlanarak bertaraf edilmesi esastır. Evsel atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının nihai bertarafı için tarım toprağında kullanım, düzenli depolama ve yakma yöntemleri kullanılmaktadır. Evsel atıksu arıtma tesislerinde atıksuyun arıtılması sonucunda oluşan arıtma çamurları yoğunlaştırma, stabilizasyon, şartlandırma ve susuzlaştırma prosesleri ile muamele edildikten sonra nihai bertarafa gönderilmektedir. Stabilizasyon, arıtma çamurunda bulunan organik madde miktarının azaltılması, patojen organizmaların ve toksisitenin giderilmesi ve koku oluşumunun azaltılması amacıyla uygulanan biyolojik veya kimyasal prosesleri içermektedir. Biyolojik stabilizasyon yöntemlerinden anaerobik çürütme yaygın kullanılan stabilizasyon proseslerindedir. Anaerobik çürütme ile hem çamur stabilizasyonu sağlanmakta hem de organik maddeden biyogaz üretimi yoluyla elektrik ve ısı enerjisi elde edilmektedir.

Günümüzde, anaerobik çürütme teknolojisindeki son gelişmeler ve araştırmalara paralel olarak anaerobik çürütme prosesinin matematiksel modellenmesi konusunda yoğun çaba harcanmaktadır. Güvenilir dinamik modellenme yaklaşımları

izleme, proses dinamiğindeki temel mekanizmaları daha iyi anlama ve tanımlama ile proses davranışını tahmin etme, kontrol algoritmaları ve dizayn için önemli bilgiler sunmaktadır [1].

Bu çalışmada; arıtma çamurlarının anaerobik çürütülmesi ile stabilizasyonu ve anaerobik çürütme prosesinin modellenmesinde kullanılan basit substrat karakterizasyon modelleri, ara substrat karakterizasyon modelleri ve ileri düzey substrat karakterizasyon modelleri tanıtılmıştır. Son olarak, Anaerobik Çürütme Modeli (ADM1), ADM1 uygulamaları ve modifikasyonları ve arıtma çamurlarının ADM1 ile modellenmesi konusunda literatürde mevcut çalışmalar detaylı olarak incelenmiştir.

## 2 Arıtma çamurları, stabilizasyon ve bertaraf yöntemleri

Çevresel problemlere neden olan ve çevresel etkileri tespit edilmiş önemli atık türlerinden biri atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarıdır. Stabilize edilmeden çevreye bırakılmaları durumunda koku problemi, patojen oluşumu ve yer altı sularının kirlenmesi gibi önemli sorunlara sebep olmaktadır. Arıtma çamuru, sıvı ya da yarı katı halde, kokulu, uygulanan arıtma işlemine bağlı olarak ağırlıkça %0.25 ile %12 katı madde içeren organik atıklar olarak tanımlanmaktadır [2].

Aritma çamurları, uygulanan katı - sıvı ayırma birim prosesleri ile prosese ve işletmeye bağlı olarak %12-25 oranında katı madde içerebilmektedir [3].

Aritma çamurları farklı proseslerde oluşabilmekte ve bu çamurların miktar ve bileşimleri de farklı olabilmektedir. Aritma çamurunun miktarı, atıksuyun kirlilik derecesine ve karakterizasyonuna bağlıdır. Atık su arıtma tesislerinde oluşan çamurların yapısı, tesiste uygulanan fiziksel, kimyasal, biyolojik veya ileri arıtma proseslerine göre farklılık göstermektedir. Oluşan çamur; organik yapıda, yüksek karbon yanında potasyum, azot, fosfor, kükürt ve metal bileşiklerini de içerebilmektedir. Aritma çamurları genel olarak %50-70 C, %6.5-7.3 H, %21-24 O, %15-18 N, %1-1.5 P ve %0-2.4 S içermektedir [3]. Stabilize edilmemiş ön çökeltim çamuru ve atık aktif çamurun tipik kimyasal bileşimleri Tablo 1'de verilmiştir [4].

Tablo 1: Stabilize edilmemiş ön çökeltim çamuru ve atık aktif çamurun tipik kimyasal bileşimleri [4].

Parametre	Stabilize Edilmemiş	Atık Aktif
	Ön Çökeltim Çamuru	Çamur
	Aralık	Aralık
Toplam Katı Madde, (% TKM)	5-9	0.8-1.2
Uçucu Katı Madde, (% UKM)	60-80	59-88
Yağ (TS'in %)	6-30	
Eterde çözünen	7.35	5-12
Eterde ekstrakte olan		
Protein (TS'in %)	20-30	32-41
Azot (N, TS'in %)	1.5-4	2.4-5.0
Fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TS'in %)	0.8-2.8	2.8-11
Potasyum (K <sub>2</sub> O, TS'in %)	0-1	0.5-0.7
Selüloz (TS'in %)	8-15	
Fe (Sulfit formunda olmayan)	2-4	
Silyum (SiO <sub>2</sub> , TS'in %)	15-20	
pH	5-8	6.5-8
Alkalinite (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	500-1500	580-1100
Organik Asit (mgHAc/L)	200-2000	1100-1700
Enerji İçeriği (kJ/kg TKM)	23000-29000	19000-23000

Atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamurun işlenmesi ve bertarafındaki problemlerin karmaşık olmasının başlıca sebepleri: çamurun sadece küçük bir kısmının katı madde ve büyük bir kısmının sudan oluşması yani hacimce büyük olması, biyolojik arıtmada oluşan çamurun, ham atıksu içerisindeki organik maddelerden farklı bir yapıda, bozunma ve kokuşma eğiliminde olması ve akışkanlığının yüksek olması sebebiyle sahada tutulamayarak diğer alanlara yayılmasıdır [3].

Atıksu ile taşınan kirleticilerin toplandığı arıtma çamurunun stabilizasyonu ve çevreye zarar vermeyecek şekilde bertaraf edilmesi atıksu arıtımı kadar önemlidir. Son yıllarda atıksu arıtımı için yapılan yatırımlar ile birlikte arıtma çamuru işlenmesi ve bertaraf edilmesi için de yatırımlar artmıştır. Aritma çamurlarının uygun arıtma prosesleri ile işlenerek ve çevre sağlığı açısından gerekli yasal standartlara uyumu sağlanarak bertaraf edilmesi esastır. Aritma, taşıma, depolama, arazide kullanım amaçlarına yönelik olarak yüksek katı madde içeriğine sahip arıtma çamurlarının doğrudan tesisten uzaklaştırılmaması veya tesis içi döngüye alınamaması gibi

nedenlerden dolayı çamur yönetimi tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de gittikçe artan bir öneme sahiptir [5].

Aritma çamurlarının nihai bertarafından önce stabilize edilmeleri gerekmektedir. Oluşan çamurun stabilize edilerek nihai bertarafı için seçilecek prosesler; atıksu karakterizasyonuna, arıtmada kullanılan kimyasal maddelere ve yasal mevzuata bağlıdır. Aritma çamurunun nihai bertarafı ayrı bir yatırım ve işletme kalemi olacağından, atıksu arıtma tesisi projelendirilirken bu husus da dikkate alınmalıdır. Maliyet, atıksu arıtma tesisinin kapasitesine ve yerel şartlara bağlı olarak değişmektedir. Aritma çamurunun işlenmesi ve nihai bertarafı ile ilgili seçeneklerin karşılaştırmasının doğru yapılabilmesi için yatırım maliyeti, işletme maliyeti ve son ürünün yeniden kullanımına bağlı olarak oluşacak maliyet kalemlerinin doğru değerlendirilmesi gereklidir [3].

Aritma çamurlarının nihai bertarafı için tarım toprağında kullanım, düzenli depolama ve yakma yöntemleri kullanılmaktadır. Yaygın olarak uygulanan yöntemlerden birisi, muamele edilmiş arıtma çamurlarının diğer katı atıklar ile katı atık deponi alanlarında depolanmasıdır. Ancak, Avrupa Birliği (AB) atıkların düzenli depolanmasına ilişkin Konsey Direktifi (99/31/EC) [6], üye devletlere atıkları depolamadan önce işleme tabi tutmak, karışık atıkların düzenli depolanmasını aşamalı olarak ortadan kaldırmak ve atık deponi alanlarını kapatmak da dâhil olmak üzere bir dizi önlem alma zorunluluğu getirmektedir. Bu çerçevede, AB tarafından belirlenmiş uyum süreci nedeniyle Türkiye'nin de uymak durumunda olduğu, deponi alanlarında bertaraf edilen biyolojik olarak parçalanabilir evsel katı atık miktarını 1995 yılına göre, 2013 yılında %50 ve 2020 yılında da %65 azaltmak hedefi bulunmaktadır [6]. Belirlenen bu hedefler ve yönetimin sürdürülebilir olması ihtiyacı arıtma çamurlarının düzenli depolanarak bertaraf edilmesi alternatifini uzun vadede ortadan kaldırmaktadır.

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

Aritma çamurlarının nihai bertarafından önce arıtma çamurlarına yoğunlaştırma, stabilizasyon, şartlandırma ve susuzlaştırma akım şemasını içeren çamur işleme proseslerinin uygulanması gerekmektedir. Çamur stabilizasyonu, atıksu arıtma çamurlarının oluşturabilecekleri sağlık tehlikelerini azaltmak üzere biyolojik, kimyasal ya da ısıl proseslerin uygulanması olarak tanımlanmaktadır. Stabilizasyon çamurdaki organik madde içeriğinin azaltılması (daha kararlı ya da inert organik ve inorganik hale dönüştürülmesi), patojen organizmaların ve toksisitenin giderilmesi, koku potansiyelinin azaltılması ve gaz üretme potansiyelinin iyileştirilmesi amacıyla çamura uygulanan biyolojik veya kimyasal işlemde oluşmaktadır [4],[7]. En yaygın kullanılan biyolojik

stabilizasyon yöntemleri; aerobik çürütme, anaerobik çürütme, alkali stabilizasyon ve kompostlaştırma. Kimyasal çamur stabilizasyonu için uygulanmakta olan en yaygın yöntem ise kireç ile stabilizasyondur [4],[8].

Çamurdan kaynaklanan çevresel problemlerin sürdürülebilir çözümünde anaerobik çürütme prosesi, hem enerji üretimi sağlaması açısından, hem de nihai bertarafı kolaylaştırması açısından ön plana çıkmaktadır. Anaerobik çürütmenin gerçekleştirilmesi, arıtma çamurlarının gömülerek bertaraf edilmesi ile oluşan sera gazı emisyonunu düşürebilme potansiyeli sunmaktadır. Ayrıca, anaerobik çürütme prosesi sonrasında oluşan çürütülmüş madde mineral gübrelerin yerini alacak toprak iyileştirici madde özelliği taşımaktadır. Arıtılmış materyalin organik toprak iyileştirici ya da gübre olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olması nihai bertarafın kolaylaşması açısından son derece önemlidir. Arıtma çamurlarının nihai bertarafında yaygın olarak uygulanan tarımda kullanım AB ülkelerinde %36 düzeyindedir. Danimarka, Fransa, İngiltere, Norveç, İsveç ve İspanya'da bu oran daha yüksek olup ortalama %50 civarındadır [9].

### 3 Arıtma çamurlarının anaerobik çürütülmesi ve anaerobik çürütme prosesinin modellenmesi

Sistem modellemesi hem mühendislik alanında hem de mühendislik dışı uygulamalarda önemlidir. Sistem modellemesinde klasik yaklaşımlar, içerdiği her niceliği kesin ve doğru tanımlamanın üzerinde duran matematiksel araçlara güvenen yaklaşımlardır. Sistem basit ve iyi tanımlandığında, bu matematiksel araçların kullanımı (örneğin diferansiyel veya fark eşitlikleri, transfer fonksiyonları vb.) uygundur [10].

Günümüzde, anaerobik teknolojideki son gelişmeler ve araştırmalara paralel olarak anaerobik çürütmenin matematiksel modellenmesi konusunda yoğun çaba harcanmaktadır. Güvenilir dinamik modellenme yaklaşımları izleme, proses dinamiğindeki temel mekanizmaları daha iyi anlama ve tanımlama ile proses davranışını tahmin etme, kontrol algoritmaları ve dizayn için önemli bilgiler sunmaktadır [1].

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

Anaerobik çürütme prosesinin en önemli özelliklerden biri enerji üretimidir. Pozitif net enerji üretiminin yanı sıra üretilen biyogaz fosil yakıtların yerini almakla beraber küresel ısınmaya etki eden sera gazlarının azalmasına da pozitif etkide bulunmaktadır. Bu gelişmelerin devamında gelecekte atık arıtımı için anaerobik çürütme proseslerinin popülaritesi artacaktır. Anaerobik çürütmenin geliştirilmiş modelinden elde edilecek yararlar aşağıda verilmiştir;

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

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

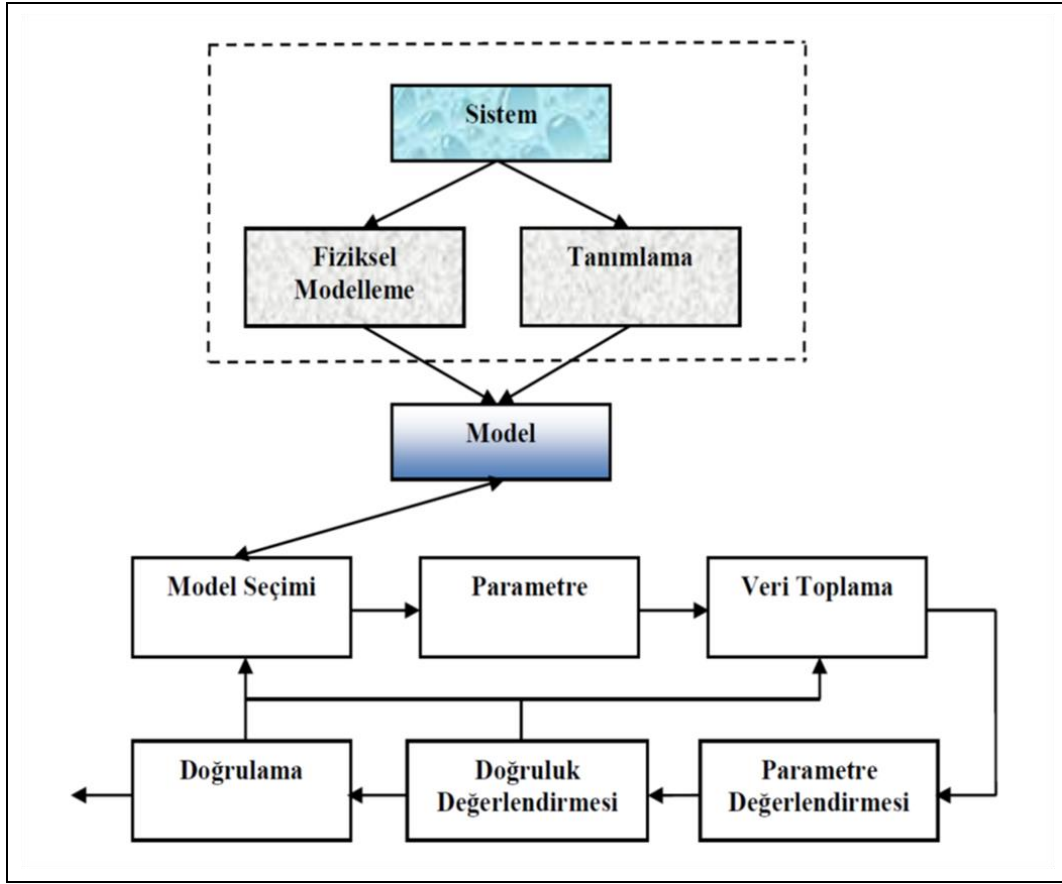
Yukarıda verilen noktaların çoğu pratik ve endüstriyel uygulamalarla ilgilidir. Gerçekten, bu generik (genel durum) proses modelinin uygulamasından elde edilen yararların kazanılabildiği alanlardan biridir. Yıllar boyunca geliştirilen farklı anaerobik modellerin mühendisler, proses teknoloji tedarikçisi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

Matematiksel model kullanımının genel iskeleti 6 adımdan oluşan bir prosedürdür ve Şekil 1'de verilmiştir [11],[12]. İlk olarak model seçimi adımında doğruluk ve model karmaşıklığı arasında bir seçim yapılmalıdır. Aynı zamanda, bu aşamada veriye dayalı modelleme ve mekanistik modelleme (gerçek veya sistemi yönettiğine inanılan fizik, kimya ve mikrobiyolojiyi temel alan) arasında da seçim yapılmalıdır.

Modelin tip ve özelliklerinin seçimi kısmi olarak sistemde mevcut olan ön bilgilere bağlıdır. İkinci adım kalibrasyon (Ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki hatanın azaltılabilmesi yoluyla model parametrelerinin tespit edilmesi) için parametrelerin seçimidir. Temelde, bu seçim özel parametrelerin tanımlanabilirliğinin değerlendirilmesine bağlı olmalıdır. Tanımlanabilirlik, durum değişkenlerinin tamamen nesnel bir şekilde zamanla bilinebileceğini kabul ederek ve gürültü (Ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki fark, hata) ile veri/numune frekansını ölçümünü dikkate alan pratik tanımlanabilirlikle yapısal ya da kuramsal bileşenleri içermektedir. Tanımlanabilirliği analiz etmek için bir kaç yöntem mevcuttur [12]. Parametrelerin tanımlanabilirliği test edilmemiş ise, buna en yakın ikinci en iyi seçenek parametrenin hassasiyetini (Ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki hatanın azaltılması ve/veya parametrelerin model ve model çıktısı üzerindeki etkisini tespit etmek için kullanılan yöntemler) incelemektir. Tüm hassasiyet hesaplanabilmesine rağmen [13], kısmi hassasiyet analizi daha yaygın kullanılmaktadır [14],[15]. Bazı durumlarda, eğer deney şartları yeterli bir biçimde önceden rapor edilmişler ile benzer ise ve/veya parametre çok az değişkenlik gösteriyorsa, parametre değerleri literatürden alınabilmektedir [16]. Modelleme prosedüründeki üçüncü adım veri toplamadır (örneğin deneysel ölçümler). Anaerobik çürütmenin özel bir sorunu, sistemde aktif olan özel mikrobiyal popülasyonların yer ve zamana göre ölçülmesinin zorluğudur. Biyokütle ile ilişkili belirsizlik sorununun çözümünde alternatif seçenekler olarak:

- i. Sabit biyokütle bileşiminin kabul edilmesi [15],
- ii. Uçucu askıda katı madde içinde bulunan her bir mikrobiyal gruba belirli bir fraksiyon atanması [1],
- iii. Başlangıç biyokütle konsantrasyonunun reaktör ön simülasyonları ile tahmin edilmesi veya parametre tahminine dahil edilmesi [1] ve
- iv. Diğer değişkenlerin ölçümlerine dayanarak durum-tahmin edici kullanılmasıdır [17].

Çeşitli değer fonksiyonları ya da en küçük kareler, en küçük sayı, ya da maksimum olasılık gibi objektif fonksiyonları parametre tahmininde ve değerlendirilmesinde kullanılmaktadır [11].



Şekil 1: Matematiksel model genel iskeleti.

Ayrıca, Gauss-Newton, en dik azalan algoritma, Levenber-Matquardt ve genetik algoritmalar gibi farklı minimizasyon algoritmaları da uygulanmaktadır. Bir sonraki doğruluk tahmininde, belirsizlik belirlenmektedir. Bu, ölçümler arasındaki kovaryans matrisi ve önceden belirlenen hassasiyet ile ifade edilmektedir. Tahmin edilen parametrelerin güven aralıkları da ayrıca geliştirilmektedir [12]. Eğer tahmin edilen belirsizlik çok büyük ise ilave deneylerin yapılması gerekmektedir. Bununla birlikte, parametre tahmininde yüksek bilgi sağlanabilmesi için bu deneyler deneysel tasarım ile optimize edilmelidir.

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

En son olarak sonuç modeli, hem kalibrasyon hem de bağımsız olarak elde edilen verilerin doğrulanması için kullanılmalıdır.

Deney sonuçlarının doğrulanması (validasyon) genellikle determinasyon katsayısının ( $R^2$ ) belirlenmesi ile rapor edilmektedir [11],[18]. Ölçümlere ait eğilim ile ölçüm sonuçlarının karşılaştırıldığı görsel inceleme de yardımcı olabilmektedir. Sonuçlar tatmin edici değilse, verilerin kalitesi yeni deneylerin tasarlanması ya da alternatif model yapılarının uygulanması yolları ile artırılmak zorundadır. Bir modelin iyi olarak tanımlanabilmesi elbetteki amacına yönelik tasarlanmasına bağlıdır.

Ljung (1987) [19], model yapısının doğruluğu ile ilgili olarak modelin doğruluğunu tahmin edebilmek için bazı ipuçları ve araçlar vermiştir. Hatanın hesaplanması ile önemli bilgiler sağlanabilmektedir. Model doğruysa, örneğin gerçeğin güvenilir sunumu, model validasyonunda elde edilen hata rastgele değişkenlerden bağımsız olmalıdır. Bu, hatadan türetilen  $\chi^2$  dağılımına uyan Whiteness testi ile test edilebilmektedir. Alternatif olarak, hata kendi arasında ya da geçmiş girdilerle herhangi bir korelasyon göstermeyebilmektedir. İkinci durum doğru olduğunda, hatada girdiler görülebilir ya da ölçülen çıktının bir bölümü model tarafından tespit edilemiyor anlamına gelmektedir. Girdiler ve hatalar arasındaki korelasyon, hata ve girdilerin korelasyonundan farklı ise değerlendirme kriteri kontrol edilmelidir [19].

Anaerobik çürütme prosesi modellerinin tarihi, Andrews ve Pearson (1965) [20] tarafından önerilen model ile altmışlı yılların ortalarına kadar gitmektedir. Anaerobik çürütme prosesi modellerinin gelişimi sınıflandırılarak aşağıda

sunulmuştur. Sunulan bu modellerin yapıları, model eşitlikleri, modellerde yer alan kinetik parametrelerin tanımları, aralıkları ve değerleri ile ilgili daha detaylı teknik bilgiler Otuzaltı (2015) tarafından incelenmiştir.

### 3.1 Basit substrat karakterizasyon modelleri

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

Anaerobik çamur çürütme prosesi ile ilgili ilk çalışmalar [21],[22] biyolojik çamurun çürütülmesinde metanojenesisin her zaman hız sınırlayıcı adım olmadığını (anaerobik çürütme prosesi modellemelerinde genellikle dikkate alındığı için) göstermiştir. Açıkçası, arıtma çamuru kompleks matrisinin anaerobik çürütülmesi ilk olarak çamurun canlı fraksiyonunun hücre ölümü/ liziz ve/veya hidroliz gibi temel mekanizmalar ile anaerobik mikroorganizmalar için uygun substrata dönüştürülmesine gereksinim duymaktadır. İlk model yaklaşımlarında hidroliz adımının düşük hızla gerçekleştiği ve bu nedenle hız sınırlayıcı adım olduğu belirlenmiştir. İlaveten, asidojenesis kinetiklerinin büyüklük olarak metanojenlerin kinetiklerinden bir derece daha fazla olması nedeniyle, asidojenik bakteriler için substrat sağlayan kompleks organiklerin çözünen substratlara hidrolizi, metanojenler için uygun substratın mevcudiyetini de belirlemektedir [23].

#### 3.1.1 Eastman ve Ferguson modeli

Eastman ve Ferguson modeli [24] basit metabolik yol izi üzerine kuruludur. Asidojenik aşama hem hidroliz hem de fermentasyon aşamalarını içermektedir. İlk aşamada biyolojik olarak ayrışabilir katılar küçük çözünebilir moleküllere hidrolize olmaktadır. İkinci aşamada ise bu çözünebilir ara maddeler asit oluşturan bakteriler tarafından fermentasyon ürünlerine dönüştürülmektedir. Referans noktası, birincil arıtma çamurunun arıtıldığı tam karışım tank reaktördür (CSTR). Bu modelde yapılan ana kabuller:

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

Modellerdeki tüm bileşenler kütle denkliği hesaplamalarını kolay hale getirmek için kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) cinsinden ifade edilmişlerdir. Sabit pH ve sıcaklık koşullarında hidroliz kinetikleri bozunabilir partiküler maddenin (F) biyolojik olarak parçalanabilir KOİ ile ilişkili olarak birinci derece denklem ile ifade edileceğini kabul etmiştir. Hidroliz kinetikleri için önerilen denklem, anaerobik reaktörde oluşan toplam karmaşık biyolojik işlemlerden kaynaklanan toplam etkiler, modele uygulanabilir en basit deneye dayalı denklemdir. Bu sebepten, heterojen substratlarla (örneğin arıtma çamuru) işletilen anaerobik sistemlerin tanımlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır.

Askıda katı madde referans alınarak, F yaşamayan ya da cansız parçacıkları temsil ederken, biyokütle (X) hidroliz işleminde

üretilebilir substratların (çözünebilir KOİ) üzerinde büyüyen mikroorganizmaları temsil etmektedir. Biyokütle büyüme kinetikleri Monod denklemi ile ifade edilirken, içsel solumun aşaması aktif biyokütle konsantrasyonu ile ilişkili olarak birinci derece denklem ile modellenmektedir. Biyokütle ek olarak proses, hem çözünebilir hem de gaz bileşenlerini içeren fermentasyon ürünlerini de (P) içermektedir [23].

#### 3.1.2 Pavlostathis ve Gosset modeli

Pavlostathis ve Gossett [25] modeli biyolojik çamuru referans substrat olarak değerlendirmekte ve genellikle anaerobik biyolojik çamur çürütmede uygulanan çamur bekletme sürelerinde, bütün çürütme kinetiklerinin iki olası sınırlayıcı işlem olan hücre ölümü/liziz ve hidroliz ile belirlendiği deneysel kanıtlara dayanmaktadır. Ek olarak, yaptıkları deneysel çalışmaları, hücre liziz adımını ihmal etmek için otoklavlanmış çamur kullanmaları sonucunda, çürütücüden gelen çıkış biyolojik olarak çözünebilir KOİ'nin %80'ninin partiküler (hidrolize olmamış) protein barındırdığını göstermiştir. Otoklavlama, hücre ölümüne ve liziz'e neden olduğu için bu sonuçlar hidrolizin (ya da diğer birincil dönüşüm mekanizmalarının) proses serilerinde kritik bir adım olduğunu göstermiştir [25].

Bu modelde, çamur kompozisyonu Eastman ve Ferguson modeline kıyasla daha detaylı anlatılmıştır. Gosset ve Belser (1982) [21], aktif çamurun biyolojik çözünebilir fraksiyonunun özellikle canlı organizmaların biyolojik çözünebilir fraksiyonundan oluştuğunu kabul etmiştir [21]. Bu fraksiyon biri çözünmüş ve biri partiküler olmak üzere iki biyokimyasal oksijen ihtiyacından (BOİ) oluşmaktadır. Ölümün hemen ardından hücre lizizi, hücre içi çözünmüş BOİ'yi (tahminen en düşük moleküler ağırlıklı bileşenleri) ortaya çıkarmaktadır. Ardından, ölü hücrelerde hücre içi kalan çözünebilir BOİ miktarı, hücre içi partikül BOİ'den, çözünmüş BOİ'nin ürettiği hücre içi hidroliz prosesleri (ölüm sonrası kısmen hala aktif olan hücre içi enzimler tarafından katalizlenen) ve çözünmüş bileşenlerin hücre dışına difüzyonunun sonucunda modifiye olmaktadır. Aynı zamanda, ölü hücre partiküler BOİ'si, çürütücüde bulunan aktif biyokütle tarafından üretilen hücre dışı hidroliz yoluyla azaltılmaktadır. Yukarıda tanımlanan proseslerdeki nihai ürün, yığın faza yayılan ve asit oluşturan bakteriler tarafından kullanılan çözünmüş BOİ'dir. Bu noktadan itibaren, model asidojenesis ve metanojenesis yoluyla oluşturulan iki aşamalı klasik anaerobik prosesi dikkate almaktadır [23].

Önerilen model, hem değerlendirilecek çok sayıda parametre olması, hem de değerlendirme için uygulanabilecek güvenilir yöntemlerin eksikliği sebebiyle karmaşıktır. Sonuç olarak, modelin pratik uygulamasında bazı basitleştirmeler gerekmektedir. Ölüm ve çürütme proseslerinin teorik olarak son ürünler açısından farklı olduğu gözlemlenebilir, fakat iki proses için de karakteristik parametrelerin değerlendirilmesi ve ayrılması oldukça zordur [23].

### 3.2 Ara substrat karakterizasyon modelleri

#### 3.2.1 Shimizu ve diğ. modeli

Önceki çalışmalar baz alınarak [24],[26],[27], Shimizu ve diğ. (1993) [28] tarafından önerilen modelde, hücre içi biyopolimerlerin hidrolizi anaerobik çürütme prosesinde hız sınırlayıcı adım olarak hesaba katılmış ve substratın toplam KOİ olarak "toplam parametreler" olarak değil, polimerik hücre bileşenleri (proteinler, nükleik asitler, yağlar ve karbonhidratlar) ara oluşum seviyesinde karakterize

edilmiştir. Her bir grup için metabolik yol izleri ultrasonik liziz kullanılarak araştırılmıştır [28].

Hidrolizin bir sonucu olarak hücre duvarı ve membranın parçalanmasıyla hücre içi biyopolimerler sıvı faza geçmektedir. Bu bileşikler daha sonra hücre dışı enzimler yoluyla uçucu organik asitlere (özellikle asetik, propiyonik, bütirik, valerik ve kaproik asitler) hidrolize olmaktadır. Daha yüksek yağ asitleri b-oksidasyon prosesi ile asetik asite dönüştürülmektedir. Buna rağmen, organik asitlerin bakteriyel metabolizması, reaksiyon çevre koşullarına bağlı olarak aksi bir reaksiyonun (örneğin, asetik asidin uzun zincirli uçucu asitlere dönüşmesi) oluşmasına neden olabilen hidrojen kısmi basıncından etkilenmektedir. Anaerobik çürütme prosesinin son aşamasında, asetik asit, H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> CH<sub>4</sub>'e dönüştürülmektedir [28].

Model karmaşıklığını azaltmak amacıyla çamur çözünübilirliği, hücre içi polimerlerin hidrolizi, yüksek yağ asitlerinin asetik asite ve H<sub>2</sub>'ye dönüştürülmesi ve metanojenesis gibi tüm reaksiyonlar için birinci derece kinetik dikkate alınmıştır [28]. Anaerobik çürütme prosesini katalize eden mikrobiyal topluluklar asidojenler, asetojenler (H<sub>2</sub> üreten) ve metanojenlerden oluşmaktadır. İlâveten, verim katsayısı ve ölüm sabiti ilk iki bakteriyel grup için de aynı kabul edilmiştir [23].

### 3.3 İleri düzey substrat karakterizasyonu modelleri

#### 3.3.1 Angelidaki ve diğ. modeli

Angelidaki ve arkadaşları tarafından geliştirilen dinamik model, geniş çapta deneysel çalışmaların sonucudur [29]-[32]. Substrat karakterizasyonu organik atıkları karakterize etmede yaygın kullanılan analitik gruplar açısından ifade edildiği için farklı atıkların birlikte çürütülmesi proseslerinin simülasyonuna uygulanabilir niteliktedir. Substrat kompozisyonu temel organik bileşenler (karbonhidratlar, yağlar ve proteinler), inorganik bileşenler (amonyak, fosfat, katyonlar ve anyonlar) ve anaerobik çürütme ara ürünleri (uçucu yağ asitleri [UYA]) ile tanımlanmaktadır [23].

Modelde reaksiyon şeması iki ana prostesten oluşmaktadır [32]. Karbonhidratların ve çözünemeyen proteinlerin hidrolizi ve farklı mikrobiyal gruplar yoluyla katalize edilen sekiz biyolojik reaksiyon: Glikozu fermente eden asidojenler (1), lipolitik bakteriler (2), LCFA parçalayan asetojenler (3), amino asit parçalayan asidojenler (4), propiyonat (5), bütirat (6), valerik parçalayan asetojenler (7), ve asetoklastik metanojenler (8). Modele karbonhidratlar, çözünen, çözünmeyen ve inert fraksiyon olarak dâhil edilmiştir [32]. Çözünmeyen fraksiyon karbonhidratlar enzimatik olarak hidrolize edilmekte ve daha sonra asidojenik bakteriler tarafından UYA'ne dönüştürülmektedir. Modelde gliserol triolat (GTO) yoluyla sunulan lipid bileşenleri özel bir grup asidojenik bakteri tarafından gliserol ve LCFA'ya (uzun zincirli yağ asitleri) dönüştürülmektedir [33]. Daha sonra gliserol propiyonata dönüştürülmektedir [34]. Bu son adım kinetik olarak sınırlayıcı değildir, bu yüzden denklem sistemlerinde değerlendirilmemiş ve GTO hidrolizlerine dahil edilmişlerdir. LCFA, prostesteki tüm reaksiyon adımlarında [33],[35],[36] inhibitördür ve asidojenik biyokütle yoluyla asetat ve H<sub>2</sub>'e dönüşmektedir. Ayrıca, jelatin olarak modellenen proteinlerin çözünabilir ve inert fraksiyondan oluştuğu kabul edilmiştir. Çözünemeyen protein bileşenleri, bir sonraki parçalanma adımında asetata, propiyonata, bütirata ve valerata dönüşen amino asitleri elde etmek için hidrolize edilmektedir [23].

Ayrıca, hidroliz adımı birinci derece bir denklem ile modellenmiştir. Angelidaki ve arkadaşları sistemin karmaşık kimyasal biyolojik hareketlerini tanımlamada en iyi araç olduğunu gösteren daha önceki çalışmaların [37],[38] sonuçlarına göre bu kabulü yapmışlardır. Basit birinci derece denklem, biyokütle ölümü modellemesi ve parçalanma ürünleri olan karbonhidrat ve proteinlerin asidojenler için substrat olarak geri dönüştürüleceğini de kabul etmiştir. Biyolojik proseslerin tümü kinetik olarak Monod denklemi ile temsil edilmektedir ve biyokütle büyümesi için besleyici (eş substrat) amonyum azotu da sınırlayıcı terim olarak dahil edilmiştir. LCFA rekabetçi olmayan inhibisyon terimleri, Haldane inhibisyon terimiyle modellenen asetojenler hariç tüm bakteriyel adımlar için dikkate alınmıştır. LCFA fermentasyonu asetat yoluyla inhibe olurken, hidrolitik adım UYA yoluyla inhibe olmaktadır. Amonyaksız Haldane inhibisyonu da ayrıca asetoklastik adım içine dahil edilmiştir [23].

#### 3.3.2 Siegrist ve diğ. modeli

Siegrist ve arkadaşları tarafından geliştirilen model özellikle arıtma çamurunun mezofilik ve termofilik çürütülmesini incelemektedir [39],[40]. Gujer ve Zehnder (1983) [26] tarafından önerilen reaksiyon şemasını temel kabul etmiştir. Bu model, çürütülmüş çamur ve biyogaz kompozisyonu değişimini, sıcaklık ve yük değişimine bağlı olarak gaz üretimi gelişimini ve endüstriyel atık ilavesi durumunda substrat kompozisyonunun değişebileceğini hesaba katarak CSTR reaktörü dinamik davranışının tanımlanmasına olanak sağlamaktadır [39],[40].

Bu modele göre, anaerobik çürütmede, biyogaz üretimi ve partiküler KOI'nin hidrolizine ek olarak, 6 adet substrat biyodönüşüm işlemi dikkate alınmıştır; amino asit fermentasyonu, şeker fermentasyonu, anaerobik LCFA oksidasyonu, ara ürünlerin anaerobik oksidasyonu (örneğin, propiyonat), asetotropik metanojenesis ve hidrogenotropik metanojenesis. Model ayrıca, biyodönüşüm işlemlerini katalize eden mikrobiyal grupların hücre ölümünü de 6 prosesle incelemiştir. Propiyonat, ara ürünler için bir referans bileşeni olarak alınmıştır. Ayrıca, bikarbonat, amonyum, asetik asit ve propiyonik asit çözünürlüğü için kimyasal denge pH değişiminin değerlendirilmesinde hesaba katılmıştır. Geçmişte en çok kullanılan modellere göre [40], partiküler organik maddelerin ve biyokütle çürüme işlemlerinin hidroliz kinetiklerini tanımlamak için birinci derece denklemlerin kullanımını kabul ederken, protoliz ve deprotoliz reaksiyonları için birleşik baz ve asit olarak bahsedilen ikinci derece kinetikleri değerlendirmeye almışlardır [23].

Diğer kinetikler, inhibisyonu hesaba katmak için düzenlenmiş Monod denklemi ile ifade edilmişlerdir. Bu bağlamda araştırmacılar, tüm metabolik yolların pH tarafından etkilendiğini kabul etmişlerdir; amonyum azotu konsantrasyonuna bağlı olan asetat katabolizması, gaz hidrojen ve asetat tarafından sınırlanmış uçucu asit dönüşümü ve propiyonat dönüşümünün tüm bu üç faktörden etkilendiğini kabul etmişlerdir. Gaz konsantrasyonu (sıvı fazdaki) ile lineer olarak korelasyonlu CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>'nin ayrılması olayı ve bu bileşenlerin kısmi basınçları dikkate alınmıştır. Çamurdaki gaz konsantrasyonu ile termodinamik olarak dengede çıkan gaz da dikkate alınmıştır. Modelde, ele alınan hız denklemleri matrisi çözünmüş bileşenler, partikül bileşenler ve aktif biyokütle için verilmektedir [23].

#### 4 Anaerobik çürütme model 1 (ADM1)

Anaerobik çürütme prosesinin modellenmesi konusunda geliştirilen en son model IWA Anaerobik Digestion Model No.1 (ADM1)'dir [16]. ADM1 modelinin kurulmasındaki amaç anaerobik proseslerin modellenmesi çalışmalarının ortak bir platforma oturtulmasıdır. ADM1 genel kullanıma hitap etmesi nedeniyle atık çamur arıtımından, endüstriyel ve evsel atıksuların anaerobik arıtımına kadar çok farklı atık türlerinde başarıyla uygulanabilmektedir. ADM1, dezentegrasyon ve hidroliz, asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesis basamaklarından oluşturulmuş bir yapısal modeldir. Model, biyokimyasal kinetik matris formunda olup anaerobik çürütme model yapısı Şekil 2'de verilmiştir. ADM1 modeli Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) akısı temelinde kurgulanmıştır. Kompozit maddenin %10'unun inert olduğu ve kalan kısmının ise eşit olarak karbonhidratlardan, proteinlerden ve yağlardan oluştuğu varsayımı yapılmıştır. KOİ akısı monosakkarit ve amino asitlerin asidojenesis nedeniyle farklı başlangıç materyalleri ve farklı ürün fraksiyonları için önemli derecede değişiklik gösterebilmektedir.

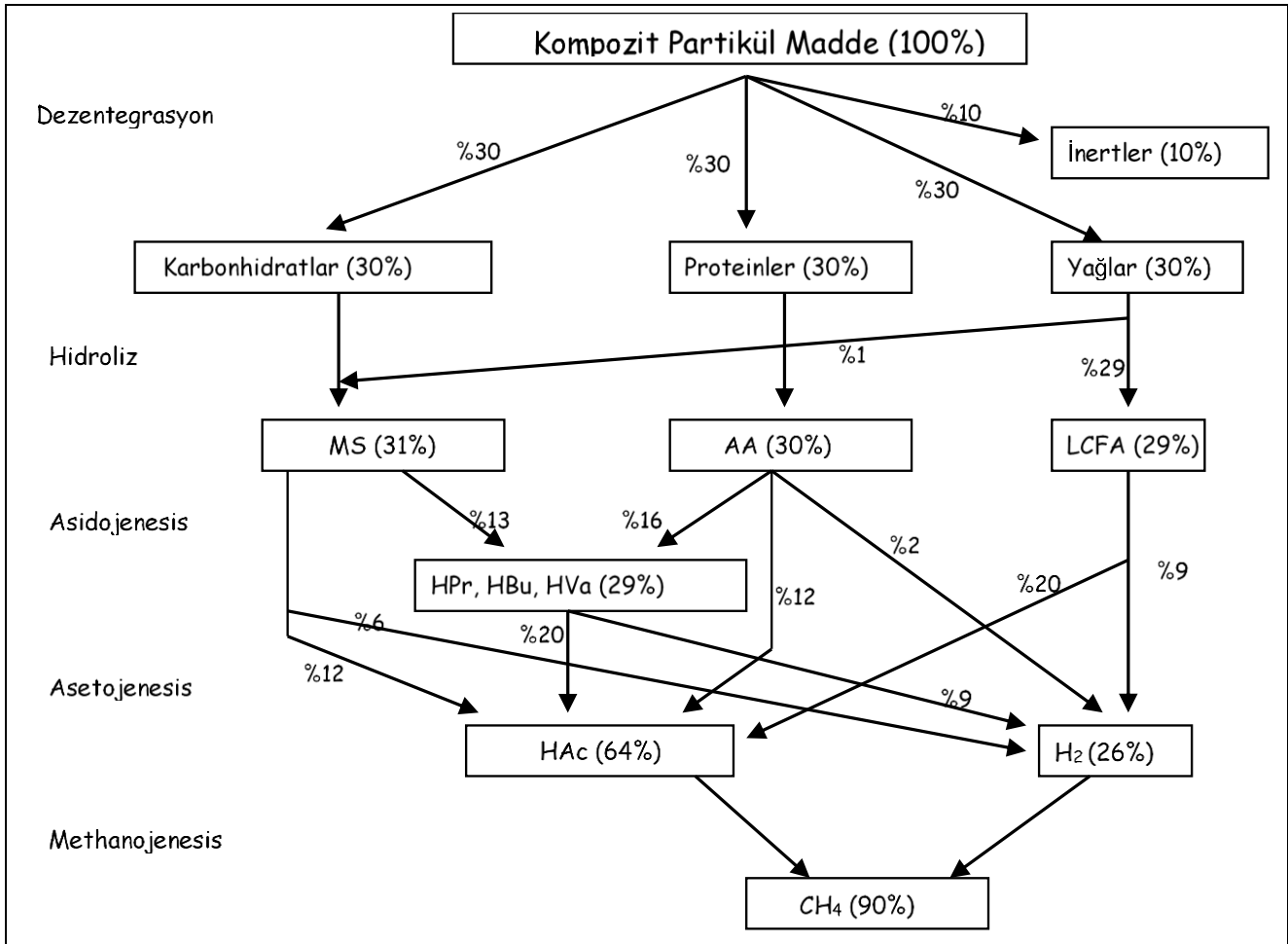
Hücre dışı çözünübilirlik basamakları dezentegrasyon ve hidroliz olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır ve ilk aşama biyolojik olmayan basamaktır. Bu basamakta kompozit

partiküler substratlar, inert maddelere, partiküler karbonhidratlar, protein ve yağlara dönüştürülmektedir.

İkinci basamak ise partiküler karbonhidratların, proteinlerin ve yağların sırasıyla monosakkaritlere, amino asitlere ve uzun zincirli yağ asitlerine enzimatik hidrolizle dönüşmesidir. Hidroliz nispeten saf substratların (selüloz, nişasta ve protein gibi) parçalanması olarak tanımlanırken, dezentegrasyon asıl olarak, kompozit ve yığın (topak) haldeki partiküler maddenin (atık aktif çamur ya da ön çökeltim çamuru) parçalanmasıdır. Bütün çürütme ve hidroliz prosesleri birinci derece kinetikle tanımlanmaktadır.

Asidojenlerin iki ayrı grubu, monosakkaritleri ve amino asitleri, karışık organik asitlere, hidrojene ve karbondioksit parçalamaktadır. Akabinde organik asitler, LCFA'yı, bütiratı, valerati (iki substrat için bir grup) ve propiyonatu kullanan asetojenik grup tarafından asetatlara, hidrojen ve karbon dioksit dönüştürülmektedir. Bu organizmalar tarafından üretilen hidrojen, hidrojen kullanan metanojenik grup ve asetat, asetiklastik metanojenik grup tarafından tüketilmektedir [16].

Bütün temel hücre içi biyokimyasal reaksiyonlar için substrat alımı Monod tip kinetik ile tanımlanmıştır. Biyokütle'nin ölümü birinci derece kinetik reaksiyonla ifade edilmektedir ve ölü biyokütle kompozit partikül olarak sistemde tutulmaktadır.



Şekil 2: Anaerobik çürütme prosesinde inert, karbonhidrat, protein ve yağdan oluşan partikül kompozit için KOİ akısı.

İnhibisyon fonksiyonları pH (bütün gruplarda), hidrojen (asetojenik gruplarda) ve serbest amonyak (asetiklastik metanojenlerde) içermektedir. Hidrojen ve serbest amonyak inhibisyonu yarışmalı olmayan fonksiyonla tanımlanırken, hidrojen inhibisyonu iki amprik eşitlikten birisiyle tanımlanmaktadır. Azotun sınırlı ve bu iki organik asiti kullanan grup tarafından bütirat ve valeratin yarışmalı alımı olduğunda büyümeyi sınırlamak amacıyla inorganik azot için diğer alım-düzenleme fonksiyonları ikinci derece Monod kinetikleri ile ifade edilmektedir. Fiziko kimyasal prosesleri tanımlamak için modele dahil edilen mekanizmalar asit baz reaksiyonları (hidrojen iyonu, serbest amonyak ve karbondioksit konsantrasyonlarını hesaplamak için) ve dengede olmayan sıvı gaz transferidir. Katı madde çökmesi modele dahil edilmemiştir [16].

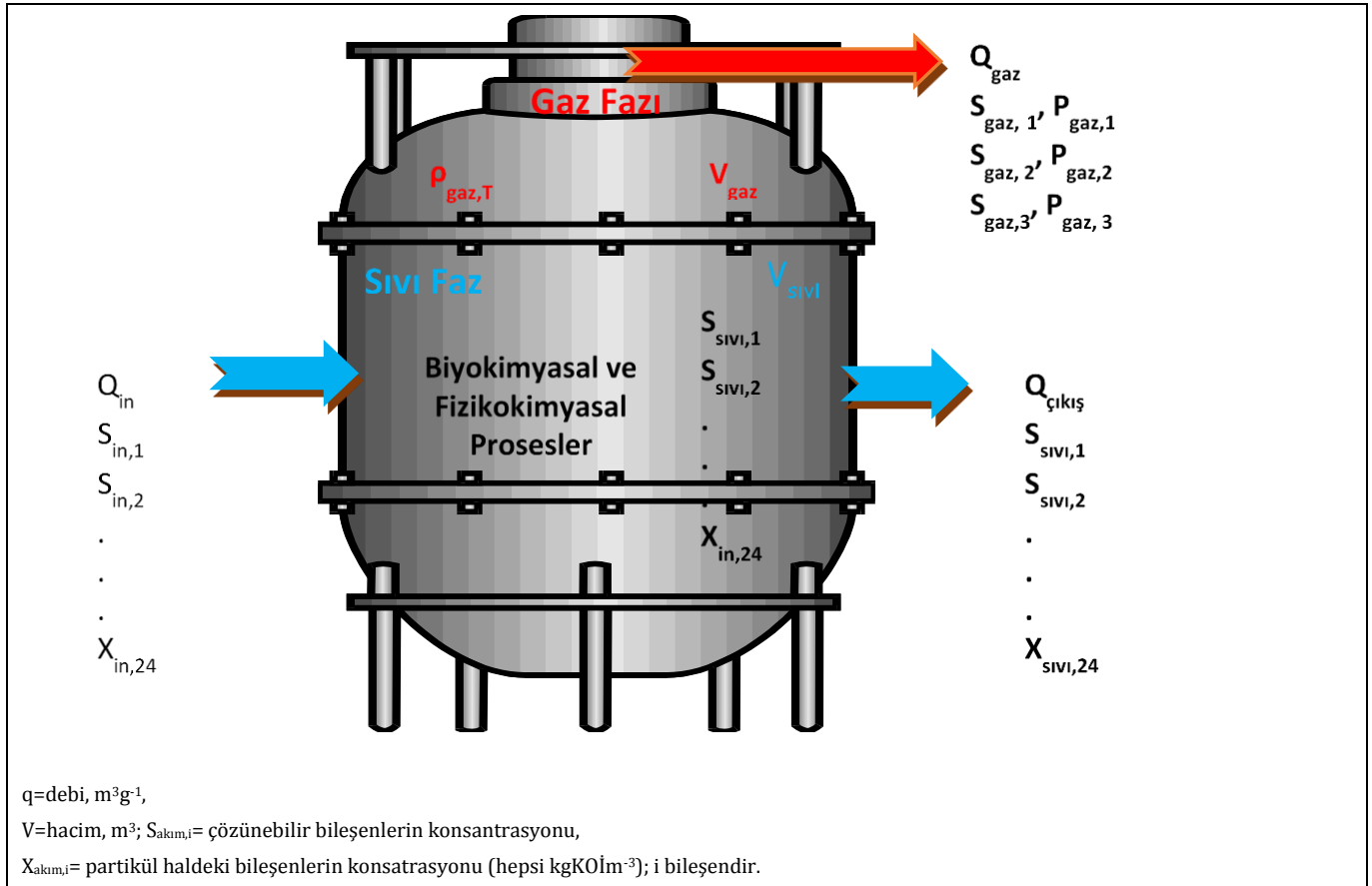
Modelde diferansiyel ve cebirsel eşitlik setleri olarak bir reaktör için 26 dinamik durum konsantrasyon değişkeni, 19 biyokimyasal kinetik proses, 3 gaz-sıvı transfer kinetik proses ve 8 adet örtülü cebirsel değişken bulunmaktadır. Modelde diferansiyel eşitlik setleri olarak bir reaktör için 32 adet dinamik durum konsantrasyon değişkeni ve ilave 6 adet asit-baz kinetik proses değişkeni mevcuttur [16].

ADM1 modelinde model eşitliklerinde yer alan biyokimyasal reaksiyonlar için proses hızları ile çözülmüş bileşenler ve

partiküler kompozitler için sitokiyometrik matrisler bulunmaktadır. Çözülmüş bileşenler ve partiküler kompozitler için matrisler sırasıyla Tablo 2 ve 3'te sunulmuştur. Bu matrislerde fizikokimyasal (sıvı-gaz transferi gibi) hız eşitlikleri mevcuttur. Hız denklemleri matrisi, model içeriğinde bulunan bileşenlerin (indeks  $i$ ) ve proseslerin (indeks  $j$ ) kolay bir şekilde görselleşmesini sağlamaktadır: bileşenler ve prosesler ilk satır ve sütunda gösterilmekte, böylece ilerleyen satırlar bileşenleri değiştirirken, ilerleyen sütunlar süreci değiştirmektedir. Son sütunda proses hızı ( $\rho_j$ ) gösterilmekte ve her satır-sütun kesişmesinde karşısındaki proses (satırdaki) için bileşenin (sütundaki) katsayısı ( $v_{i,j}$ ) verilmektedir. Bu şekilde, ürünlerin toplamından (katsayı oranı) verilen toplam reaksiyon ( $\sum_j v_{i,j}, j, \rho_j$ ) her bileşen için değerlendirilmektedir.

İlk aşamada model diferansiyel ve cebirsel eşitliklerinin (DAE) çözülmesi amacıyla kullanılan programlara ihtiyaç duymaktadır.

İkinci aşamada sadece diferansiyel eşitlik (DE) çözülmesi amacıyla kullanılan programlara gerek duyulmaktadır, fakat diferansiyel eşitlik setleri sabittir ve artan sayıda hata ile tanımlanmaktadır. Model sunumunda kullanılan sabit hacimli tam karışimli anaerobik tank Şekil 3'te sunulmuştur [16].



Şekil 3: Model sunumunda kullanılan sabit hacimli tam karışimli anaerobik tank [16].



Tablo 2: Çözünebilir bileşenler için biyokimyasal hız katsayıları ( $v_{i,j}$ ) ve kinetik hız eşitlikleri ( $\rho_j$ ) ( $i=1-12; j=1-8$ ) [16].

Bileşen →	$i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Hız ( $\rho_j$ , kgCOD m <sup>-3</sup> d <sup>-3</sup> )	
$j$	Proses ↓	$S_{su}$	$S_{aa}$	$S_n$	$S_{va}$	$S_{bu}$	$S_{pro}$	$S_{ac}$	$S_{h2}$	$S_{cH4}$	$S_{ic}$	$S_{N}$	$S_I$		
1	Dezenteğrasyon													$f_{d,ac}$	$k_{d,ac}X_c$
2	Karbohidratların Hidrolizi	1													$k_{hyd,cb}X_{cb}$
3	Proteinlerin Hidrolizi		1												$k_{hyd,pr}X_{pr}$
4	Yağların Hidrolizi	$1-f_{a,b}$		$f_{a,b}$											$k_{hyd,b}X_b$
5	Şekerlerin Alımı	-1				$(1-Y_{su})f_{bu, su}$	$(1-Y_{su})f_{pr, su}$	$(1-Y_{su})f_{ac, su}$	$(1-Y_{su})f_{h2, su}$		$-\sum_{i=1-12} C_i Y_{i,5}$			$-(Y_{su})N_{b,ac}$	$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Amino asitlerin Alımı		-1		$(1-Y_{aa})f_{va, aa}$	$(1-Y_{aa})f_{bu, aa}$	$(1-Y_{aa})f_{pr, aa}$	$(1-Y_{aa})f_{ac, aa}$	$(1-Y_{aa})f_{h2, aa}$		$-\sum_{i=1-12} C_i Y_{i,6}$	$N_{aa}$		$-(Y_{aa})N_{b,ac}$	$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	LCFA Alımı			-1				$(1-Y_{fa})0.7$	$(1-Y_{fa})0.3$					$-(Y_{fa})N_{b,ac}$	$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Valerat Alımı				-1	$(1-Y_{vc})0.54$	$(1-Y_{vc})0.31$	$(1-Y_{vc})0.15$						$-(Y_{vc})N_{b,ac}$	$k_{m,vc} \frac{S_{vc}}{K_s + S_{vc}} X_{vc} \frac{1}{1+S_{vc}/S_{va}} I_2$
9	Bütirat Alımı					-1	$(1-Y_{bc})0.8$	$(1-Y_{bc})0.2$			$-\sum_{i=1-12} C_i Y_{i,9}$			$-(Y_{bc})N_{b,ac}$	$k_{m,bc} \frac{S_{bc}}{K_s + S_{bc}} X_{bc} \frac{1}{1+S_{bc}/S_{va}} I_2$
10	Propiyonat Alımı						-1	$(1-Y_{pro})0.57$	$(1-Y_{pro})0.43$		$-\sum_{i=1-12} C_i Y_{i,10}$			$-(Y_{pro})N_{b,ac}$	$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Asetat Alımı							-1		$(1-Y_{ac})$	$-\sum_{i=1-12} C_i Y_{i,11}$			$-(Y_{ac})N_{b,ac}$	$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Hidrojen Alımı								-1	$(1-Y_{h2})$					$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	$X_{su}$ Ölümü														$k_{dec, Xsu} X_{su}$
14	$X_{aa}$ Ölümü														$k_{dec, Xaa} X_{aa}$
15	$X_{fa}$ Ölümü														$k_{dec, Xfa} X_{fa}$
16	$X_{vc}$ Ölümü														$k_{dec, Xvc} X_{vc}$
17	$X_{pro}$ Ölümü														$k_{dec, Xpro} X_{pro}$
18	$X_{ac}$ Ölümü														$k_{dec, Xac} X_{ac}$
19	$X_{h2}$ Ölümü														$k_{dec, Xh2} X_{h2}$
<p>Monosakkaritler (kgCOD m<sup>-3</sup>)  Amino asitler (kgCOD m<sup>-3</sup>)  Uzun Zincirli Yağ Asitleri (kgCOD m<sup>-3</sup>)  Toplam Valerat (kgCOD m<sup>-3</sup>)  Toplam Bütirat (kgCOD m<sup>-3</sup>)  Toplam Propiyonat (kgCOD m<sup>-3</sup>)  Toplam Asetat (kgCOD m<sup>-3</sup>)  Hidrojen Gazı (kgCOD m<sup>-3</sup>)  Metan Gazı (kgCOD m<sup>-3</sup>)  Inorganik Karbon (kmolC m<sup>-3</sup>)  Inorganik Azot (kmolN m<sup>-3</sup>)  Çözünebilir İnertler (kgCOD m<sup>-3</sup>)</p> <p>Inhibisyon faktörleri:  <math>I_1 = I_{Fh1} I_{N1} I_{tm}</math>  <math>I_2 = I_{Fh2} I_{N2} I_{tm} I_{h2}</math>  <math>I_3 = I_{Fh3} I_{N3} I_{tm} I_{N3} X_{ac}</math></p>															

Tablo 3: Partiküler bileşenler için biyokimyasal hız katsayıları ( $v_{ij}$ ) ve kinetik hız eşitlikleri ( $\rho_j$ ) ( $i=13-24$ ;  $j=9-19$ ) [16].

Bileşen → $j$	$i$	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Hız ( $\rho_j$ , kgCODm <sup>-3</sup> d <sup>-3</sup> )
	Proses ↓	$X_c$	$X_{ch}$	$X_{pr}$	$X_{xi}$	$X_{su}$	$X_{aa}$	$X_{fa}$	$X_{c4}$	$X_{pro}$	$X_{ac}$	$X_{h2}$	$X_i$	
9	Bütirat Alımı								$Y_{c4}$					$K_{m,c4} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} \frac{X_{c4}}{1 + S_{su}/S_{bu}} \frac{1}{1 + S_{su}/S_{bu}} I_2$
10	Propiyonat Alımı									$Y_{pro}$				$K_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Asetat Alımı										$Y_{ac}$			$K_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Hidrojen Alımı											$Y_{h2}$		$K_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	$X_{su}$ Ölümü	1				-1								$K_{dec,Xsu} X_{su}$
14	$X_{aa}$ Ölümü	1					-1							$K_{dec,Xaa} X_{aa}$
15	$X_{fa}$ Ölümü	1						-1						$K_{dec,Xfa} X_{fa}$
16	$X_{c4}$ Ölümü	1							-1					$K_{dec,Xc4} X_{c4}$
17	$X_{pro}$ Ölümü	1								-1				$K_{dec,Xpro} X_{pro}$
18	$X_{ac}$ Ölümü	1									-1			$K_{dec,Xac} X_{ac}$
19	$X_{h2}$ Ölümü	1										-1		$K_{dec,Xh2} X_{h2}$
		Monosakk aritler (kgCOD m <sup>-3</sup> )	Amino asitler (kgCOD m <sup>-3</sup> )	Uzun Zincirli Yağ	Toplam Valerat (kgCOD m <sup>-3</sup> )	Toplam Bütirat (kgCOD m <sup>-3</sup> )	Toplam Propiyonat	Toplam Asetet (kgCOD m <sup>-3</sup> )	Hidrojen Gazı (kgCOD m <sup>-3</sup> )	Metan Gazı (kgCOD m <sup>-3</sup> )	Inorganik Karbon (kmolC m <sup>-3</sup> )	Inorganik Azot (kmolN m <sup>-3</sup> )	Çözünabilir İnertler (kgCOD m <sup>-3</sup> )	Inhibasyon faktörleri: $I_1 = I_{Ph} I_{N,lim}$ $I_2 = I_{Ph} I_{N,lim} I_{h2}$ $I_3 = I_{Ph} I_{N,lim} I_{H3,Xac}$

#### 4.1 Sıvı faz eşitlikleri

Her bir durum bileşeni için kütle dengesi Eşitlik 1'deki gibi yazılabilmektedir;

$$\frac{dV_{S_{svl,i}}}{dt} = q_{giris} S_{giris,i} - q_{ciktı} S_{svl,i} + V \sum_{j=1-19} \rho_j \vartheta_{i,j} \quad (1)$$

Burada,  $\sum_{j=1-19} \rho_j \vartheta_{i,j}$  terimi,  $j$  prosesi için spesifik kinetik hızların  $\vartheta_{i,j}$  ile çarpımının toplamıdır. Eğer hacim sabit kabul edilirse ( $q = q_{giris} = q_{ciktı}$ ), Eşitlik 1. Eşitlik (2)  $S_{svl,i}$ 'deki gibi yazılabilmektedir. Askıda mikrobiyal büyüme sistemleri için Eşitlik 1 ve 2'nin kullanılması önerilmektedir. Eğer hacim zamanla sabit değilse, bu dinamik durum değişkenidir ve  $d_{S_{svl,i}}/dt$  eşitliklerindeki dinamik durum konsantrasyonunu tanımlamak için zincir kuralı kullanılmalıdır.

$$\frac{dS_{svl,i}}{dt} = \frac{qS_{giris,i}}{V_{svl}} - \frac{qS_{svl,i}}{V_{svl}} + \sum_{j=1-19} \rho_j \vartheta_{i,j} \quad (2)$$

Eğer konsantrasyon durumu alıkonma süresi ile değişiyorsa, örneğin, biyofilm sistemindeki katılar ya da yüksek hızlı reaktörlerde alıkonma süresi Eşitlik 3'deki ikinci terim (çıkış kütleli akış) değiştirilerek yazılabilmektedir.

$$\frac{dX_{svl,i}}{dt} = \frac{qX_{giris,i}}{V_{svl}} - \frac{X_{svl,i}}{t_{alikonma,x} + V_{svl}/q} + \sum_{j=1-19} \rho_j \vartheta_{i,j} \quad (3)$$

Burada  $t_{alikonma,x}$  katıların alıkonmasını (d) simule etmek için hidrolik alıkonma süresinin üzerinde katı bileşenlerin bekleme süresidir (eğer  $t_{alikonma,x} = 0$ 'da, bütün katıların alıkonma süresi (SRT) =  $V_{svl}/q$ 'dur). Bu, mükemmel bir uygulama değildir, biyofilm sistemler oldukça komplekstir ve daha teorik katı alıkonma modelleri Bolle ve diğ. (1986) [41] ve Buffiere ve diğ. (1998) [42] tarafından yayınlanmıştır. Matrislerde verilen hız eşitliklerine ilaveten,  $S_{H2}$ ,  $S_{CH4}$  ve  $S_{IC}$  (yada  $S_{CO2}$  uygulamaya

bağlı) için sıvı/gaz transfer kinetik hızları (sıvı hacim-spesifik) eklenmelidir;

$$\rho_{T,H2} = k_L a (S_{svl,H2} - 16K_{H,H2} p_{gaz,H2}) \quad (4)$$

$$\rho_{T,CH4} = k_L a (S_{svl,CH4} - 64K_{H,CH4} p_{gaz,CH4}) \quad (5)$$

$$\rho_{T,IC} = k_L a (S_{svl,CO2} - K_{H,CO2} p_{gaz,CO2}) \quad (6)$$

Burada  $\rho_{T,i}$   $i$  gazının transfer hızı ve  $S_{svl,CO2}$  CO<sub>2</sub>'de olduğu gibi inorganik karbonun fraksiyonudur [16].

#### 4.2 Gaz fazı eşitlikleri

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

$$\frac{dS_{gaz,i}}{dt} = -\frac{S_{gaz,i} q_{gaz}}{V_{gaz}} + \rho_{T,i} \frac{V_{svl}}{V_{gaz}} \quad (7)$$

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

$$p_{gaz,H2} = S_{gaz,H2} RT / 1 \quad (8)$$

$$p_{gaz,CH4} = S_{gaz,CH4} RT / 64 \quad (9)$$

$$p_{gaz,CO2} = S_{gaz,CO2} RT \quad (10)$$

Reaktör tepe boşluğunun su buharına doymuş olduğu kabul edilmektedir. Su buhar basıncının sıcaklıkla değişimi Eşitlik 11'de tanımlanmıştır. Eşitlikte su buhar basıncının

yerine 0.013 barda 298K ve  $\Delta H^{\circ}_{vap}$  43,980 J mol<sup>-1</sup> konulduğunda Eşitlik elde edilmektedir.

$$p_{gaz,H_2O} = 0,0313 \exp\left(5290 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (11)$$

Burada T, K cinsinden sıcaklıktır. Gaz debisini hesaplamının en temel yolu Eşitliği toplam gaz transferine eşitlemek, su buharı için düzeltmektir (Eşitlik 12) [16].

$$q_{gaz} = \frac{RT}{P_{gaz} - p_{gaz,H_2O}} V_{sıvı} \left( \frac{\rho_{T,H_2}}{16} - \frac{\rho_{T,CH_4}}{65} + \rho_{T,CO_2} \right) \quad (12)$$

## 5 ADM1 uygulamaları ve modifikasyonları

ADM1 model yapısı bazı eksiklikleri içermektedir ve bu eksiklikler ADM1'de tanımlanarak tartışılmıştır. Glukoz fermentasyonundan laktat üretimi, sülfat indirgenmesi ve sülfid inhibisyonu, nitrat indirgenmesi, zayıf asit baz inhibisyonu, LCFA inhibisyonu, asetat oksidasyonu, homoasetojenesis, yüksek alkalinite ve diğer kimyasal çökeltme reaksiyonları nedeniyle katı partiküllerin çökmesi gibi konular ADM1 modeline dahil edilmemiştir [16].

Bununla birlikte orijinal ADM1 yapısı, modeli geliştirmek için değişiklik yapılmasına uygun bir platform sunmaktadır. ADM1 modelinin geliştirilmesi amacıyla yapılan farklı modifikasyon çalışmaları literatürde bulunmaktadır. Stokiyometrinin termodinamik bağılılığı gibi bazı modifikasyonlar genel olarak uygulanabilir olmasına rağmen, çoğu değişiklikler belli durumlara ya da belli substratlara göre yapılmıştır (örneğin; siyanür ya da sodyumun yüksek konsantrasyonlu oluşumları) [50],[53],[54].

Katıların ve özel bazı atıkların anaerobik çürütülmesi konularında modelleme çalışmaları için önemli eforlar harcanmıştır. Modifikasyonlar genellikle hidroliz kinetiklerine odaklanmıştır. ADM1 modelinin geliştirilmesi amacıyla yapılan adaptasyon ve modifikasyonları içeren ve literatürde bulunan modelleme çalışmaları Tablo 4'te sunulmuştur.

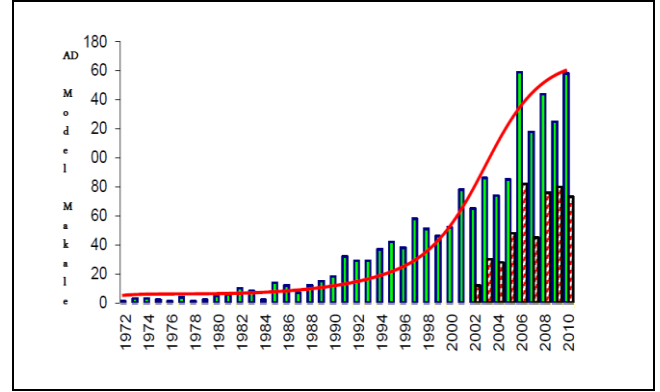
## 6 Arıtma çamurlarının ADM1 ile modellenmesi

Anaerobik çürütme proseslerinin modellenmesi konusundaki çalışmalar geniş uygulama alanı bulmuştur. Farklı substratlar için anaerobik proseslerin farklı modellerle ve ADM1 ile modellenmesi konusunda literatürde mevcut çalışmaların yıllara göre değişimi Şekil 4'te verilmiştir.

ADM1'in birçok uygulaması farklı organik atıklar için yapılmıştır. Literatürde, evsel arıtma çamuru ve yağlı restaurant atıklarının [66], katı organik atıkların [67], nişasta atıksuyunun [68], şarap atıksularının [69], çim, mısır, yeşil silaj ve endüstriyel gliserinin [70], belediye katı atıkları organik fraksiyonunun [71], asitlendirilmiş tatlı sorgumun [72], mikroalglerin [63], domuz gübresinin [73], çim silajının [74], haşhaş alkaloid işleme atıksuyunun [75], çim silajının [76], tarımsal atıkların [77], tıbbi atık suyun [78], zeytin işleme atıklarının ve zeytin katı atıklarında fenolik bileşiklerin [61], zeytinyağı atıksuları ve zeytin katı atıklarının [79] inek gübresinin [80], lignoselülozik içeriği sıvı amonyak ön arıtma prosesi ile muamele edilen hayvan gübresinin [81], evsel katı atık, yağ içeren çamur ve ot silajı atıklarının [82], termal ön arıtma ile muamele edilen gıda atıklarının [83] termal ön arıtma ile muamele edilen mezbahane atıklarının [84] ve şeker kamışı şilempe atıklarının [85] anaerobik çürütülmesinin

ADM1 ile modellendiği çalışmalar bulunmaktadır.

Literatürde ADM1 yapısal modeli kullanılarak arıtma çamurlarının anaerobik çürütme prosesi ile modellenmesi konusunda yapılan çalışmalar ise oldukça sınırlı sayıdadır. Anaerobik çürütme prosesi ile muamele edilen arıtma çamurlarının ADM1 ile modellenmesi konusunda yapılan çalışmalar detaylı olarak Tablo 5'te sunulmuştur. Tablo 5'ten görüleceği üzere, atık aktif çamur ve ön çökeltim çamurunun ADM1 ile modellendiği çalışmalarda Matlab/Simulink alt yapısı kullanılmış ve genel olarak  $Q_{CH_4}$ ,  $Q_{gaz}$ ,  $KOI$ ,  $pH$  ve  $UYA$  parametreleri tahmin edilmiştir [98].



Şekil 4: Farklı substratlar için anaerobik çürütme proseslerinin farklı modellerle ve ADM1 ile modellenmesi konusunda literatürde mevcut çalışmalar (Yeşil: Bütün modeller, Kırmızı: ADM1 model).

## 7 Sonuç

Organik atıkları anaerobik çürütme prosesi ile işleyen tesislerin dizaynı, işletilmesi, proses optimizasyonu ve kontrolü ile performansının artırılması amacıyla anaerobik çürütme prosesinin modellenmesi konusunda yoğun çabalar harcanmaktadır. Arıtma çamurlarının stabilizasyonunda kullanılan ve net enerji üretimi ile ön plana çıkan anaerobik proseslerin modellenmesi konusundaki literatürde mevcut çalışmalar proses ve model kompleksliği nedeniyle oldukça sınırlı sayıdadır. Güvenilir dinamik modelleme yaklaşımları; prosesin izlenmesi, proses dinamiğindeki temel mekanizmaların daha iyi anlaşılması ve tanımlanması ile proses davranışının tahmin edilmesine, kontrol algoritmalarının geliştirilmesine ve dizaynın kolaylıkla yapılmasına yönelik önemli bilgiler sunmaktadır.

2016 TÜİK verilerine göre Türkiye'de 881 adet atıksu arıtma tesisi (AAT) bulunmakta ve bu tesislerin 492 tanesinde biyolojik (ikincil) arıtma prosesleri kullanılmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinin en önemli ve karmaşık sorunlarından biri arıtma çamurlarının işlenmesi ve bertaraf edilmesidir.

Ülkemizde evsel ve kentsel arıtma çamurlarının tarım topraklarında kullanılmasına dair yönetmelikte (3 Ağustos 2010- RG: 27661); ham arıtma çamurlarının tarım topraklarına uygulanması yasaklanmıştır. Kurulmuş ve yeni kurulmakta olan anaerobik çamur stabilizasyonu proseslerine temel olacak proses çalışma koşulları ve verimlerinin tahmin edilmesine katkı sağlayarak prosesin daha iyi anlaşılmasına ışık tutacak bilgilerin üretilmesi amacıyla modelleme çalışmalarına ağırlık verilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmaların çevre mühendisliği disiplini içinde uygulanması önemli bilgilerin ve tecrübelerin edinilmesine katkı sağlayacaktır.

Tablo 4: ADM1 uygulamaları ve modifikasyonları.

Kaynak	ADM1 Eklenti/Modifikasyon	Uygulama
[43]	CaCO <sub>3</sub> çökmesi	Çeşitli
[44]	İzovaleratın asetojenitesi	Protein zengin substrat
[45]	Propiyonat, asetat, bütirat/valerat ve hidrojenin biyokütle ile oksitlenmesiyle sülfatın H <sub>2</sub> S'e indirgenmesi	Sülfatça zengin substrat
[46],[47]	Partiküler madde ile ölü biyokütlelerin ayrılması Etkisiz bozunma ürünlerinin dahil edilmesi	Çeşitli
[48]	Metoksile edilmiş aromatik bileşikler, metil merkaptan, dimetilsülfidin hidrojen sülfite çevrimi (mikrobiyal) Metal sülfid çökmesi	Kükürtçe zengin substrat
[49]	Nitratın nitrik oksit, nitro oksit ve azota propiyonat ve bütirat/valerat indirgeyenler ile oksitlenmesi	Çeşitli
[50]	Azot okside edenler tarafından yarışmalı olmayan inhibisyon	Çeşitli
[51]	Karbonhidrat fermentasyon stokiometresinin hidrojen ve pH bağı	Çeşitli
[52]	Laktat ve etanol ara ürünleri Dietileksil fitalat parçalanması (Kinetiğe bağlı sorbsiyon-desorbsiyon)	Biyohidrojen üretimi Çamur
[53],[54]	Asetojenite ve hidrojen tüketen metanojenite için hidrojen inhibisyonu	Çeşitli
[55]	Rezerv polimerlerin mikroorganizmalar tarafından depolanması	Hızlı değişen koşullar ile çürütülmesi
[56]	Partiküler ve çözünür selüloz ve hemiselüloz Yüzey kolonizasyonları ve biyolojik olarak anaerobik çürütme için kinetikler	Selüloz ve hemiselüloz içeren partiküller
[57],[58]	Dezenteğrasyon ve hidroliz için Contois kinetiklerinin kullanılması, amonyak inhibisyonu için Hill fonksiyonunun kullanımı	Çamur
[59]	Anaerobik çürütme özelliklerinde substrat sınıflandırılması	Çamur
[60]	Toplam UYA tarafından asetojenik metanojenlerin inhibisyonu	Çeşitli
[61]	Partiküler ve çözünebilir fenoller. Hidroliz (1.derece) ve asidojenite (Haldane) yoluyla biyolojik parçalanabilirlik LFCA alımı (Haldane).	Fenolce zengin substrat
[18]	Asetojenite ve hidrogenotrofik metanojenlerin LCFA inhibisyonu (yarışmalı olmayan) ya da adsorbsiyon temelli inhibisyon	Lipitçe zengin substrat
[62]	Dezenteğrasyon, hidroliz ve asidojenitesinin birlikte modellenmesi	Kuru parçalama
[63]	Hidroliz için Contois kinetikleri	Partiküler atık
[64]	Hidroliz için yüzey temelli kinetikler	Partiküler atık
[65]	Ek bir değişken olarak sodyum. Sodyumun asetoklastik metanojenler üzerinde yarışmalı olmayan inhibisyonu	Sodyumca zengin substrat

Tablo 5: ADM1 yapısal modeli kullanılarak arıtma çamurlarının anaerobik çürütülmesinin modellenmesi konusunda yapılan çalışmalar.

Kaynak	Substrat	Model	Kalibrasyon /Validasyon	Kullanılan Program	Tahmin Edilen Değişkenler
[86]	Ön Çökeltim Çamuru	ADM1			KOI, UYA, NH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> -N, pH, QCH <sub>4</sub>
[87]	Aktif Çamur	Modifiye ADM1	60 gün verisi kalibrasyon ve 140 gün verisi validasyon	Matlab/Simulink Aquasim	Qgaz, %CH <sub>4</sub> , %CO <sub>2</sub> , KOI, UYA,
[88]	Aktif Çamur ve Organik Atık	ADM1			Qgaz, %CH <sub>4</sub> , %CO <sub>2</sub> , Çıktı IC ve IN, tKOI, sKOI, tUYA
[89]	Ön Çökeltim Çamuru	Modifiye ADM1	150 gün verisi kalibrasyon ve 215 gün verisi validasyon	Aquasim	OLR, Qgaz, pH, KOI, UYA
[90]	Aktif Çamur	Modifiye ADM1	Sürekli sistem verisi ile çapraz validasyon	Matlab/Simulink	QCH <sub>4</sub> , KOI
[91]	Ön İşlem Görmüş Aktif Çamur	Modifiye ADM1		Matlab/Simulink	QCH <sub>4</sub>
[92]	Ön İşlem Görmüş Aktif Çamur	Modifiye ADM1	Kalibrasyonda kesikli, validasyonda sürekli sistem sonuçları		Qgaz, %CH <sub>4</sub> , %CO <sub>2</sub> , pH, tKOI, asetat, propiyonat
[93]	Aritma Çamuru	Modifiye ADM1		Matlab	BMP
[94]	Aritma Çamuru	ADM1		Matlab/Simulink	Qgaz, %CH <sub>4</sub> , %CO <sub>2</sub> , pH, asetat, propiyonat
[95]	Aktif Çamur	Modifiye ADM1		Matlab	VFA
[96]	Ön Çökeltim Çamuru	ADM1	360 gün sürekli sistem verisi ile kalibrasyon, 360 gün verisi ile validasyon ve hata analizi	Aquasim	Qgaz, %CH <sub>4</sub> , pH, TA, UYA, UKM
[97]	Aktif Çamur	ADM1	200 gün sürekli sistem verisi ile kalibrasyon ve 293 gün verisi ile validasyon	Aquasim	COD, QCH <sub>4</sub> , TA, UYA

## 8 Teşekkür

Bu çalışma, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2014.02.0121.012 proje kapsamında desteklenmiştir.

## 9 Kaynaklar

- [1] Bernard O, Polit M, Hadj-Sadok Z, Pengov M, Dochain D, Estaben M, Labat P. "Advanced monitoring and control of anaerobic wastewater treatment plants: software sensors and controllers for an anaerobic digester". *Water Science and Technology*, 43(7), 175-182, 2001.
- [2] Filibeli A. *Aritma Çamurlarının İşlenmesi*. İzmir, Türkiye, DEÜ Müh. Fak. Yayınları No: 255, 2007.
- [3] Yıldız Ş, Yılmaz E, Ölmez E. "Evsel nitelikli arıtma çamurlarının stabilizasyonla bertaraf alternatifleri: istanbul örneği". *Türkiye'de Katı Atık ve Yönetimi Sempozyumu (TÜRKAY)*, İstanbul, Türkiye, 15-17 Haziran 2009.
- [4] Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*, 4<sup>th</sup> ed. New York, USA, Metcalf and Eddy Inc. 2004.
- [5] T.C Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. "Tubitak-Kamag 108G167, Evsel/Kentsel Arıtma Çamurlarının Yönetimi Projesi Final Raporu". Ankara, Türkiye, 2013.
- [6] URL4. "AB Düzenli Depolama Direktifi 1999/31/EC". <http://did.ormansu.gov.tr/did/Files/1999-31-EC.pdf> (08.03.2008).
- [7] [7] Appels L, Baeyens J, Degève J, Dewil R. "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge". *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755-781, 2008.
- [8] Lu J, Gavala HN, Skiadas IV, Mladenovska Z, Ahring BK. "Improving anaerobic sewage sludge digestion by implementation of a hyperthermophilic prehydrolysis step". *Journal of Environmental Management*, 88(4), 881-889, 2008.
- [9] İşgenç MF, Kınay EH. "Türkiye'de arıtma çamurları". *I. Ulusal Arıtma Çamurları Sempozyumu*, 23-25 Mart, İzmir, Türkiye, 2005.
- [10] Jang J, Sun C. "Neuro-fuzzy modeling and control". *Proceedings IEEE*, 83(3), 378-405, 1993.
- [11] Donoso-Bravo A, Mailier J, Martin C, Rodríguez J, Aceves-Lara CA, Vande Wouwer A. "Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: a review". *Water Research*, 45(17), 5347-5364, 2011.
- [12] Walter E, Pronzato L. *Identification of Parametric Models From Experimental Data*. Springer-Verlag, London 1997.
- [13] Englezos P, Kalogerakis N. *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*. New York, USA, Marcel Dekker Inc., 2001.
- [14] Lee MY, Suh CW, Ahn YT, Shin H. "Variation of ADM1 by using temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) operation". *Bioresource Technology*, 100(11), 2816-2822, 2009.
- [15] Tartakovskiy B, Morel E, Steyer JP, Guiot S. "Application of a variable structure model in observation and control of an anaerobic digester". *Biotechnology Progress*, 18(4), 898-903, 2002.
- [16] Batstone D, Keller J, Angelidaki I, Kalyuzhnyi S, Pavlostathis SG, Rozzi A, Sanders W, Siegrist H, Vavilin V. *Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)*. 1<sup>st</sup> ed. IWA Task Group on Modeling of Anaerobic Digestion Processes, IWA Publishing, London, 2002.
- [17] Lopez I, Borzacconi L. "Modelling a full scale UASB reactor using a COD global balance approach and state observers". *Chemical Engineering Journal*, 146(1), 1-5, 2009.
- [18] Palatsi J, Illa J, Prenafeta-Boldú FX, Laureni M, Fernandez B, Angelidaki I, Flotats X. "Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: Batch tests, microbial community structure and mathematical modelling". *Bioresource Technology*, 101(7), 2243-2251, 2010.
- [19] Ljung L. *System Identification: Theory for the User*. 1<sup>st</sup> ed. Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, 1987.
- [20] Andrews J, Pearson EA. "Kinetics and characteristics of volatile fatty acid production in anaerobic fermentation processes". *International Journal of Air and Water Pollution*, 9, 439-461, 1965.
- [21] Gossett JM, Belser RL. "Anaerobic digestion of waste activated sludge". *Journal of Environmental Engineering Division ASCE*, 108(EE6), 1101-1120, 1982.
- [22] Pavlostathis SG. A Kinetic Model for Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge. PhD. Thesis, Cornell University, Ithaca, New York, USA, 1986.
- [23] Tomei M, Braguglia C, Cento G, Mininni G. "Modeling of anaerobic digestion of sludge". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(2), 1003-1051, 2009.
- [24] Eastman JA, Ferguson JF. "Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion". *Journal Water Pollution Control Federation*, 53(3), 352-366, 1981.
- [25] Pavlostathis SG, Gossett JM. "A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge". *Biotechnology and Bioengineering*, 28, 1519-1530, 1986.
- [26] Gujer W, Zehnder A. "Conversion processes in anaerobic digestion". *Water Science and Technology*, 15, 127-167, 1983.
- [27] Li Y, Noike T. "Characteristics of the degradation of excess activated sludge in anaerobic acidogenic phase". *Japan Journal of Water Pollution Research*, 10, 740-795, 1987.
- [28] Shimizu T, Kudo K, Nasu Y. "Anaerobic waste-activated sludge digestion-a bioconversion mechanism and kinetic model". *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 1082-1091, 1993.
- [29] Angelidaki I, Ahring BK. "Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37, 808-812, 1992.
- [30] Angelidaki I, Ahring BK. "Thermophilic anaerobic digestion of live-stock waste: The effect of ammonia". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 38, 560-564, 1993.
- [31] Angelidaki I, Ahring BK. "Anaerobic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature". *Water Research*, 28, 727-731, 1994.
- [32] Angelidaki I, Ellegaard L, Ahring BK. "A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas". *Biotechnology and Bioengineering*, 63(3), 363-372, 1999.
- [33] Hanaki K, Matsuo T, Nagase M. "Mechanism of inhibition caused by long chain fatty acids in anaerobic digestion process". *Biotechnology and Bioengineering*, 23, 1591-1610, 1981.

- [34] Schauder R, Schink B. "Anaerovibrio glycerine sp. Nov. an anaerobic bacterium fermenting glycerol to propionate, cell matter, and hydrogen". *Archives of Microbiology*, 152, 473-478, 1989.
- [35] Koster I. W, Cramer A. "Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 403-409, 1986.
- [36] Rinzema A, Alphenaar A, Lettinga G. "The effect of lauric acid shock loads on the biological and physical performance of granular sludge in UASB reactors digesting acetate". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 46, 257-266, 1989.
- [37] Noike T, Endo G, Chang JE, Matsumoto JI. "Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion". *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 1482-1489, 1985.
- [38] Pavlostathis SG, Gossett JM. "Preliminary conversion mechanisms in anaerobic digestion of biological sludges". *Journal of Environmental Engineering*, 114(3), 575-592, 1988.
- [39] Siegrist H, Renggli D, Gujer W. "Mathematical modeling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment". *Water Science and Technology*, 27, 25-36, 1993.
- [40] Siegrist H, Vogt D, Garcia-Heras J, Gujer W. "Mathematical model for meso and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion". *Environmental Science & Technology*, 36, 1113-1123, 2002.
- [41] Bolle WL, Van Breugel J, Van Eybergen G, Kossen N, Van Gils W. "An integral dynamic model for the UASB reactor". *Biotechnology and Bioengineering* 28, 1621-1636, 1986.
- [42] Buffiere P, Fonade C, Moletta R. "Mixing and phase hold-ups variations due to gas production in anaerobic fluidized-bed digesters: Influence on reactor performance". *Biotechnology and Bioengineering*, 60(1), 36-43, 1998.
- [43] Batstone D, Keller J. "Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model no. 1 (ADM1)". *Water Science and Technology*, 47(12), 199-206, 2003.
- [44] Batstone D, Pind P, Angelidaki I. "Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate". *Biotechnology and Bioengineering*, 84(2), 195-204, 2003.
- [45] Fedorovich V, Lens P, Kalyuzhnyi S. "Extension of anaerobic digestion model no. 1 with processes of sulfate reduction". *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 109(1-3), 33-45, 2003.
- [46] Gracia D, Grau P, Huete E, Gómez J, Garcia-Heras JL, Ayesa E. "New generic mathematical model for WWTP sludge digesters operating under aerobic and anaerobic conditions: model building and experimental verification". *Water Research*, 43(18), 4626-4642, 2009.
- [47] Wett B, Eladawy A, Ogurek M. "Description of nitrogen incorporation and release in ADM1". *Water Science and Technology*, 54(4), 67-76, 2006.
- [48] Parker W, Wu GH. "Modifying ADM1 to include formation and emission of odourants". *Water Science and Technology*, 54(4), 111-117, 2006.
- [49] Tugtas A, Tezel U, Pavlostathis S. "An extension of the anaerobic digestion model no.1 to include the effect of nitrate reduction processes". *Water Science and Technology*, 54(4), 41-49, 2006.
- [50] Rodríguez J, Kleerebezem R, Lema JM, Van Loosdrecht M. "Modeling product formation in anaerobic mixed culture fermentations". *Biotechnology and Bioengineering*, 93(3), 592-606, 2006.
- [51] Peiris B, Rathnasiri P, Johansen J, Kuhn A, Bakke R. "ADM1 simulation of hydrogen production". *Water Science and Technology*, 53(8), 129-137, 2006.
- [52] Fountoulakis M, Stamatelatos K, Batstone D, Lyberatos G. "Simulation of DEHP biodegradation and sorption during the anaerobic digestion of sec-ondary sludge". *Water Science and Technology*, 54(4), 119-128, 2006.
- [53] Kleerebezem R, Van Loosdrecht M. "Critical analysis of some concepts proposed in ADM1". *Water Science and Technology*, 54(4), 51-57, 2006.
- [54] Kleerebezem R, Van Loosdrecht M. "Waste characterization for implementation in ADM1". *Water Science and Technology*, 54(4), 167-174, 2006.
- [55] Shimada T, Zilles J, Raskin L, Morgenroth E. "Carbohydrate storage in anaerobic sequencing batch reactors". *Water Research*, 41, 4721-4729, 2007.
- [56] Myint M, Nirmalakhandan N, Speece R. "Anaerobic fermentation of cattle manure: modeling of hydrolysis and acidogenesis". *Water Research*, 41, 323-332, 2007.
- [57] Ramirez I, Mottet A, Carrère H, Déléris S, Vedrenne F, Steyer JP. "Modified ADM1 disintegration/hydrolysis structures for modeling batch thermophilic anaerobic digestion of thermally pretreated waste activated sludge". *Water Research*, 43(14), 3479-3492, 2009.
- [58] Ramirez I, Volcke E, Rajinikanth R, Steyer JP. "Modeling microbial diversity in anaerobic digestion through an extended ADM1 model". *Water Research*, 43(11), 2787-2800, 2009.
- [59] Yasui H, Goel R, Li Y, Noike T. "Modified ADM1 structure for modelling municipal primary sludge hydrolysis". *Water Research*, 42(1-2), 249-259, 2008.
- [60] Fezzani B, Cheikh R. "Implementation of IWA anaerobic digestion model no. 1 (ADM1) for simulating the thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a semi-continuous tubular digester". *Chemical Engineering Journal*, 141(1-3), 75-88, 2008.
- [61] Fezzani B, Cheikh R. "Extension of the anaerobic digestion model no. 1 (ADM1) to include phenolic compounds biodegradation processes for the anaerobic co-digestion of olive mill wastes at thermophilic temperature". *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1563-1570, 2009.
- [62] Bollon J, Le-Hyariç R, Benbelkacem H, Buffière P. "Development of a kinetic model for anaerobic dry digestion processes: focus on acetate degradation and moisture content". *Biochemical Engineering Journal*, 56(3), 212-218, 2011.
- [63] Mairet F, Bernard O, Ras M, Lardon L, Steyer JP. "Modeling anaerobic digestion of microalgae using ADM1". *Bioresource Technology*, 102(13), 6823-6829, 2011.
- [64] Esposito G, Frunzo L, Panico A, Pirozzi F. "Model calibration and validation for OFMSW and sewage sludge co-digestion reactors". *Waste Management*, 31(12), 2527-2535, 2011.
- [65] Hierholtzer A, Akunna J. "Modelling sodium inhibition on the anaerobic digestion process". *Water Science and Technology*, 66(7), 1565-1573, 2012.

- [66] Razaviarani V, Buchanan ID. "Calibration of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) for steady-state anaerobic co-digestion of municipal wastewater sludge with restaurant grease trap waste". *Chemical Engineering Journal*, 266, 91-99, 2015.
- [67] Liotta F, Chatellier P, Esposito G, Fabbicino M, Frunzo L, Van Hullebusch ED, Lens PNL, Pirozzi F. "Modified Anaerobic Digestion Model No. 1 for dry and semi-dry anaerobic digestion of solid organic waste". *Environmental Technology*, 36(7), 870-880, 2015.
- [68] Hinken L, Huber M, Weichgrebe D, Rosenwinkel KH. "Modified ADM1 for modelling an UASB reactor laboratory plant treating starch wastewater and synthetic substrate load tests". *Water Research*, 64, 82-93, 2014.
- [69] Dieguez CG, Molina F, Roca E. "Multi-objective cascade controller for an anaerobic digester". *Process Biochemistry*, 46, 900-909, 2011.
- [70] Biernacki P, Steinigeweg S, Borchert A, Uhlenhut F. "Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for describing anaerobic digestion of grass, maize, green weed silage, and industrial glycerine". *Bioresource Technology*, 127, 188-194, 2013.
- [71] El-Fadel M, Maroun R, Bou Fakher Eldeen R, Ghanimeh S. "ADM1 performance using SS-OFMSW with non-acclimated inoculums". *Water Science and Technology*, 66, 9, 1885-1892, 2012.
- [72] Antonopoulou G, Gavala HN, Skiadas IV, Lyberatos G. "ADM1-based modeling of methane production from acidified sweet sorghum extract in a two stage process". *Bioresource Technology*, 106, 10-19, 2012.
- [73] Girault R, Rousseau P, Steyer JP, Bernet N, Béline F. "Combination of batch experiments with continuous reactor data for ADM1 calibration: application to anaerobic digestion of pig slurry". *Water Science and Technology*, 63(11), 2575-2582, 2011.
- [74] Thamsiriroj T, Murphy JD. "Modelling mono-digestion of grass silage in a 2-stage CSTR anaerobic digester using ADM1". *Bioresource Technology*, 102(2), 948-959, 2011.
- [75] Dereli RK, Ersahin ME, Ozgun H, Ozturk I, Aydin AF. "Applicability of Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) for a specific industrial wastewater: Opium alkaloid effluents". *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 89-94, 2010.
- [76] Koch K, Lübken M, Gehring T, Wichern M, Horn H. "Biogas from grass silage e measurements and modeling with ADM1". *Bioresource Technology*, 101(21), 8158-8165, 2010.
- [77] Gali A, Benabdallah T, Astals S, Mata-Alvarez J. "Modified version of ADM1 model for agro-waste application". *Bioresource Technology*, 100, 2783-2790, 2009.
- [78] Chen Z, Hu D, Zhang Z, Ren N, Zhu H. "Modeling of two-phase anaerobic process treating traditional Chinese medicine wastewater with the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1". *Bioresource technology*, 100(20), 4623-4631, 2009.
- [79] Boubaker F, Ridha BC. "Anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a tubular digester at mesophilic temperature". *Bioresource Technology*, 98(4), 769-774, 2007.
- [80] Page DI, Hickey KL, Narula R, Main AL, Grimberg SJ. "Modeling anaerobic digestion of dairy manure using the IWA anaerobic digestion model no. 1 (ADM1)". *Water Science Technology*, 58, 3, 689-695, 2008.
- [81] Jurado E, Antonopoulou G, Lyberatos G, Gavala HN, Skiadas IV. "Continuous anaerobic digestion of swine manure: ADM1-based modelling and effect of addition of swine manure fibers pretreated with aqueous ammonia soaking". *Applied Energy*, 172, 190-198, 2016.
- [82] Nordlander E, Thorin E, Yan JY. "Investigating the possibility of applying an ADM1 based model to a full-scale co-digestion plant". *Biochemical Engineering Journal*, 120, 73-83, 2017.
- [83] Montecchio D, Gallipoli A, Gianica A, Mininni G, Pagliaccia P, Braguglia CM. "Biomethane potential of food waste: modeling the effects of mild thermal pretreatment and digestion temperature". *Environmental Technology*, 38, 11, 1452-1464, 2017.
- [84] Spyridonidis A, Skamagkis T, Lambrppoulos L, Stamatelatu K. "Modeling of anaerobic digestion of slaughterhouse wastes after thermal treatment using ADM1". *Journal of Environmental Management*, 224, 49-57, 2018.
- [85] Elaiuy MLC, Borrion AL, Poggio D, Stegemann JA, Nour EAA. "ADM1 modeling of large-scale covered in ground anaerobic reactor treating sugarcane vinasse". *Water Science Technology*, 77(5), 1397-1409, 2018.
- [86] Parker WJ. "Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion". *Bioresource Technology*, 96(16), 1832-1842, 2005.
- [87] Blumensaat F, Keller J. "Modeling of two-stage anaerobic digestion using the IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1)". *Water Research*, 39(1), 171-183, 2005.
- [88] Derbal K, Bencheikh-Lehocine M, Cecchi F, Meniai AH, Pavan P. "Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition". *Bioresource technology*, 100(4), 1539-1543, 2009.
- [89] Yücel O, Gökçay C. "Application of ADM1 model to a full - scale anaerobic digester under dynamic organic loading conditions". *Environmental Technology*, 31(6), 633-640, 2013.
- [90] Souza TSO, Carvajal A, Donoso-Bravo A, PenˆAM, Polanco FF. "ADM1 calibration using BMP tests for modeling the effect of autohydrolysis pretreatment on the performance of continuous sludge digesters". *Water Research*, 47, 3244-3254, 2013.
- [91] Souza TS, Ferreira LC, Sapkaite I, Pérez-Elvira SI, Fdz-Polanco F. "Thermal pretreatment and hydraulic retention time in continuous digesters fed with sewage sludge: Assessment using the ADM1". *Bioresource technology*, 148, 317-324, 2013.
- [92] Mottet A, Ramirez I, Carrère H, Délérís S, Vedrenne F, Jimenez J, Steyer JP. "New fractionation for a better bioaccessibility description of particulate organic matter in a modified ADM1 model". *Chemical Engineering Journal*, 228, 871-881, 2013.
- [93] Astals S, Esteban-Gutiérrez M, Fernández-Arévalo T, Aymerich E, García-Heras JL, Mata-Alvarez J. "Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: a biodegradability and modelling study". *Water Research*, 47(16), 6033-6043, 2013.
- [94] Mendes C, Esquerre K, Queiroz LM. "Application of anaerobic digestion model no. 1 for simulating anaerobic mesophilic sludge digestion". *Waste Management*, 35, 89-95, 2015.

- [95] Bai J, Liu H, Yin B, Ma H. "Modeling of enhanced VFAs production from waste activated sludge by modified ADM1 with improved particle swarm optimization for parameters estimation". *Biochemical Engineering Journal*, 103, 22-31, 2015.
- [96] Otuzalti MM, Perendeci NA. "Modeling of real scale waste activated sludge anaerobic digestion process by anaerobic digestion model 1 (ADM1)". *International Journal of Green Energy*, 15(7), 454-464. 2018.
- [97] Ersahin ME. "Modeling the dynamic performance of full scale anaerobic primary sludge digester using anaerobic digestion model no.1 (ADM1)". *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 41, 1539-1545, 2018.
- [98] Otuzalti MM. Arıtma Çamuru İşleyen Gerçek Ölçekli Anaerobik Parçalanma Prosesinin ADM1 ile Modellenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, Türkiye, 2015.