



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

1994113

AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNİN DEPOLAMA
KAVRAMI İLE UYUMLU MODELLENMESİ

2004-182

Yer Deniz ve Atmosfer Bilimleri Araştırma Grubu

Earth Marine and Atmospheric Sciences
Researches Grant Group

1994113

**AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNİN DEPOLAMA
KAVRAMI İLE UYUMLU MODELLENMESİ**

2004-182

PROJE NO: YDABÇAG-199Y113

**PROF.DR. SEVAL SÖZEN
YÜK. MÜH. ÖZLEM KARAHAN**

İTÜ İnşaat Fak.
Çevre Müh., İstanbul

(22)

1-37

ŞUBAT 2002
İSTANBUL

ÖNSÖZ

Aktif çamur prosesinin değişik konfigürasyonları üzerinde son dönemde yapılan çalışmalar mikroorganizmaların dinamik koşullar altında sergiledikleri çoğalma ve depolama davranışları üzerinde yoğunlaşmıştır. Aktif çamur sistemlerinin çok bileşenli modellerine depolama kavramının da dahil edilmesi ile kinetik ve stokiyometrik ilişkilerin karmaşıklığı artmakla birlikte, modellerin duyarlılığı da yükselmiştir. Yürütülen çalışmada, depolama prosesinin tanımlandığı aktif çamur modelinde yer alan karbon ve azot giderimi için önemli parametrelerin sayısal değerlerinin hesaplanması için deneysel esaslar ortaya konmuş, modelin bilgisayar ortamında simülasyonu yapılarak, model hassasiyeti ve etkin model parametreleri belirlenmiştir.

Bilimsel araştırmalara katkıları nedeniyle, bu çalışmayı destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İçindekiler	iii
Tablo Listesi	iv
Şekil Listesi	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
BÖLÜM 1: GİRİŞ	1
BÖLÜM 2: LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Depolama Kavramı	3
2.2. Depolama Ürünleri Ölçüm Yöntemleri	5
2.2.1. Poli- β -Hidroksi Butirik Asit (PHB) Ölçüm Yöntemleri	5
2.2.2. Glikojen Ölçüm Yöntemi	7
BÖLÜM 3: MODELLEME ÇALIŞMALARI	8
3.1. Deney Başlangıç Koşullarının Etkisi	8
3.2. Hassasiyet Analizi	12
3.2.1. İçsel Solunum Hızı (b_H)	13
3.2.2. Substrat Depolama Hızı (k_{STO})	14
3.2.3. Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı (μ_H)	15
3.2.4. Depolama Ürünleri için Yarı Doygunluk Sabiti (K_{STO})	16
3.2.5. Substrat için Yarı Doygunluk Sabiti (K_S)	17
3.3. Model Parametrelerinin Belirlenmesi	18
3.4. Model Parametrelerinin Etkisi	19
BÖLÜM 4: DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
4.1. Depolama Dönüşüm Oranı Belirleme Yönteminin Teorik Altyapısı	24
4.2. Substrat Depolama Dönüşüm Oranının Belirlenmesi	26
4.3. Deneysel Yöntemin Değişik Atıksular İçin Uygulamaları	30
4.3.1. Materyal ve Metot	30
4.3.2. Asetat ile Yürütülen Deneyler	31
4.3.3. Glikoz ile Yürütülen Deneyler	32
4.3.4. Glikoz/Asetat Karışımları ile Yürütülen Deneyler	32
4.3.5. Evsel Atıksu ile Yürütülen Deneyler	34
BÖLÜM 5: DEĞERLENDİRME VE SONUÇ	36
KAYNAKLAR	38

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Modelleme Sonuçları	21
Tablo 2. ASM3 Modelinin basitleştirilmiş matrisi	25
Tablo 3. 20°C için önerilen ASM3 Değerleri	26
Tablo 4. Önerilen yöntemin verifikasyonu için yapılan hata testleri	29
Tablo 5. Asetat için YSTO'nun deneysel olarak belirlenmesi	31
Tablo 6. Glikoz ve Glikoz/Asetat karışımları deneysel çalışma sonuçları	33
Tablo 7. Evsel atıksu ve Evsel Atıksu/Asetat karışımları deneysel çalışma sonuçları	34

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Kesikli sistemde OTH Profilinin Değişimi ($S_s = 20$ mg/l KOİ, $X_s = 0$ mg/l KOİ, $X_H = 200$ mg/l KOİ)	8
Şekil 2. Kesikli sistemde OTH Profilinin Değişimi ($S_s = 100$ mg/l KOİ, $X_s = 0$ mg/l KOİ, $X_H = 200$ mg/l KOİ)	9
Şekil 3. Kesikli sistemde OTH Profilinin Değişimi ($S_s = 200$ mg/l KOİ, $X_s = 0$ mg/l KOİ, $X_H = 200$ mg/l KOİ)	9
Şekil 4. Kesikli sistemde OTH Profilinin Değişimi ($S_s = 0$ mg/l KOİ, $X_s = 100$ mg/l KOİ, $X_H = 200$ mg/l KOİ)	10
Şekil 5. Kesikli sistemde OTH Profilinin Değişimi ($S_s = 100$ mg/l KOİ, $X_s = 100$ mg/l KOİ, $X_H = 200$ mg/l KOİ)	10
Şekil 6. İçsel solunum hızının OTH değerlerine etkisi	13
Şekil 7. Substrat depolama hızının OTH değerlerine etkisi	14
Şekil 8. Heterotrofik çoğalma hızının OTH değerlerine etkisi	15
Şekil 9. Depolama ürünleri için yarı doygunluk sabitinin OTH değerlerine etkisi	16
Şekil 10. Substrat için yarı doygunluk sabitinin OTH değerlerine etkisi	17
Şekil 11. OTH Grafiği Değerlendirmesi	18
Şekil 12. Farklı parametre kombinasyonları ile modelleme sonuçları	20
Şekil 13. X_H ve b_H parametreleri arasındaki bağıntı	21
Şekil 14. X_H ve K_{STO} parametreleri arasındaki bağıntı	22
Şekil 15. X_H ve μ_H parametreleri arasındaki bağıntı	22
Şekil 16. μ_H ve K_S parametreleri arasındaki bağıntı	22
Şekil 17. μ_H ve K_{STO} parametreleri arasındaki bağıntı	23
Şekil 18. Aerobik depolama prosesinin KOİ stokiyometrisi	25
Şekil 19. ASM3 OTH Profili ($F/M = 1$ g KOİ/g hücreKOİ) (a) Toplam (b) Bileşenlerine ayrılmış	27
Şekil 20. Depolama için tüketilen oksijeni gösteren alan (a) Model sonucu (b) Önerilen alan	28
Şekil 21. Asetat ile elde edilen OTH profilleri	32
Şekil 22. Glikoz/asetat karışımlarına ait OTH profilleri (a) %81 glikoz-%19 asetat (b) %24 glikoz-%76 asetat	33
Şekil 23. Evsel atıksu ve evsel atıksu/asetat karışımlarına ait OTH profilleri (a) Süzölmüş evsel atıksu (b) %80 evsel atıksu+%20 asetat	35

ÖZET

Aktif çamur prosesinin değişik konfigürasyonları üzerinde son dönemde yapılan çalışmalar mikroorganizmaların dinamik koşullar altında sergiledikleri çoğalma ve depolama davranışları üzerinde yoğunlaşmıştır. Birçok bilimsel ve uygulamaya yönelik çalışmada kabul görmüş olan aktif çamur sistemlerinin çok bileşenli modeli ASM1 (Henze ve diğ., 1987), tespit edilen yetersizlikleri ortadan kaldırılıp geliştirilerek ASM3 (Gujer ve diğ., 1999) modeli ortaya konmuştur. ASM1'den farklı olarak depolama kavramının modele dahil edilmesinin yanı sıra bozunma prosesinin içsel solunum mekanizması ile tanımlanması sonucu, ASM3 hem bileşenleri hem de prosesleri açısından yeni bir yaklaşım ortaya koymaktadır.

ASM3 - Aktif Çamur Modeli 3- esas olarak oksijen tüketimi, çamur üretimi, nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerini ele almaktadır. ASM3'ün getirdiği en büyük yeniliklerden biri atıksuda mevcut ya da yavaş ayrışan organik maddenin hidrolizi ile oluşan, biyolojik olarak kolay ayrışan organik maddenin hücre içinde depolandıktan sonra çoğalma ve diğer hücre aktiviteleri için kullanılmasıdır.

ASM3 modeline depolama kavramının da dahil edilmesi ile kinetik ve stokiyometrik ilişkilerin karmaşıklığı artmakla birlikte modelin duyarlılığı da yükselmiştir. Ancak, bu ilişkileri tanımlayan parametrelerin belirli bir metodoloji çerçevesinde deneysel olarak belirlenmesi gerekmektedir. Yürütülen çalışmada, ASM3 modelinde yer alan karbon ve azot giderimine yönelik belirleyici parametrelerin nümerik değerlerinin tespiti için deneysel esaslar ortaya konmuş, modelin bilgisayar ortamında simülasyonu yapılarak, model hassasiyeti ve etkin olan parametreler belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler

Aktif Çamur Modeli No.3 (ASM3), depolama, oksijen tüketim hızı (OTH), modelleme

ABSTRACT

Recent studies on various configurations of activated sludge systems focus on the growth and storage behavior of microorganisms under dynamic conditions. ASM3 model (Gujer *et al.*, 1999) is introduced for multi-component modeling of activated sludge systems as an alternative to ASM1 which has been widely accepted for research and applications, in order to overcome its defects. With the introduction of storage phenomena in addition to the endogenous decay mechanism, ASM3 outlines a new concept in terms of processes and model components.

ASM3 basically includes oxygen consumption, sludge production, nitrification and denitrification processes. One of the most important aspects of ASM3 is the storage of readily biodegradable substrate, either present in the wastewater or produced through hydrolysis, before it is used for growth and other microbial activities.

The kinetic and stoichiometric relationships have become more complicated but the sensitivity of the model has increased with the introduction of storage process. The parameters concerning these relationships should be determined experimentally through a defined methodology. This study has investigated the basis for the experimental assessment of the dominant parameters of the model relevant to carbon and nitrogen removal. The most important parameters were determined with the simulation of the model.

Keywords

Activated Sludge Model No.3 (ASM3), storage, oxygen uptake rate (OUR), modeling

BÖLÜM 1: GİRİŞ

Aktif çamur sistemlerinin modellenmesi için bugüne kadar kullanılan ASM1-Aktif Çamur Modeli 1 (Henze ve diğ., 1987)- çok bileşenli modeline alternatif olarak ortaya çıkan ve hücre içi depolama kavramı ile modellemeye yeni bir yaklaşım getiren Aktif Çamur Modeli 3, ASM3 (Gujer ve diğ., 1999), esas olarak oksijen tüketimi, çamur oluşumu, nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerini ele almaktadır. ASM3'ün getirdiği en büyük yeniliklerden biri atıksuda mevcut ya da yavaş ayrışan organik maddenin hidrolizi ile oluşan, biyolojik olarak kolay ayrışan organik maddenin hücre içinde depolandıktan sonra çoğalma ve diğer hücre aktiviteleri için kullanılmasıdır.

Karbon ve azot gideren aktif çamur sistemlerinin modellemesinin ve tasarımının doğru yapılabilmesi amacıyla, ASM3 modelinin esaslarının ve ortaya koyduğu yaklaşımın anlaşılması büyük önem taşımaktadır. Bu sistemlerin modellenmesi çok sayıda sistem bileşeni ve prosesin doğru tanımlanmasını gerektirmektedir. ASM3 modeline depolama kavramının da dahil edilmesi ile kinetik ve stokiyometrik ilişkilerin karmaşıklığı artmakla birlikte modelin duyarlılığı da yükselmiştir. Ancak, bu ilişkileri tanımlayan parametrelerin belirli bir metodoloji çerçevesinde deneysel olarak belirlenmesi gerekmektedir. Yürütülen çalışmada, ASM3 modelinde yer alan karbon ve azot giderimine yönelik, belirleyici parametrelerin nümerik değerlerinin tespiti için deneysel esasları ortaya koymak amaçlanmıştır.

Önerilen ASM3 Modeli yapısı itibarıyla bilgisayar ortamına kolaylıkla ve hiçbir modifikasyona gerek kalmadan aktarılabilecek şekilde hazırlanmıştır. Çalışmada, öncelikle ASM3 modelinin AQUASIM® programı üzerinde aerobik kesikli sistem için simülasyonu ile oksijen tüketim hızı (OTH) verileri değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme ile hassasiyet analizi yapıldığında bilgisayar ortamında modelde etkin olan parametreler belirlenmiştir.

Laboratuvarda kurulan deney düzenekleri ile öncelikle depolama mekanizmasında etkili olan sistem bileşenleri ile kinetik ve stokiyometrik parametrelerin ölçülmesine yönelik yöntemler geliştirilmiştir. Yöntemin esası sentetik atıksu kullanılarak ortaya konarak, modelde etkili tüm parametreler belirli bir metodoloji çerçevesinde belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemin evsel atıksulara uygulaması yapılmıştır.

Bu çalışma kapsamında, depolama kavramını esas alan ASM3 modelinin geçerliliği ve tutarlılığı incelenerek, model parametrelerinin ölçülebilmesi için deneysel yöntemler ortaya konmaktadır.

Ortaya konan ASM3 modelinin kalibrasyonu ve verifikasyonu ile aktif çamur sistemlerinin tasarımı ve işletilmesi konusunda gerçek durumu daha iyi temsil eden uygulamalar yapılması sağlanacaktır. Geçerli bir model ve bu modele ait parametrelerin çeşitli atıksular ve değişik arıtma tesisi konfigürasyonları için geliştirilmesi sonucu arıtma veriminin artırılması, biyolojik arıtma uygulamaları ile ulaşılabilir deşarj limitlerin gerçekçi bir şekilde belirlenebilmesi mümkün olacaktır. Aktif çamur sistemleri için geliştirilen depolama kavramını da içeren çok bileşenli modelleme çalışmaları tesis ölçekli uygulama çalışmalarına esas teşkil edecek niteliktedir. Projenin bulgularının uluslararası akademik çalışma platformunda dikkat çekeceği bu konudaki çalışmaların geliştirilmesine öncülük etmesi beklenmektedir.

2

BÖLÜM 2: LİTERATÜR ÖZETİ

2.2. DEPOLAMA KAVRAMI

Karbon ve azot giderimine yönelik aktif çamur prosesinin değişik konfigürasyonları üzerinde son dönemde yapılan çalışmalar, mikroorganizmaların dinamik işletme koşulları altında sergiledikleri çoğalma ve depolama davranışları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bazı proses konfigürasyonlarında (piston akımlı reaktörler, kontakt stabilizasyon prosesi, ardışık kesikli reaktör sistemleri vb.) sistem kararlı halde olsa dahi biyokütle üzerinde sistem konfigürasyonu ya da çamur geri devrinden kaynaklanan konsantrasyon gradyanı gözlenmektedir.

Dinamik koşullarda mikroorganizmalar esas olarak iki tür davranış göstermektedir:

1.Çoğalma

2.Depolama

Çoğalma Tepkisi: Bakteriyel kültür belirli koşullar altında ürettiğinde hücre içi kompozisyonunu (protein, RNA, DNA) bu ortama adapte eder. Ortam koşulları kararlı halde iken adaptasyon bu ortamdaki optimum çoğalma için gerekli protein sentezini sağlayacak şekilde yürütülür (Roels 1983, Grady ve diğ. 1996) ve bu durum "dengede çoğalma" olarak nitelendirilir. Bir kültürün substratın kısıtlı olduğu koşullara adapte edilmesi durumunda, kısıtlamanın kaldırılması ile çoğalma hızı aniden artmamaktadır. Bunun nedeni, kültürün çoğalma hızını birdenbire arttıracak protein sentezi kapasitesine sahip olmamasıdır. Bu kapasite ve çoğalma hızı, ancak yeni koşullar yeterince uzun süre devam ederse, yavaş yavaş yeni duruma göre ayarlanabilmektedir. Ancak kültür substratın kısıtlı olduğu koşullara adaptasyonunu tamamlayamamışsa, bu durumda yeni koşullara daha çabuk adapte olabilmesi için gerekli ekstra protein sentezleyebilmektedir (McLellan ve Busch, 1969).

Depolama Tepkisi: Dinamik koşullarda, çoğalma için bir kısıtlama olmasa dahi ilave bir mekanizma olarak depolama tepkisi gözlenmektedir. Depolama sırasında substrat tüketimi hızlanmakta ve yeni oluşumlar gözlenmektedir, ancak bunlar çoğalma sırasında oluşan bileşenlerin yanı sıra depolama ürünleri olarak bilinen polimerlerdir. Oluşan ürün kompozisyonunun farklılığı farklı bir kinetik ve dönüşüm oranı kavramını ortaya koymaktadır. Depolama ürünleri olan polimerlerin sentezi tüm hücrenin sentezinden daha kolay olduğundan, kısa adaptasyon süreçleri gerektirmekte ve bu yüzden depolama çoğalmadan

daha hızlı bir tepki olarak ortaya çıkmaktadır (Daigger ve Grady, 1982). Depolamanın yanı sıra substrat giderimine katkıda bulunacak akümülayon, adsorpsiyon gibi diğer mekanizmalar ise aktif çamurun "geçmişine" bağlı olarak oluşmaktadır.

Substrat olarak asetat kullanıldığında depolanan PHB (poli hidroksi bütirat) 'nin dönüşüm oranı, direkt asetat üzerinde çoğalma halinde gözlenen dönüşüm oranından %6 daha düşüktür (van Aalst-van Leeuwen ve diğ., 1997). Bu durumda depolama enerji dönüşümleri açısından etkili bir mekanizmadır ve substratı depolayarak gerekli hallerde çoğalma için kullanabilme kapasitesi mikroorganizma kültürüne önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Depolama kavramını ortaya koymayı hedefleyen dinamik koşullar altındaki deneysel çalışmalar, esas olarak saf ve karışık kültürlerin laboratuvar ya da pilot ölçekli tesislerde içeriği bilinen sentetik substrat ile beslenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Deneyler mevcut koşullarda yaratılan bir değişikliğe mikroorganizma kültürünün verdiği tepkinin ölçülmesi ile gerçekleştirilmektedir. Substrat tüketim hızı (STH) ve oksijen tüketim hızı (OTH) ölçümlerinin yanı sıra, depolama prosesinin varlığını ortaya koymak için; a) STH ve OTH profilleri, b) gözlenen yüksek dönüşüm oranı (genellikle oksitlenen substratın giderilen substrata oranı olarak belirlenir) ve c) depolama polimerlerinin ve/veya çoğalma sonucu oluşan bileşiklerin direkt belirlenmesini de hesaba katmak gerekmektedir (Majone ve diğ.1999). Asetat, glikoz ya da uçucu yağ asitleri (VFA) gibi sentetik substratlar kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda substrat tüketim hızları (STH) zamana karşı VFA ya da glikoz ölçümünün yanı sıra depolanan poli hidroksi alkanoatların (PHA) ölçümünü de içermektedir. Dönüşüm oranlarını belirlemek amacıyla bunlara paralel olarak elektron alıcısı tüketim hızları da (OTH, NTH) ölçülmelidir.

Hücre içinde depolanan PHA'nın büyük bölümü PHB (poli hidroksi butirat) ve bir kısmı da PHV (poli hidroksi valerát) olarak bulunmaktadır. PHB ve PHV gaz kromotograf ile asidik metanoliz yöntemi kullanılarak yüksek hassasiyette ölçülebilmektedir (Braunegg ve diğ., 1978, Comeau ve diğ., 1988 ve Satoh ve diğ., 1996).

Yavaş ayrışan KOI'nin hücre dışı hidrolizi ile oluşan kolay ayrışan organik madde üzerindeki çoğalma ile depolama ürünlerinin hücre içi parçalanması sonucu oluşan ürünler üzerindeki çoğalma OTH ölçümleri ile ayırdedilememektedir. Bu nedenle hidroliz ve depolama mekanizmalarının ayrı ayrı incelenmesi ve bu iki prosesi birbirinden deneysel olarak ayırtetmeye yönelik yöntemlerin ortaya konması gerekmektedir. Substrat olarak sadece glikozun kullanıldığı koşullarda aktif çamurun karbonhidrat içeriğinin (büyük ihtimalle glikojen)

arttığı, ancak PHA konsantrasyonunun sabit kaldığı gözlenmiştir. Aynı çalışma asetat beslenerek yürütüldüğünde ise ana depolama ürününün PHA olduğu görülmüştür. Ancak atıksu sözkonusu olduğunda depolama mekanizmasını depolama ürünlerini ölçerek belirlemek çok güç olacağından dolayı deneysel yöntemler kullanmak gerekmektedir (Goel ve diğ., 1999). Prensip olarak, depolama polimerlerinin OTH profilleri ile belirlenmesi, ancak çözünmüş substrat kullanıldığı durumlarda mümkün olabilmekle birlikte, bu yaklaşım henüz geniş bir çerçevede uygulama alanı bulmamıştır (Majone ve diğ., 1999).

Son yıllarda aktif çamur prosesinde depolama kavramının önemi giderek daha yaygın kabul görmekte ise de bu kavram henüz yeterince ve detaylı olarak incelenmemiş ve karbon ve azot giderimi proseslerinin modellenmesinde bugüne kadar dikkate alınmamıştır (van Loodsrecht ve diğ., 1997). Depolama kavramı yalnızca biyolojik aşırı fosfor giderimi prosesinin modellenmesinde ASM2-Aktif Çamur Modeli 2 (Henze ve diğ., 1995)-yaygın olarak kullanılmakta iken bugün ortaya konulan yeni yaklaşım ile bu kavram çok bileşenli modellemeye dahil edilmiştir (Gujer ve diğ., 1999).

Pek çok bilimsel ve uygulamaya yönelik çalışmada kabul görmüş olan aktif çamur sistemlerinin çok bileşenli modeli ASM1'in (Henze ve diğ., 1987), tespit edilen yetersizlikleri ortadan kaldırılmış ve depolama prosesi de göz önüne alınarak ASM3 (Gujer ve diğ., 1999) modeli geliştirilmiştir. Bunun yanı sıra bozunma prosesinin ASM1'den farklı olarak içsel solunum mekanizması ile tanımlanması sonucu ASM3 hem bileşenleri hem de prosesleri açısından yeni bir yaklaşımı ortaya koymuştur. Modelin incelenmesi ve modele ait parametrelerin belirlenmesi yönünde bir çok çalışma başlatılmış ve sonuçları bilimsel platformda tartışmaya açılmıştır. ASM3 modelinin verifikasyonu için AKR sisteminde kontrollü laboratuvar koşullarında yapılan deneysel çalışmalarda, model yapısının bu hali ile gözlemlerle uyumlu olmadığı, ancak bunun ispatlanması için aktif çamur prosesine uygun koşullar altında depolama mekanizmasının incelenmesi gereği ortaya konmuştur (Krishna ve diğ., 1999).

2.2. DEPOLAMA ÜRÜNLERİ ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

2.2.1. Poli-β-Hidroksi Butirik Asit (PHB) Ölçüm Yöntemleri

En önemli depolama ürünlerinden biri olan ve substrat olarak asetat kullanıldığında hücre içinde depolandığı gözlenen poli-β-hidroksi butirik asit (PHB) gaz kromatograf ile yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilmektedir. Metanoliz-GC metodu ilk olarak 1978'de

Braunegg ve diğ. (1978) tarafından önerilmiş ve Comeau ve diğ. (1988) tarafından geliştirilmiştir. Son olarak da Satoh ve diğ.(1996) tarafından küçük bir modifikasyonla kullanılmıştır.

İçinde 15-20 ml çamur numunesi bir beherde karıştırılarak alınan 4.5 ml numune, içinde 2.5 ml 10% asitli metanol ve 2 ml kloroform eklenir. Asitlendirilmiş numune Braunegg ve diğ. (1978) tarafından önerilen yöntemde, aktif çamur numunesi metanol ilavesi ile santrifüjlenir ve üst faz atılarak biyokütle asidik metanol işlemine tabi tutulur. Bu işlemde PHB içeren çamur üzerine H_2SO_4 içeren (%3 v/v) 2 ml metanol ve 2 ml kloroform eklenir. Hazırlanan karışım cam tüpte ağzı kapalı olarak 3.5 saat $100^\circ C$ 'ta ısıtılır. Numune oda sıcaklığına geldiğinde üzerine 1 ml distile su eklenir ve 10 dakika boyunca vortex ile çalkalanır. Fazlar ayrıldıktan sonra, organik fazdan alınan 2 µl numune gaz kromatografa enjekte edilir.

Bu gazı analiz için yordamı Smolders ve diğ. (1984) tarafından önerilen yöntem ile aynı olarak birlikte ekstraksiyon ve hidroliz işlemi artırmak için kaynatma

Comeau ve diğ. (1988) tarafından önerilen yöntemde, çamur numunesi santrifüjlendikten sonra çamur pelletleri dondurulur ve liyofilize edilir. Bu çamurdan yaklaşık 20 mg alınarak üzerine 2 ml asitli metanol ve 2 ml kloroform eklenir. Numune ve standartlar $100^\circ C$ 'ta 15 ml'lik teflon kapaklı pyrex deney tüplerinde 3.5 saat ısıtılır. İkinci saflaştırma işlemi için kloroform fazından 1.9 ml alınarak 10 ml'lik başka bir pyrex tüpe aktarılır ve 0.5 ml distile su eklenir. 5 dakika vortex ile çalkalandıktan sonra 3 dakika 1500 g hızında santrifüjlenir. Örneklerin kloroform fazı gaz kromatografa enjekte edilmek üzere GC numune kabına aktarılır. Gaz kromatografda 15 m uzunluğunda, 0.52 mm çapında, 1 µm DB-Wax ile kaplanmış kapiler kolonda, $200^\circ C$ 'ta, 20-30 m/s hızında helyum taşıyıcı gazına enjeksiyon yapılır. Enjektör sıcaklığı $210^\circ C$ ve FID dedektör sıcaklığı $220^\circ C$ 'tir. Sıcaklık programı, $50^\circ C$ 'ta 1 dakika, $8^\circ C$ /dakika artışla $160^\circ C$ 'ta 5 dakika ve dengeleme zamanı olarak $50^\circ C$ 'ta 3 dakika olarak verilmektedir.

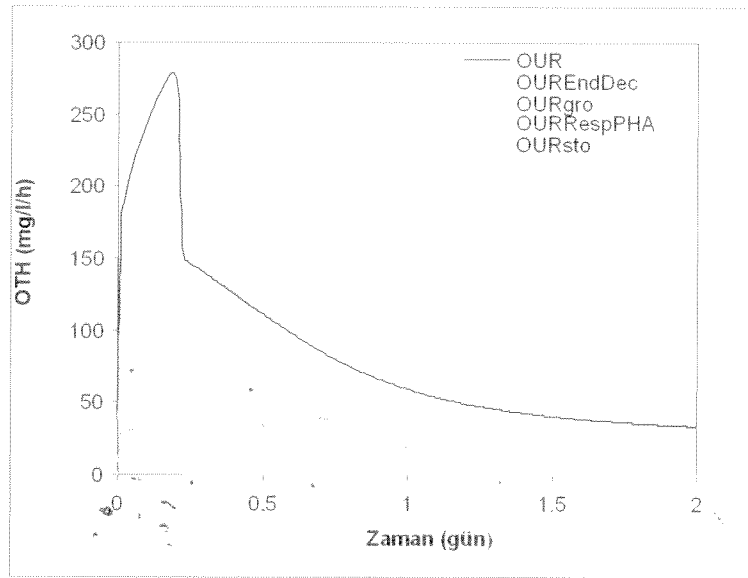
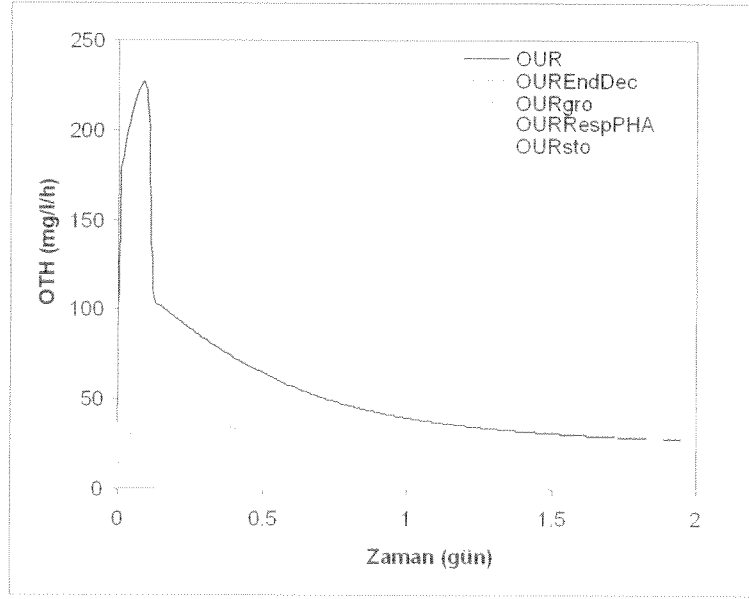
Satoh ve diğ. (1996) tarafından önerilen yöntemde, asitlendikten sonra santrifüjlenen çamur numunesi liyofilize edilir. Tüpe 2 ml asitli metanol (%10v/v) ve 2 ml kloroform eklenir. Teflon kapaklı cam tüplerde $105^\circ C$ 'ta 20 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına geldiğinde üzerine 1 ml %14'lük amonyak çözeltisi eklenir. Vortex ile çalkalanır ve santrifüjlenir. Kloroform fazı başka bir tüpe aktarılırak üzerine 0.5 ml su eklenir ve tekrar vortex ile çalkalanıp santrifüjlenir. Kloroform fazı, gaz kromatografda 30 m uzunluğunda, 0.32 mm çapında, 0.25 µm film kalınlığında DB-1 ile kaplanmış kapiler kolona enjekte edilir. Enjektör sıcaklığı $225^\circ C$ ve FID dedektör sıcaklığı $280^\circ C$ 'tir. Sıcaklık programı, $70^\circ C$ 'ta 4 dakika, $8^\circ C$ /dakika artışla $118^\circ C$ 'ta ve $30^\circ C$ /dakika artışla $200^\circ C$ 'ta 3 dakika olarak verilmektedir.

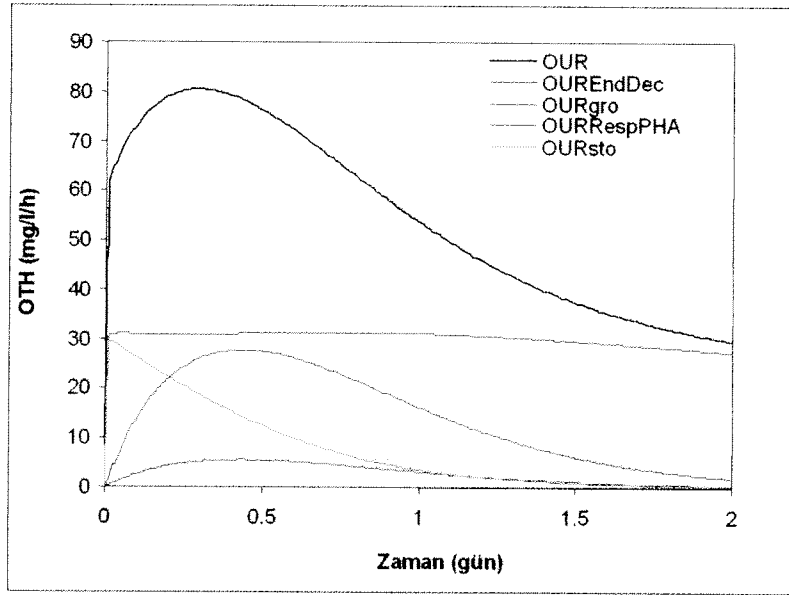
2.2.2. Glikojen Ölçüm Yöntemi

Glikojen ölçümü için 15-20 ml çamur numunesi bir beherde karıştırılarak alınan 4.5 ml numune, içinde 0.5 ml 6 M HCl bulunan cam tüplere aktarılır. Asitlendirilen numuneler dondurularak saklanır, daha sonra glikojenin hidrolizi için 100 °C'de 5 saat kaynatılır. Numuneler soğuduktan sonra 3500 rpm'de 10 dakika santrifujlenerek katı madde ile glikoz içeren sıvı fazın ayrılması sağlanmalıdır. Üst faz daha sonra pastör pipetleri ile numune tüplerine aktararak HPLC ile glikoz ölçümleri gerçekleştirilir. HPLC ile ölçülen glikoz sonuçları mol sayısı olarak numunedeki glikojene eşit olduğundan, glikojen konsantrasyonları asit eklenmesiyle oluşan hacimce %10'luk seyrelme hesaba katılarak hesaplanabilmektedir. Bu glikojen ölçüm yöntemi Smolders ve diğ. (1994) tarafından önerilen yöntem ile aynı olmakla birlikte ekstraksiyon ve hidroliz verimini arttırmak için kaynatma işlemi 1 saat yerine 5 saat sürdürülmüştür.

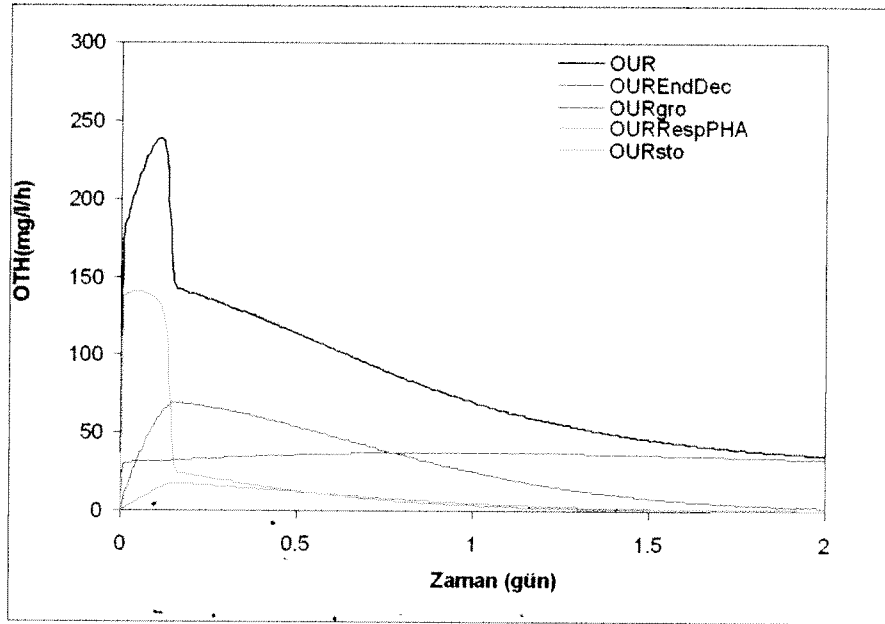
Glikojen ölçümleri sırasında ayrıca 1 g/l, 0.5 g/l, 0.25 g/l ve 0.125 g/l'lik glikojen konsantrasyonlarında standartlar hazırlanarak, numuneler ile aynı prosedür uygulanmalı ve böylelikle hidroliz verimi tespit edilmelidir.

8





Şekil 4. Kesikli sistemde OTH Profiline Değişimi
($S_s = 0$ mg/l KOİ, $X_s = 100$ mg/l KOİ, $X_H = 200$ mg/l KOİ)



Şekil 5. Kesikli sistemde OTH Profiline Değişimi
($S_s = 100$ mg/l KOİ, $X_s = 100$ mg/l KOİ, $X_H = 200$ mg/l KOİ)

Bu şekillerde toplam OTH profili ve modelde tanımlanan dört prosesin herbiri için hesaplanan oksijen tüketim hızlarının profilleri gösterilmektedir. Bu dört proses modelde; kolay ayrışan KOİ'nin depolanması (storage), depolama ürünleri üzerinde çoğalma (growth), biyokütlenin bozunması (decay) ve depolama ürünlerinin içsel solunumu (endogeneous respiration of

PHA) olarak tanımlanmaktadır. Her bir prosesin modeldeki etkisini ve ağırlığını anlamak ve değişen başlangıç koşulları karşısında OTH'da oluşan değişimleri yorumlamak açısından OTH profilini, gösterilen şekilde prosesler bazında ayırmak son derece yararlı olmaktadır.

Şekil 1, 2 ve 3 değişik F/M oranlarında kesikli sisteme sadece kolay ayrışabilir KOİ (S_s) beslendiği durumlar için yapılan simülasyonlardan elde edilen OTH profillerini vermektedir. Bu profillerden görüldüğü üzere, değişen F/M oranları, Toplam OTH ya da her bir procese ait OTH eğrilerini etkilememekte, ancak yüksek F/M oranlarında tüketilen e^- alıcısı miktarının arttığı gözlenmektedir.

Şekil 4 kesikli sistemde sadece yavaş ayrışabilir organik madde, Şekil 5 ise kolay ve yavaş ayrışan organik maddenin birlikte bulunduğu durumlar için gerçekleştirilen simülasyon sonuçlarını vermektedir. Şekil 4'te görüldüğü gibi ortamda yalnızca yavaş ayrışan organik madde (X_s) bulunduğu durumda modelde etkili olan proses, hidroliz prosesidir. Hidroliz prosesi aktif çamur modelleri uyarınca e^- alıcısı tüketmemekle birlikte yavaş ayrışan KOİ'nin (X_s) kolay ayrışan KOİ'ye (S_s) dönüşümünü tanımlayan hız kısıtlayıcı bir mekanizma olması nedeniyle, oksijen tüketim hızında dolaylı olarak bir yavaşlamaya neden olmaktadır. Hidroliz ile üretilen S_s çok hızlı olan depolama mekanizması ile tüketilmekte ve üretilen depolama doğrudan ürünleri çoğaltmada kullanılmaktadır. Aynı F/M oranlarına sahip iki sistem karşılaştırıldığında, Şekil 2 ve 4'ten görüleceği gibi, substratın kolay ya da yavaş ayrışabilir olmasına bağlı olarak profiller birbirinden büyük farklılık göstermektedir. Yavaş ayrışabilen organik maddenin bulunduğu sistemde (Şekil 4) çoğaltmanın daha yavaş gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4'de için geçerli olan çoğaltmanın yavaşlaması durumu Şekil 5'te verilen kolay ve yavaş ayrışan KOİ'nin birlikte bulunduğu halde de geçerlidir.

3.2. HASSASİYET ANALİZİ

Aktif çamur sistemlerinin modellenmesi için yeni bir yaklaşım ortaya koyan Activated Sludge Model No.3, ASM3 -Aktif Çamur Modeli 3 esas olarak oksijen tüketimi, çamur üretimi, nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerini ele almaktadır. ASM3'ün getirdiği en büyük yeniliklerden biri atıksuda mevcut ya da yavaş ayrışan organik maddenin hidrolizi ile oluşan, biyolojik olarak kolay ayrışan organik maddenin hücre içinde depolandıktan sonra çoğalma ve diğer hücre aktiviteleri için kullanılmasıdır.

Bu çalışmada planlandığı gibi, depolama kavramını esas alan ASM3 modelinin geçerliliğinin ve tutarlılığının incelenmesi için öncelikle modelde tanımlanan parametrelerin hassasiyet analizinin yapılması gerekmektedir.

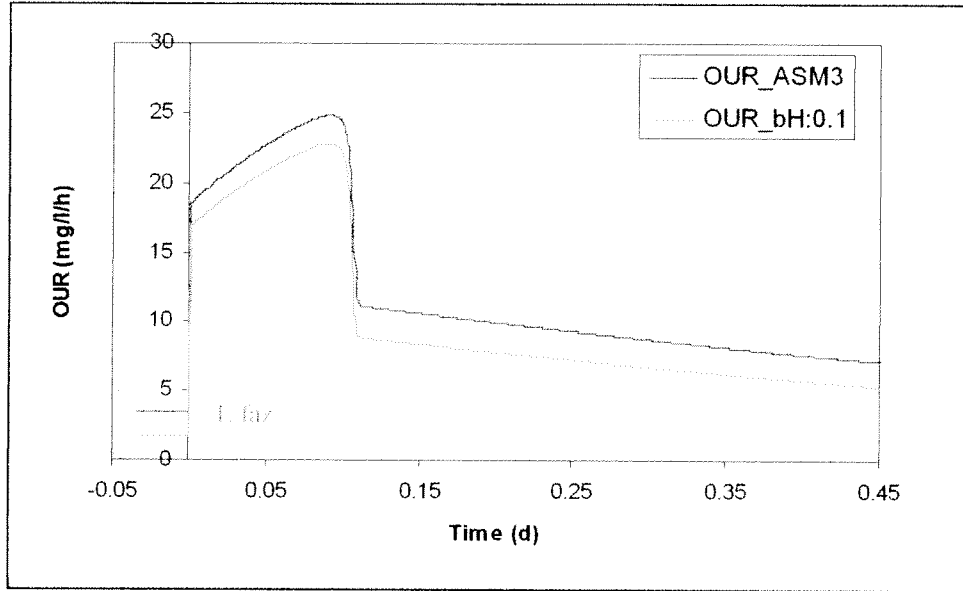
ASM3 modelinin değerlendirilebilmesi için modelde etkili olan parametrelerin deneysel olarak bulunabilmesi konusunda yöntemler geliştirilmesi planlanmıştır. Model simülasyonları yardımı ile bu parametreleri belirlemek için yürütülen teorik çalışmada kesikli deney düzeneğinde hangi parametrelerin modelde daha etkin olduğu incelenmiştir.

Kesikli deneyler için gerçekleştirilen simülasyonlarda başlangıç koşulu olarak reaktörde yalnızca biyokütle bulunduğu varsayılarak simülasyonların ilk bölümünde içsel solunum fazını temsil eden OTH değerleri hesaplanmıştır. Simülasyonun 2. aşamasında ($t=0$) biyokütlenin üzerine eklenen substratın OTH değerlerine etkisini görmek amacıyla dinamik model simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Simülasyonlarda sisteme substrat eklenmesi ile eklenen karbon kaynağının tükenmesi arasındaki periyod 2. faz olarak belirlenmiş ve bundan sonraki süreç 3. faz olarak adlandırılmıştır.

Kesikli deney düzeneklerinde gözlenen OTH tepkisini temsil eden bu simülasyonlarda modele ait önemli parametrelerin değerleri değiştirilerek hangi parametrenin hangi fazda ve ne ölçüde etkili olduğu incelenmiştir.

3.2.1. İçsel Solunum Hızı(b_H)

İçsel solunum hızının etkisinin ortaya konmasına yönelik olarak yürütülen simülasyon çalışmasında, içsel solunum hızı, b_H , değerinin ASM3 modelinde önerilen 0.2 1/gün ve literatürde evsel atıksular için yaygın olarak kullanılan 0.1 1/gün olarak alınması ile birbirinden oldukça farklı OTH profilleri elde edildiği görülmektedir (Şekil 6).

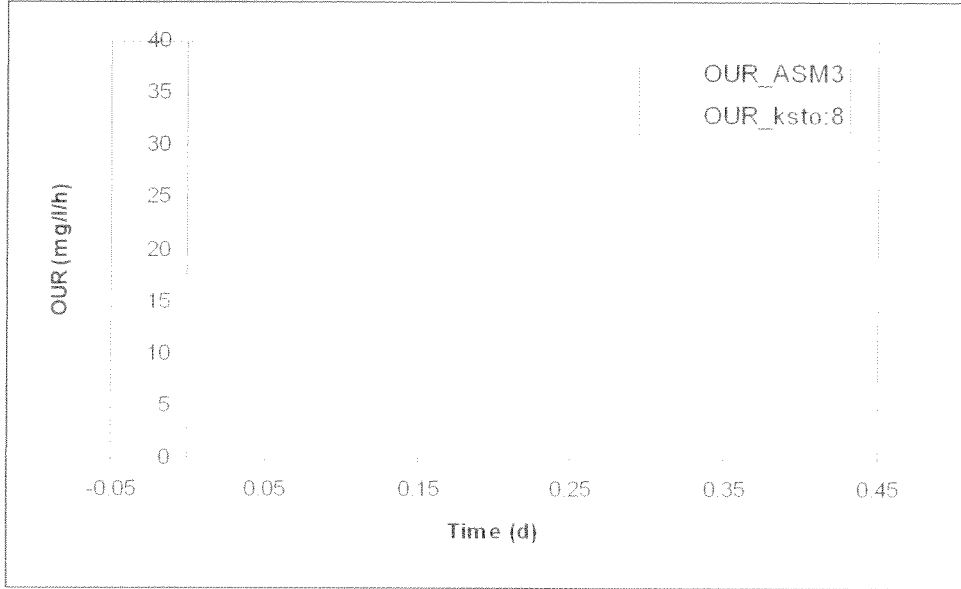


Şekil 6. İçsel solunum hızının OTH değerlerine etkisi

Simülasyon sonuçlarından elde edilen OTH profilleri incelendiğinde kesikli deneyin ilk fazında içsel solunum hızının etkisinin görüldüğü ve b_H değerinin bu bölgedeki OTH eğrisinin eğiminden hesaplanabildiği belirlenmiştir. Profilin diğer bölgelerinde ise, b_H değerindeki değişimin OTH eğrisinin tamamında neredeyse eşit miktarlarda değişime sebep olduğu izlenmiştir. Bu noktadan hareketle içsel solunum hızının tüm OTH grafiği üzerinde etkin olduğu sonucuna varılmaktadır. .

3.2.2. Substrat Depolama Hızı (k_{STO})

Şekil 7’de görüldüğü üzere substrat depolama hızı, k_{STO} , ASM3 modelinde önerilen değeri olan 5 1/gün ve bunun %60 fazlası olan 8 1/gün değerlerini aldığında OTH eğrisinin şekli hissedilir oranda değişmektedir.

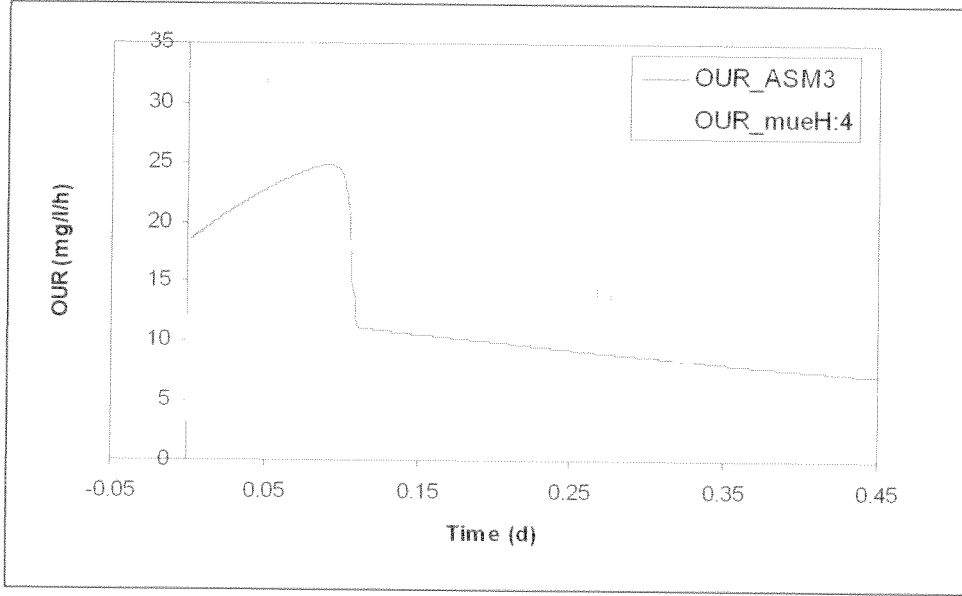


Şekil 7. Substrat depolama hızının OTH değerlerine etkisi

Substrat depolama hızındaki değişimin OTH grafiği üzerinde yarattığı belirgin etki, substrat eklendiği anda ölçülen ilk OTH değerleri ile belirlenebilmektedir. Bu noktada k_{STO} değeri hesaplanabilmektedir. OTH grafiğinin tamamı incelendiğinde, k_{STO} değerinin artması ile $t=0$ anındaki OTH değerinin yükseldiği ancak OTH eğrisi altında kalan alanın korunduğu gözlenmiştir.

3.2.3. Maksimum Spesifik oğalma Hızı (μ_H)

Şekil 8'de görüldüğü üzere maksimum spesifik çoğalma hızı, μ_H , ASM3 modelinde önerilen değeri olan 2 1/gün ve bunun iki katı olan 4 1/gün değerlerini aldığında OTH eğrileri farklı şekillere sahip olmaktadır.

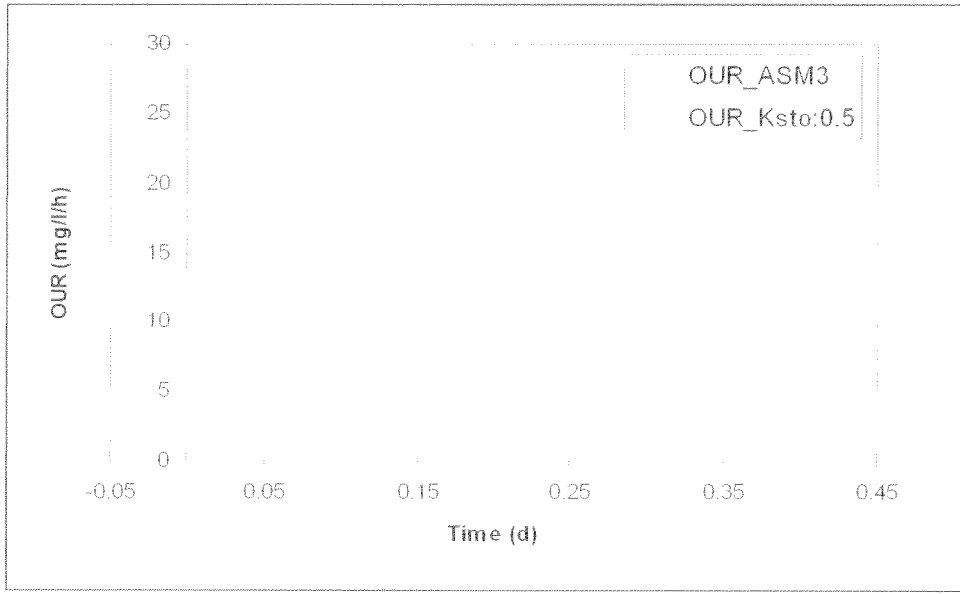


Şekil 8. Heterotrofik oğalma hızının OTH değerlerine etkisi

Heterotroik oğalma hızı OTH eğrisinin 2. ve 3. fazlarında etkin olmaktadır. Çoğalma hızı 3. fazdaki OTH eğrisinin eğiminden hesaplanabilmektedir. Ancak μ_H 2. fazda da etkili olmakta ve bu bölgedeki OTH eğrisinin artış eğimini ve dolayısı ile elde edilecek en yüksek OTH değerini belirlemektedir. μ_H arttığında 3. fazın eğiminin arttığı belirlenmiştir.

3.2.4. Depolama Ürünleri için Yarı Doygunluk Sabiti (K_{STO})

Şekil 9'da görüldüğü üzere depolama ürünleri için yarı doygunluk sabiti, K_{STO} , ASM3 modelinde önerilen değeri olan 1 mgKOl/mgKOl ve bunun %50'si olan 0.5 mgKOl/mgKOl değerlerini aldığı anda OTH grafikleri farklı şekiller almaktadır.

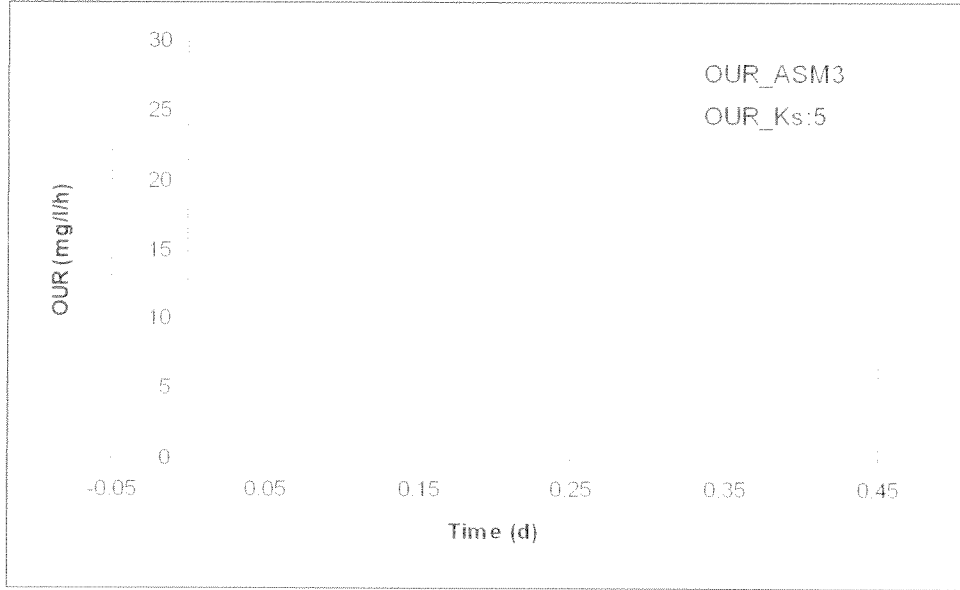


Şekil 9. Depolama ürünleri için yarı doygunluk sabitinin OTH değerlerine etkisi

Depolama ürünlerine ait yarı doygunluk sabiti K_{STO} 'nun OTH grafiği üzerindeki etkisi daha az belirgin olmakla birlikte heterotrofik çoğalma hızındaki değişim sonucu oluşan etki ile benzerlik göstermektedir. Gözlenen bu sonuç beklendiği gibi çoğalma prosesinde çoğalma hızı ve yarı doygunluk sabitinin birbirlerini tamamlamalarından kaynaklanmaktadır. K_{STO} değerindeki azalma gözlenen çoğalma hızını belirgin ölçüde arttırmaktadır.

3.2.5. Substrat için Yarı Doygunluk Sabiti (K_s)

Substrat için yarı doygunluk sabiti, K_s , ASM3 modelinde önerilen değeri olan 2 mg/l KOİ ve 5 mg/l KOİ değerleri arasında değiştirildiğinde OTH eğrileri çok büyük ölçüde etkilenmemektedir (Şekil 10).

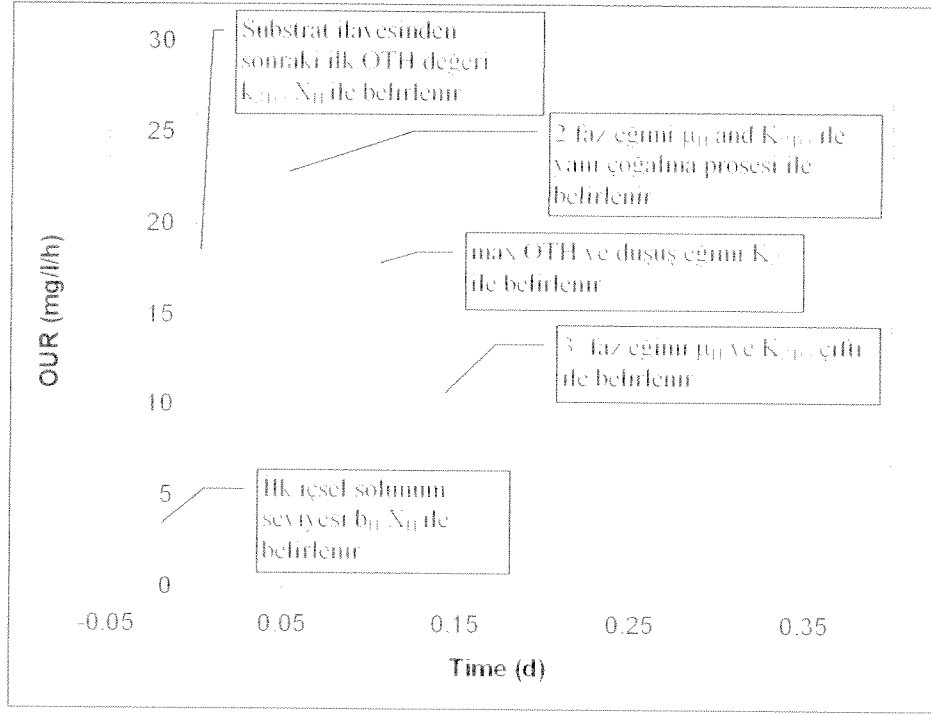


Şekil 10. Substrat için yarı doygunluk sabitinin OTH değerlerine etkisi

Substrat yarı doygunluk sabiti K_s tüm OTH eğrisi üzerinde etkili olmamakta K_s 'in etkisi yalnızca 2. faz ile kısıtlı kalmaktadır. Ancak, 2. fazda elde edilen maksimum OTH değerini ve gözlenen substrat depolama hızını etkilediğinden 2. faz için önemli parametrelerden biridir. K_s esas olarak 2. fazdan 3. faza geçerken OTH değerlerinin hangi eğimle azalacağını belirler. Yüksek K_s değerleri için OTH değerlerindeki azalma daha yumuşak ve az eğimli bir yol izlemektedir.

3.3. MODEL PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Model simülasyon çalışmaları sonunda deneysel olarak elde edilen bir OTH grafiğinin hangi parametrelerden etkilendiği ve model parametrelerin hesaplanabilmesi için OTH eğrisinin hangi bölgelerinin kullanılması gerektiği belirlenmiştir. Bu sonuçların özeti Şekil 11'de verilmektedir.



Şekil 11. OTH Grafiği Değerlendirmesi

Şekil 11'de de özetlendiği gibi deneysel olarak elde edilen OTH eğrisinin ilk fazını, içsel solunum prosesi belirlemektedir. İçsel solunumdan kaynaklanan OTH, $b_H X_H$ çarpımının bir göstergesi olduğundan, aktif biyokütle fraksiyonunun bilinmesi durumunda içsel solunum hızı b_H bulunabilmektedir.

Sisteme substrat eklendikten sonra elde edilen ilk OTH değeri $k_{STO} X_H$ çarpanı ile belirlenmektedir. İlk fazdan elde edilen aktif heterotrofik biyokütle konsantrasyonu kullanılarak bu OTH değerinden substrat depolama hızı k_{STO} belirlenmektedir.

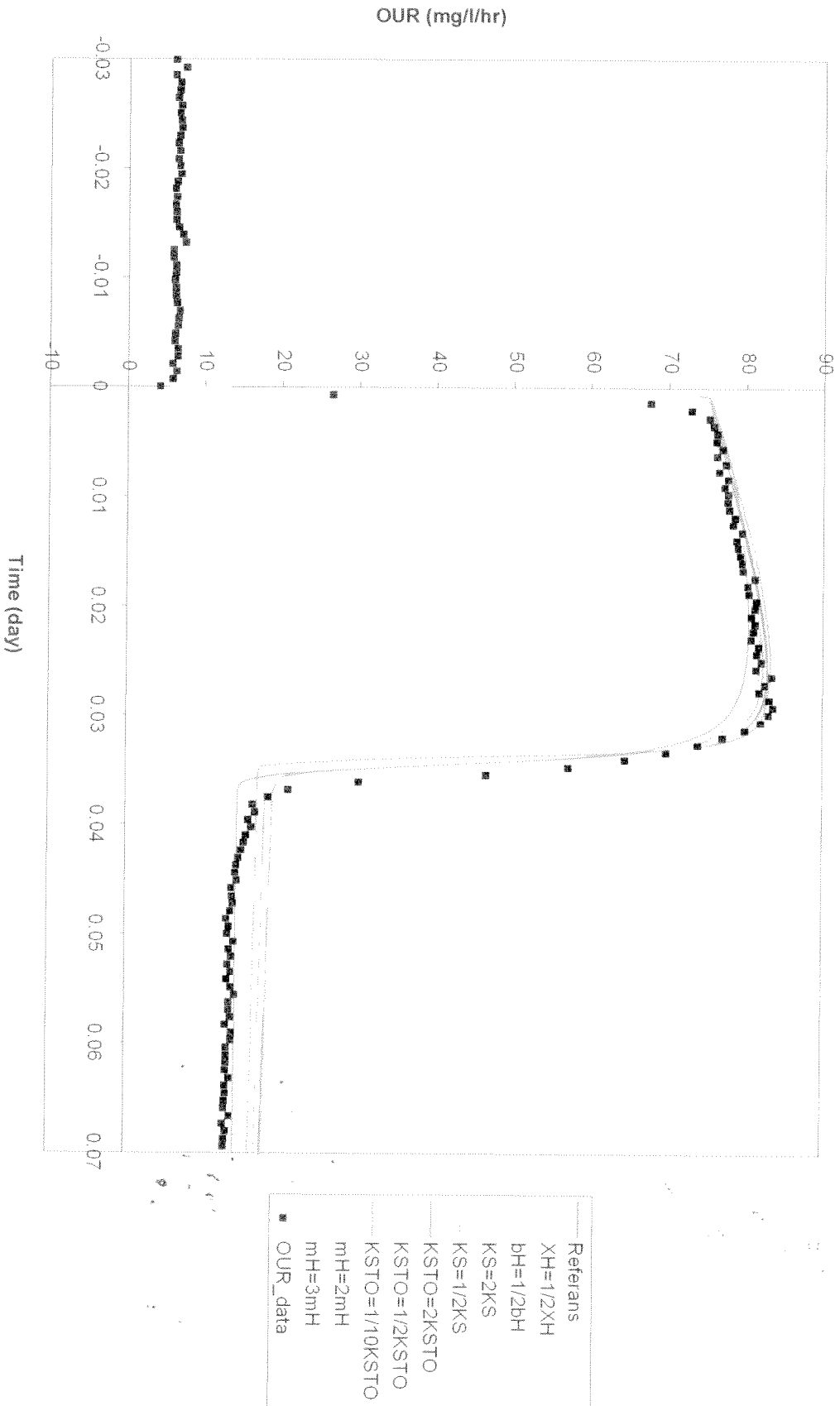
OTH eğrisinin 2. fazının artış eğimi μ_H ve K_{STO} , yani çoğalma prosesi ile belirlenmektedir. Bu eğim kullanılarak maksimum spesifik çoğalma hızı μ_H hesaplanabilmektedir.

Deneysel olarak ulaşılabilecek maksimum OTH değeri ve OTH eğrisinin 2. fazdan 3. faza dūřuřu K_S parametresi ile belirlenmektedir. Bu noktadan hareketle 2 ve 3. fazlar arasındaki azalmanın eğiminden substrat yarı doygunluk sabiti K_S , diğer parametrelerden bağımsız olarak hesaplanabilmektedir.

Grafiğin 3. fazında OTH seviyesi heterotrofik çoğalma hızı μ_H ve bu bölgedeki azalma eğimi μ_H ve K_{STO} çifti tarafından belirlenmektedir. Bu durumda μ_H ve K_{STO} değerleri OTH eğrisinin 2. ve 3. fazları birlikte değerlendirilerek belirlenebilmektedir.

3.4. MODEL PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

Model simūlasyon çalışmaları sırasında deneysel bir OTH grafiğini modellemek için kullanılan kinetik parametrelerin birden fazla kombinasyonunun yakın model sonuçları verdiği belirlenmiştir. Ancak bu sonuçları elde etmek için kullanılan parametre kombinasyonlarında bazı parametrelerin değerlerinin kabul edilebilir değerlerden çok farklı olduğu gözlenmiş, bu noktadan hareketle modelleme için araştırmacının mutlaka kabul edilebilir parametre değerlerine hakim olması gerekliliği ortaya konmuştur. Çeřitli parametre kombinasyonları için elde edilen modelleme sonuçları şekil 12’de verilmektedir. Bu modellemeler için kullanılan parametre değerleri Tablo 1’de özetlenmiştir.



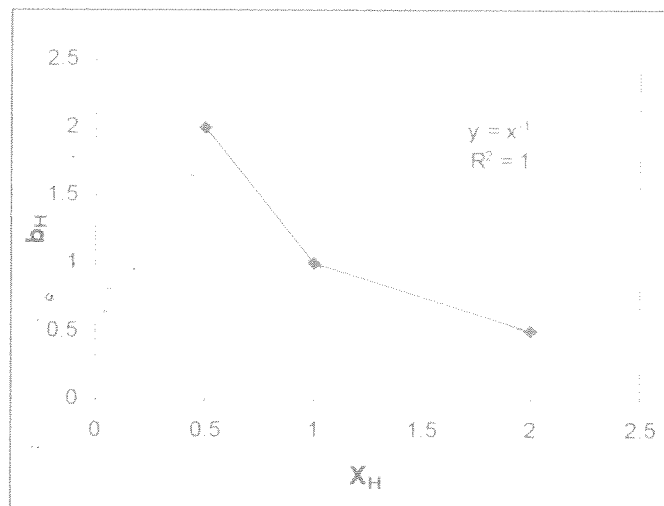
Şekil 12. Farklı parametre kombinasyonları ile modelleme sonuçları

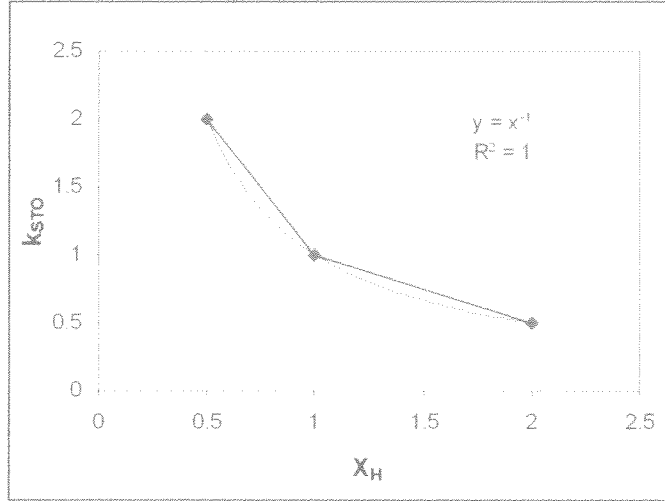
Tablo 1. Modelleme Sonuçları

	Referans	X_H : $1/2X_H$	b_H : $1/2b_H$	K_S : $2K_S$	K_S : $1/2K_S$	K_{STO} : $2K_{STO}$	K_{STO} : $1/2K_{STO}$	K_{STO} : $1/10K_{STO}$	μ_H : $2\mu_H$	μ_H : $3\mu_H$
b_H	1/gün	0.20	0.40	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
b_{STO}	1/gün	0.2	0.2	0.2	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
K_S	mg/l KOİ	3	3	3		3	3	3	3	3
K_{STO}		1	1	1	1				2.5	3.5
k_{STO}	1/gün	10	20	5	10	10	10	10	10	10
μ_H	1/gün	3	3.5	2.5	3.5	2.5	5.5	1.8	0.5	
X_H	mg/l KOİ	850	1700	850	850	850	850	850	850	850

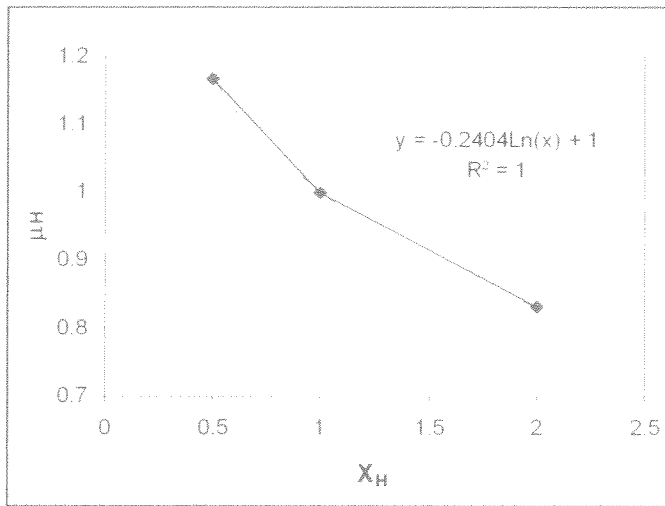
değiştirilen parametre yeniden hesaplanan parametre

Parametrelerin farklı kombinasyonları ile gerçekleştirilen modelleme çalışmaları ile parametre çiftleri arasındaki bağıntılar belirlenebilmektedir. Bu çalışmalar sonunda X_H ve b_H ile X_H ve K_{STO} parametrelerin ters orantılı olduğu ve orantı denkleminin $y = x^{-1}$ ile ifade edildiği bulunmuştur (Şekil 13 ve 14). Aynı şekilde μ_H ve X_H parametrelerinin logaritmik bir bağıntı verdiği ve bu örnek için hesaplanan denklemin $y = -0.2404\ln(x) + 1$ olduğu Şekil 15'de gösterilmiştir. Benzer logaritmik bağıntı μ_H ve K_S arasında tespit edilmiş ve bu örnek için ifade $y = +0.2404\ln(x) + 1$ olarak belirlenmiştir (Şekil 16). μ_H ve K_{STO} arasındaki bağıntı üstel bir ifade ile temsil edilmektedir. Mevcut örnek için bu denklem $y = 1.0342x^{0.7975}$ olarak hesaplanmış ve Şekil 17'de parametreler arasındaki bağıntı gösterilmiştir.

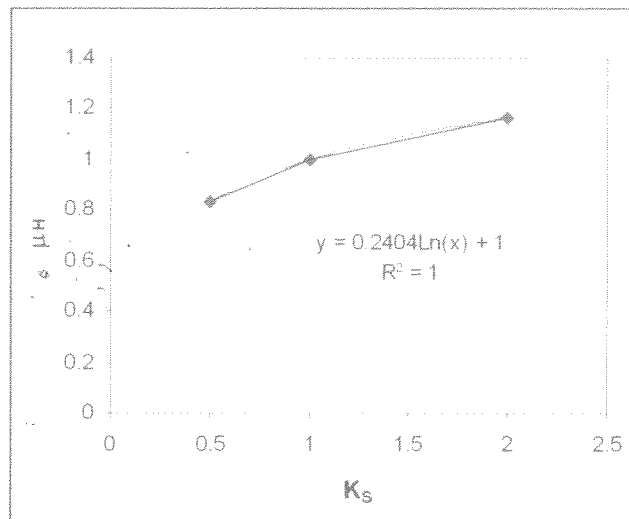
Şekil 13. X_H ve b_H parametreleri arasındaki bağıntı



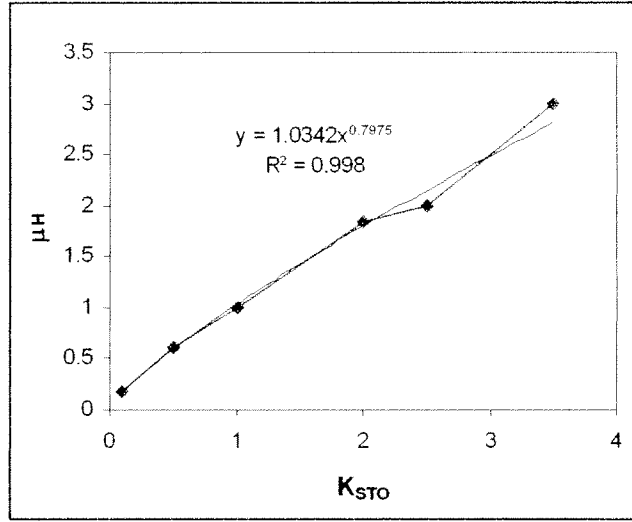
Şekil 14. X_H ve k_{STO} parametreleri arasındaki bağıntı



Şekil 15. X_H ve μ_H parametreleri arasındaki bağıntı



Şekil 16. μ_H ve K_S parametreleri arasındaki bağıntı



Şekil 17. μ_H ve K_{STO} parametreleri arasındaki bağıntı

Çeşitli parametreler arasındaki bağıntılar incelendiğinde, aktif heterotrofik biyokütle konsantrasyonu bilindiğinde, modelleme ile içsel solunum ve substrat depolama prosesleri doğru bir şekilde belirlenebilmektedir. Çoğalma prosesi ise çoğalma hızı ve depolama ürünleri yarı doygunluk sabiti, yani μ_H - K_{STO} çifti ile tanımlanabilmektedir. Bu parametre çiftindeki her bir parametrenin tek tek doğru olarak belirlenebilmesi için ilave veriye ihtiyaç duyulmaktadır.

BÖLÜM 4: DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. DEPOLAMA DÖNÜŞÜM ORANI BELİRLEME YÖNTEMİNİN TEORİK ALTYAPISI

ASM3 modeline ait en önemli parametrelerden biri, depolama prosesine ait dönüşüm oranı, Y_{STO} , parametresidir. Y_{STO} katsayısı daha sonra çoğalma için kullanılmak üzere depolanan stokiyometrik substrat miktarını ifade etmektedir, bu yüzden önerilen aktif çamur modelinde en etkin bir parametredir. Depolama dönüşüm oranının değerini saptamak üzere bugüne kadar yürütülen çalışmalar genellikle saf kültürler ile gerçekleştirilmiştir. Örneğin asetat ile beslenen *Paracoccus pantotrophus* kültürü için van Aalst-van Leeuwen *et al.* (1997) tarafından belirlenen dönüşüm oranı 0.648 C-mol/C-mol (0.73 mgKOİ/mgKOİ) dur. Asetat ile beslenen aktif çamur için ise bu değer Beun *et al.* (2000a) tarafından aerobik koşullar için 0.69 mgKOİ/mgKOİ, anoksik koşullar için 0.59 mgKOİ/mgKOİ olarak bulunmuştur.

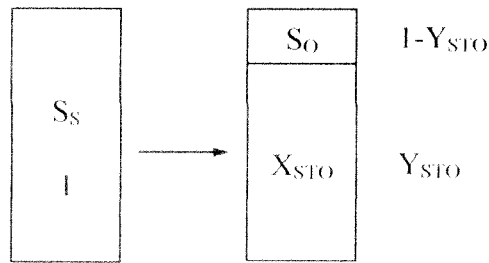
Goel *et al.* (1999) çalışmalarında glikoz için Y_{STO} değerini 0.9 mgKOİ/mgKOİ olarak kabul etmiş, bu kabulü glikozun glikojen olarak depolanmasının, asetatın PHB olarak depolanmasından daha az enerji gerektirdiği noktasından hareketle yapmıştır. Dircks *et al.* (2001) ise glikozun depolama dönüşüm oranı için deneysel olarak 0.91 mgKOİ/mgKOİ değerini elde etmiştir. ASM3 modeli evsel atıksular için aerobik koşullar altında Y_{STO} için 0.85 mgKOİ/mgKOİ, anoksik koşullar altında ise 0.80 mgKOİ/mgKOİ değerlerini önermektedir.

ASM3 modeli uyarınca tüm ayrışabilir organik madde içsel depolama ürünlerine dönüştürülmekte ve çoğalma sadece bu depolama ürünlerinin tüketilmesi ile gerçekleşmektedir. Depolama çoğalma prosesinden daha hızlı bir prosestir ve kesikli bir deneyde reaktöre puls substrat eklendiğinde hakim (dominant) proses olarak tanımlanabilir. ASM3 modelinin bu çalışmanın amacı doğrultusunda ortamda sadece kolay ayrışan organik madde (S_s) bulunduğu durumlar için basitleştirilmiş proses kinetiği ve stokiyometrisi Tablo 2'de sunulmaktadır.

Tablo 2. ASM3 Modelinin basitleştirilmiş matrisi

<i>BİLEŞEN</i> <i>PROSES</i>	S_O O_2	S_S $KOİ$	X_I $KOİ$	X_H $KOİ$	X_{STO} $KOİ$	<i>PROSES HIZI</i>
S_S in Depolanması	$-(1-Y_{STO})$	-1			Y_{STO}	$k_{STO} \frac{S_O}{K_O + S_O} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H$
X_{STO} Üzerinde Çoğalma	$-\frac{(1-Y_H)}{Y_H}$			1	$-1/Y_H$	$\mu_H \frac{S_O}{K_O + S_O} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H$
İçsel Solunum	$-(1-f_I)$		f_I	-1		$b_H \frac{S_O}{K_O + S_O} X_H$
X_{STO} 'nun Solunumu	-1				-1	$b_{STO} \frac{S_O}{K_O + S_O} X_{STO}$

Tüketilen kolay ayrışan KOİ (S_S), oluşan depolama ürünleri ve çözünmüş oksijen arasındaki temel stokiyometri Şekil 18'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 18. Aerobik depolama prosesinin KOİ stokiyometrisi

Şekil 18'de gösterilen kütle dengesi depolama için tüketilen oksijen için aşağıdaki ifadeyi vermektedir:

$$\Delta O_{STO} = (1-Y_{STO}) \Delta S_S \quad (1)$$

Başlangıçta mevcut olan tüm kolay ayrışabilir KOİ, S_{S1} , tükendikten sonra yukarıda verilen ifade depolama dönüşüm oranı, Y_{STO} 'yu vermek üzere aşağıdaki gibi düzenlenmiştir:

$$Y_{STO} = \left(1 - \frac{\Delta O_{STO}}{S_{S1}}\right) \quad (2)$$

4.2. SUBSTRAT DEPOLAMA DÖNÜŞÜM ORANININ BELİRLENMESİ

Yukarıda verilen 2 numaralı ifadede de anlaşılaçağı gibi depolama için tüketilen oksijen, dönüşüm oranının hesaplanması için gerekli olan parametredir. Başka bir deyişle dönüşüm oranı, Y_{STO} , ancak bilinen bir miktar kolay ayrışabilen KOİ'nin depolanması için harcanan oksijen miktarı belirlenebildiğinde hesaplanabilmektedir. Ancak respirometrik ölçümler yalnızca toplam oksijen tüketim hızını (OTH) göstermekte, her bir proses için tüketilen oksijen hakkında bir bilgi vermemektedir. Bu yüzden respirometrik ölçümler sonucu elde edilen toplam OTH grafiklerini ve bu toplamı oluşturan bileşenleri incelemek ve yorumlamak gerekmektedir. Bu amaç için kesikli bir deney düzeneğı, tüm transient OTH tepkilerini göstermesi açısından çok geçerli bir araçtır.

Aerobik kesikli bir deney düzeneğine ait OTH profili non-lineer kütle dengesi denklemlerini çözmek için AQUASIM® programı kullanılarak simüle edilmiştir (Reichert, 1998). ASM3 modelinde önerilen ve OTH simülasyonları için kullanılan kinetik ve stokiyometrik katsayılar Tablo 3'de verilmektedir. Simülasyonlar deney başlangıcında içsel solunum OTH seviyesini tespit edebilmek için substrat ilavesi olmadan gerçekleştirilmiş, bu açlık döneminden sonra istenilen F/M oranlarında puls besleme yapılmıştır. Şekil 19(a) başlangıç heterotrofik biyokütle konsantrasyonu, X_H , 200 mg/l KOİ, depolama ürünü konsantrasyonu, X_{STO} , sıfır ve F/M oranı 1.0 mgKOİ/mgKOİ olan bir sistem için simüle edilmiş OTH grafiğini göstermektedir.

Tablo 3. 20°C için önerilen ASM3 Değerleri

Model Katsayısı	Önerilen Değer
k_{STO}	5 1/gün
K_S	2 mg/l KOİ
Y_{STO}	0.85 gKOİ/gKOİ
μ_H	2 1/gün
K_{STO}	1
Y_H	0.63 gKOİ/gKOİ
b_{STO}	0.2 1/gün
b_H	0.2 1/gün
f_I	0.2

Verilen bu OTH profili Şekil 19(b) de gösterildiğı gibi, oksijen tüketen her proses için ayrı ayrı bileşenlerine ayrılabilir. Her prosesin oksijen tüketimine ait ifadeler 3-6 numaralı denklemler ile tanımlanmıştır. Bu simülasyon egzersizi her bir proses için tüketilen oksijen miktarının belirli bir zaman aralığı için basit integrasyon teknikleri kullanılarak hesaplanabileceğini göstermektedir. Başka bir deyişle her eğrinin altında kalan alan o proses

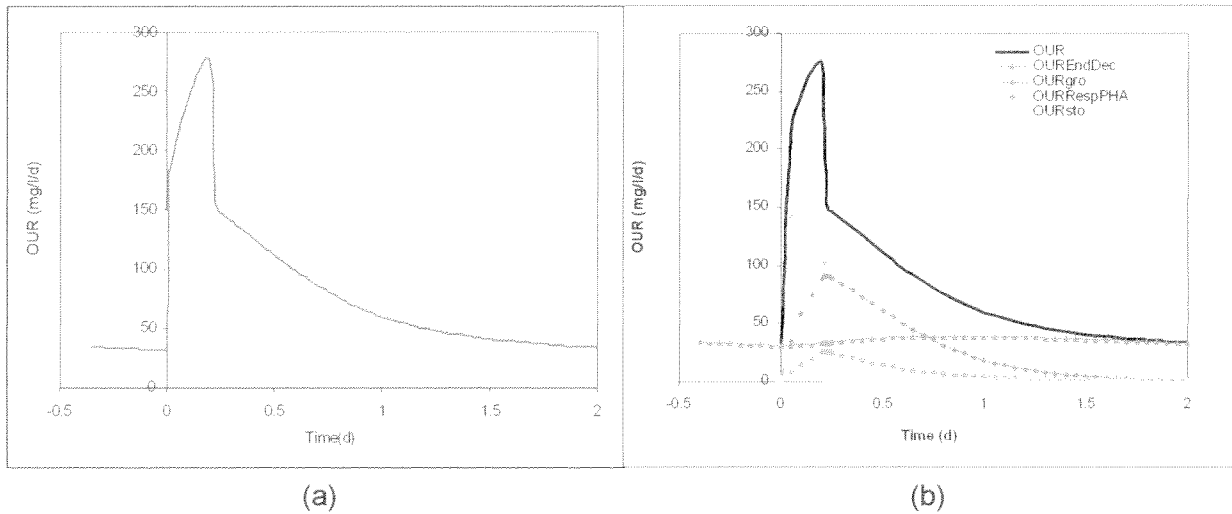
için harcanan oksijen miktarını vermektedir. Bu şekilde tüm kolay ayrışabilir substratın depolanması için harcanan oksijen miktarını hesaplamak mümkün olabilmektedir.

$$OUR_{sto} = (1 - Y_{STO}) \cdot k_{STO} \frac{S_O}{K_O + S_O} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H \quad (3)$$

$$OUR_{gro} = \frac{(1 - Y_H)}{Y_H} \cdot \mu_H \frac{S_O}{K_O + S_O} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H \quad (4)$$

$$OUR_{dec} = (1 - f_I) \cdot b_H \frac{S_O}{K_O + S_O} X_H \quad (5)$$

$$OUR_{respXsto} = b_{STO} \frac{S_O}{K_O + S_O} X_{STO} \quad (6)$$

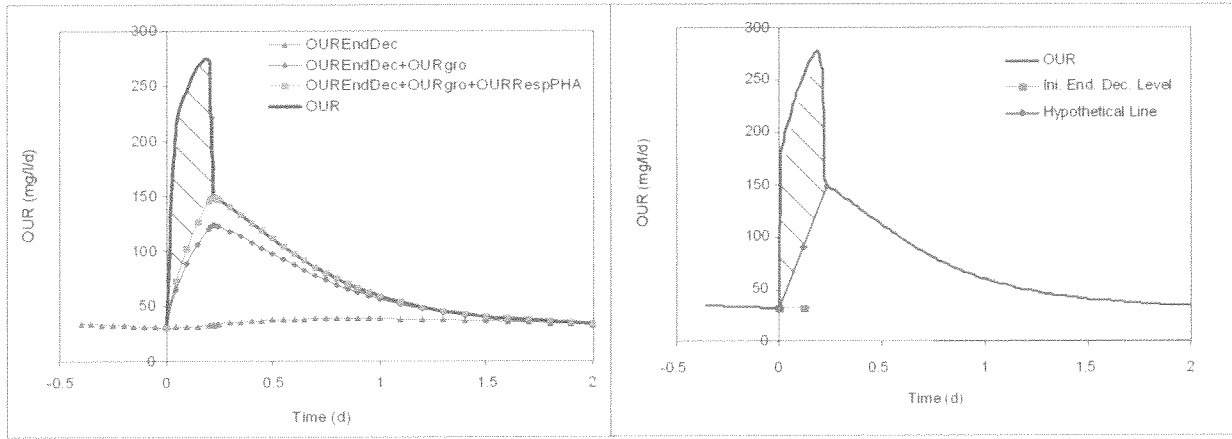


Şekil 19. ASM3 OTH Profili (F/M = 1 gKOI/g hücreKOI)

(a) Toplam (b) Bileşenlerine ayrılmış

Şekil 20 (a)'da görüldüğü gibi grafik olarak da depolama prosesini temsil eden alanı elde etmek mümkün olmaktadır. Model simülasyonlarını kullanarak depolama dışındaki diğer 3 prosese ait OTH değerlerini (denklem 4, 5 and 6) toplayarak kümülatif bir OTH profili elde edilebilmektedir. Toplam OTH profili ile elde edilen yeni OTH profili arasında kalan alan depolama prosesi için tüketilen oksijenin ΔO_{STO} , teorik değerini vermektedir.

Önerilen yöntem, model simülasyonuna gerek kalmadan depolama için harcanan oksijeni ΔO_{STO} , grafiksel olarak belirlemeyi öngörmektedir. Bu amaçla başlangıçtaki ortalama içsel solunum seviyesinden toplam OTH eğrisinin yön değiştirdiği noktaya kadar (nokta başlangıçta mevcut olan tüm kolay ayrışabilir KOİ'nin tükendiği noktadır) çizilen çizgi ile OTH grafiği arasında kalan alanın integrasyon ile hesaplanması söz konusudur. Elde edilen grafik alan doğrudan ΔO_{STO} değerini vermektedir(Şekil 20 (b)).



(a) (b)
Şekil 20. Depolama için tüketilen oksijeni gösteren alan
(a) Model sonucu (b) Önerilen alan

Önerilen prosedür OTH profilini üzerindeki iki noktayı lineer olarak birleştirmeyi öngörmektedir ve bu durumda elde edilen alan daha büyük olduğundan, hesaplanan oksijen miktarı da gerçekteki değerinden biraz fazla olmaktadır. Yöntemin hassasiyetini test etmek amacıyla teorik model hesaplamaları ile alanlardan elde edilen Y_{STO} değerleri, 0.02 ve 1.5 mgKOİ/mg hücreKOİ arasındaki değişik F/M oranları için karşılaştırılmıştır. Pratik olarak bu tür deneylerde uygulanması söz konusu olmayan çok düşük F/M oranları dışında, önerilen yöntem ile %2'den daha düşük hata payları ile Y_{STO} değeri hesaplanabilmektedir (Tablo 4).

Önerilen hesaplama yöntemi ile ASM3 prosesindeki en önemli parametrelerden biri olan depolama dönüşüm oranı büyük bir hassasiyet ile hesaplanabilmektedir. Yöntemin en önemli ayrıcalığı ise şimdiye kadar bu parametreyi hesaplamaya yönelik kullanılan yöntemlerden farklı olarak oluşan depolama ürünlerinin ölçümüne gerek duyulmamasıdır. Çünkü glikoz ve asetat gibi bilinen basit substratlar için depolama ürünleri tayin edilebilmekle birlikte, evsel atıksular gibi karmaşık bir substrat yapısı söz konusu olduğunda depolama ürünlerinin

tamamının tespiti mümkün olmamaktadır. Önerilen yöntem respirometrik esaslara dayanan ve düşük hata paylarına sahip bir hesaplama yöntemidir.

Tablo 4. Önerilen yöntemin verifikasyonu için yapılan hata testleri

F/M	Model Başlangıç Koşulları			Model Hesaplamaları		Önerilen Yönteme Dayalı Hesaplamalar		
	S _{Sini} (mg/l KOİ)	X _{Hini} (mg/l KOİ)	Y _{STO} (KOİ/KOİ)	ΔO _{STO} (mg/l)	ΔO _{Toplam} (mg/l)	ΔO _{STO} (mg/l)	Y _{STO} (KOİ/KOİ)	% Hata
0.02	4	200	0.85	0.14	53.72	0.10	0.974	14.58
	10	500	0.85	0.02	133.93	0.63	0.937	10.25
	20	1000	0.85	0.00	267.76	1.24	0.938	10.35
0.10	20	200	0.85	2.34	63.26	2.53	0.874	2.79
	50	500	0.85	6.14	158.40	6.66	0.867	1.97
	100	1000	0.85	12.93	317.41	14.02	0.860	1.16
0.50	100	200	0.85	14.32	111.76	16.42	0.836	1.68
	250	500	0.85	35.52	279.10	39.82	0.841	1.09
	500	1000	0.85	71.81	558.81	78.05	0.844	0.72
1.00	200	200	0.85	29.31	171.95	33.53	0.832	2.07
	500	500	0.85	73.10	429.65	82.04	0.836	1.66
	1000	1000	0.85	146.92	859.71	160.89	0.839	1.28
1.50	300	200	0.85	44.30	231.53	49.85	0.834	1.90
	750	500	0.85	110.72	578.73	122.52	0.837	1.57
	1500	1000	0.85	219.74	1155.15	242.63	0.838	1.38

4.3. DENEYSEL YÖNTEMİN DEĞİŞİK ATIKSULAR İÇİN UYGULAMALARI

4.3.1. Materyal ve Metot

Substrat depolama dönüşümün oranının deneysel olarak hesaplanması için önerilen yöntem, değişik atıksular için gerçekleştirilen respirometrik deneyler ile test edilmiştir. Bu deneylerde substrat olarak, asetat, glikoz, evsel atıksu ile değişik oranlarda asetat/glikoz ve asetat/evsel atıksu karışımları kullanılmıştır. Tekil substratlar için değişik deney başlangıç koşullarının depolama dönüşüm oranı üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla farklı F/M oranlarında paralel deneyler gerçekleştirilmiştir.

Respirometrik deneyler 2-3 litrelik havalandırılmalı, tam karışimli kesikli reaktörlerde yürütülmüştür. Reaktörlere öncelikle, doldur-boşalt işletme koşullarında ve kararlı dengede çalıştırılan aklımasyon reaktörlerinden alınan aktif biyokütle ilave edilmiştir. Deney başlangıcında içsel solunum OTH seviyesinin belirlenmesi amacıyla reaktörler yalnızca biyokütlenin mevcut olduğu durumda çalıştırılmış ve bu fazdaki aktif biyokütle konsantrasyonu içsel solunum hızı, $b_H = 0.2 \text{ gün}^{-1}$, değeri kullanılarak belirlenmiştir. OTH ölçümleri bilgisayar bağlantılı Manotherm RA-1000 sürekli respirometresi ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında reaktör içi pH 7.0-8.0 aralığında muhafaza edilmiş, KOİ ölçümleri ISO6060 (1986) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Deney setlerinde kullanılan evsel atıksular 0.45 μm gözenek çaplı selüloz asetat membrane filtreler kullanılarak süzölmüştür.

Bu çalışmada, ana test bileşiği olarak seçilen asetat, üzerinde çok çalışılan ve biyolojik olarak kolay ayrışabilir özellikte bir bileşiktir. Asetat beslenen sistemlerde poli-hidroksi-butirat depolandığı gözlenmiş ve özellikle biyolojik aşırı fosfor gideren sistemlerin modellenmesinde ana parametrelerden biri olarak seçilmiştir. Yürütölen deneysel çalışmalarda glikojen olarak depolandığı tespit edilen glikoza ait depolama dönüşüm oranının belirlenmesi için testler yapılmıştır. Bu noktada asetattan tamamen farklı bir metabolik yol izleyerek depolanan glikoz biyolojik sistemlerde organik maddenin PHB ya da glikojen olarak depolandığı görüşünden hareketle test edilmiştir. Asetat ve glikoz ile yürütölen sentetik deneyler depolama prosesinin iki uç mekanizmasını temsil etmektedir. Süzölmüş evsel atıksu ile gerçekleştirilen OTH deneyleri, gerçek durumu örnelemek amacıyla önerilen yöntemin karmaşık kolay ayrışabilir substrat bileşimleri üzerinde test edilmesi için gerçekleştirilmiştir.

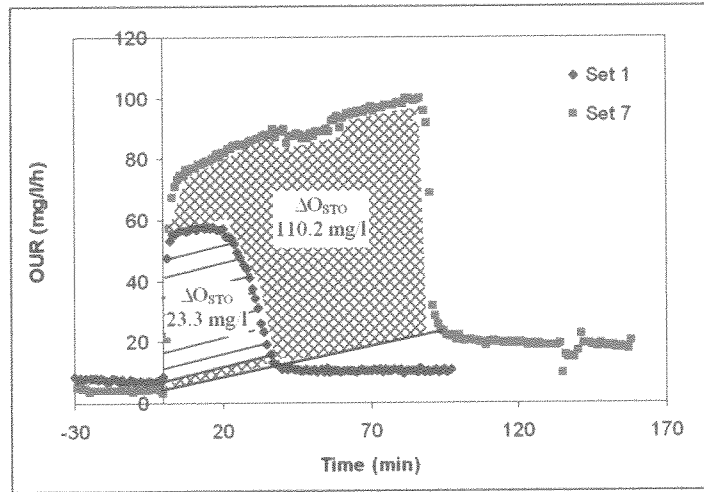
4.3.2. Asetat ile Yürütülen Deneyler

Asetat ile yürütülen deneyler sekiz paralel deney seti ile 0.09–3.65 gKOİ/gKOİ arasında değişen farklı F/M oranlarında gerçekleştirilmiştir. Önerilen yöntemle göre hesaplanan Y_{STO} değerleri ile deneylere ait veriler Tablo 5’de özetlenmiştir. Hesaplanan ortalama Y_{STO} değeri 0.78 gKOİ/gKOİ olarak bulunmuştur. Bu değer ASM3’te önerilen 0.85 gKOİ/gKOİ değerinin altında olmakla birlikte literatürde verilen 0.73 gKOİ/gKOİ (van Aalst-van Leeuwen ve diğ., 1997) ve 0.69 gKOİ/gKOİ (Beun ve diğ., 2000) değerleri ile uyum göstermektedir.

Deneysel olarak farklı F/M oranları için hesaplanan Y_{STO} değerleri 0.75-0.82 gKOİ/gKOİ aralığında pek de önemli olmayan farklılıklar göstermiş, bunun sonucu olarak da F/M oranının Y_{STO} değeri üzerinde önemli bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. F/M oranı Şekil 21’de görüldüğü gibi yalnızca OTH eğrisinin şeklini ve hesaplanan ΔO_{STO} değerini etkilemektedir: F/M oranı 0.09 gKOİ/gKOİ olan bir deney seti için, başlangıç substrat konsantrasyonunun $S_{S1} = 93$ mg/l KOİ olması durumunda, $\Delta O_{STO} = 23.3$ mg/l ve Y_{STO} of 0.75 gKOİ/gKOİ iken, F/M’in 0.87 gKOİ/gKOİ’ye yükseltilmesi durumunda S_{S1} , 548 mg/l, olduğunda depolama için, $\Delta O_{STO} = 110.2$ mg/l ve $Y_{STO} = 0.80$ gKOİ/gKOİ olarak bulunmuştur.

Tablo 5. Asetat için Y_{STO} ’nun deneysel olarak belirlenmesi

Set No.	Reaktör Hacmi (l)	Biyokütle Konsantrasyonu (mg KOİ/l)	Substrat Konsantrasyonu (mg KOİ/l)	F/M Oranı (gKOİ/gKOİ)	Y_{STO} (gKOİ/gKOİ)
Set 1	2	1000	93	0.09	0.75
Set 2	2	880	105	0.12	0.76
Set 3	2	1450	280	0.19	0.76
Set 4	2	870	274	0.31	0.80
Set 5	2	440	187	0.42	0.75
Set 6	2	230	164	0.71	0.77
Set 7	2	630	548	0.87	0.80
Set 8	2	300	1094	3.65	0.82
Ortalama					0.78



Şekil 21. Asetat ile elde edilen OTH profilleri

4.3.3. Glikoz ile Yürütülen Deneyler

Glikozun substrat olarak kullanıldığı iki set deneyde başlangıç F/M oranları 0.05 ve 0.78 gKOİ/gKOİ olacak şekilde birbirinden çok farklı seçilmiştir. Tablo 6'da görüldüğü gibi her iki deney için de Y_{STO} değeri 0.87 gKOİ/gKOİ olarak bulunmuştur. Bu değer asetate için hesaplanan değerden büyük olmakla birlikte, literatürde Goel ve diğ. (1999) tarafından kabul edilen ve Dircks ve diğ. (2001) tarafından deneysel olarak belirlenen 0.9 gKOİ/gKOİ değeri ile uyum içersindedir. Bu durum teorik olarak glikozdan glikojen depolanmasının asetattan PHB depolanmasından daha az enerji gerektirdiği bulgusu ile açıklanmaktadır. Glikozdan glikojen depolanmasının maksimum verimi asetattan PHB depolama veriminden daha fazla olmaktadır. Asetattan PHB depolanması için gerekli enerji 0.25 mol ATP/C-mol iken glikozdan glikojen depolanması için gereken enerji yalnızca 0.17 mol ATP/C-mol harcayarak sağlanmaktadır (Dircks ve diğ, 2001).

4.3.4. Glikoz/Asetat Karışımları ile Yürütülen Deneyler

Tekil substratlar olarak asetate ve glikozun kullanıldığı deneylerden sonra glikoz ve asetate karışımları ile üç set deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde glikoz/asetate karışımına akline edilmiş biyokütle kullanılmıştır. Reaktörlere eklenen substrat toplam 150-200 mg/l KOİ ve %81, %49 ve %24 oranlarında glikoz içeriğine sahip olacak şekilde hazırlanmıştır.

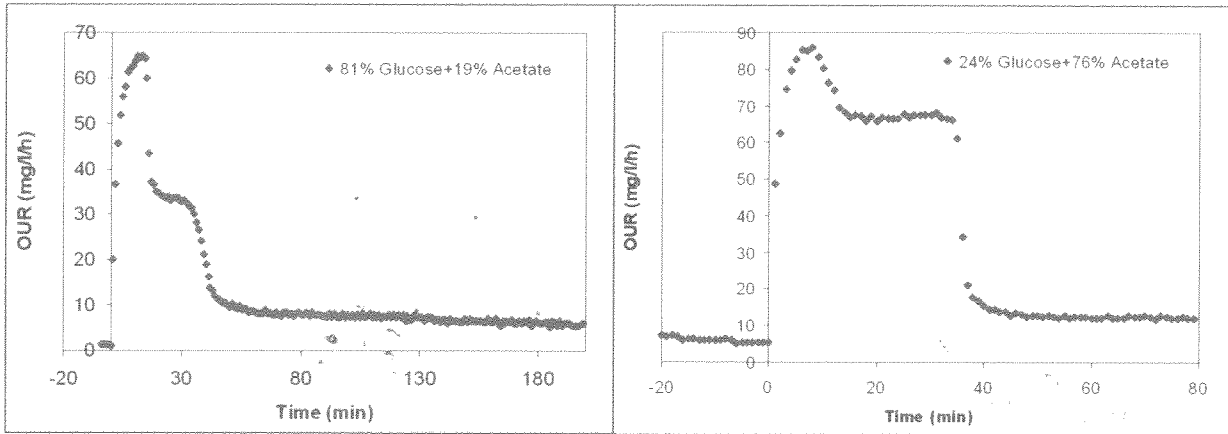
Tablo 6'da da görüldüğü gibi Y_{STO} , karışımlarda 0.85, 0.82, ve 0.78 gKOİ/gKOİ gibi birbirinden farklı değerler olarak belirlenmiştir. Y_{STO} değerlerindeki bu fark, depolama

dönüşüm oranının numerik değerinde esas belirleyicinin karışım içinde fazla olan substrat olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 22'de %81 glikoz-%19 asetat ve %24 glikoz-%76 asetat içeriğine sahip iki farklı OTH grafiği görülmektedir. Bu grafiklerde görülen OTH profillerinde iki farklı hız görülmektedir. Glikozun depolanmasının daha hızlı olduğu gözlenirken, asetatın depolanmasının daha yavaş bir proses olduğu sonucu ortaya konmaktadır. Bu deneysel bulgular Carta ve diğ. (2001) tarafından verilen depolama hızı sonuçları ile uyum içersindedir.

Tablo 6. Glikoz ve Glikoz/Asetat karışımları deneysel çalışma sonuçları

Set No.	Reaktör Hacmi (l)	Karışım	Biyokütle Konsantrasyonu (mg KOİ/l)	Substrat Konsantrasyonu (mg KOİ/l)	F/M Oranı (KOİ/KOİ)	Y _{STO} (gKOİ/gKOİ)
Set 1	2.5	Glikoz	260	200	0.78	0.87
Set 2	2.5	Glikoz	1000	50	0.05	0.87
Set 3	2.5	81% Glikoz 19% Asetat	190	148	0.78	0.85
Set 4	2	49% Glikoz 51% Asetat	950	205	0.22	0.82
Set 5	2	24% Glikoz 76% Asetat	725	155	0.21	0.78



(a).

(b)

Şekil 22. Glikoz/asetat karışımlarına ait OTH profilleri

(a) %81 glikoz-%19 asetat (b) %24 glikoz-%76 asetat

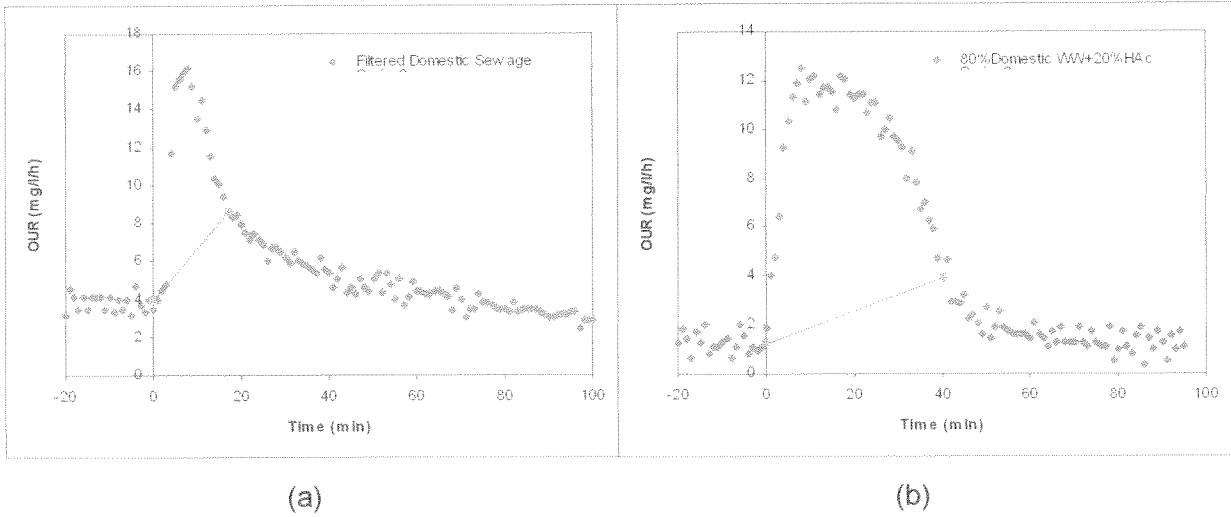
4.3.5. Evsel Atıksu ile Yürütülen Deneyler

İstanbul, Ataköy evsel atıksu arıtma tesisinden günlük kompozitler halinde alınan evsel atıksu numunelerinin süzölmüş fraksiyonu ile F/M oranları 0.09–0.42 gKOl/gKOl aralığında değişen dört set deney gerçekleştirilmiştir. Evsel atıksu numuneleri 100 mg/l süzölmüş KOİ ve 90 mg/l ayrışabilir KOİ içeriğine sahiptir. Bu atıksu numunesinin çözönmüş inert KOİ içeriği %10 olarak belirlenmiştir. Tablo 7’de verildiği gibi Y_{STO} değeri 0.96 gKOl/gKOl olarak hem asetat, hem de glikoz için elde edilen değerlerden oldukça yüksek bir değer olarak hesaplanmıştır. Tablo 7 ayrıca, evsel atıksu/asetat karışımları için yürütülen deneylere ait sonuçları da özetlemektedir. Glikoz/asetat karışımlarında da gözleendiği gibi evsel atıksu/asetat karışımları için elde edilen Y_{STO} değerleri tekil substratlar için hesaplanan değerleri doğrulamakta ve karışımda daha fazla olan substratın depolama dönüşüm oranı değerine yaklaşmaktadır.

Şekil 23’te süzölmüş evsel atıksu ve %80 evsel atıksu %20 asetat içeren karışımlara ait OTH grafikleri verilmektedir. Her iki OTH profilinde de asetat ve glikoz gibi tekil substratlarda gözlenen 2.fazın sonlanma noktasındaki belirginlik evsel atıksu ile elde edilen OTH profillerinde görölmemekte, aksine 2. ve 3. faz arasındaki geçiş oldukça yumuşak ve fazların birbirinden net olarak ayrılmasına izin vermeyecek şekilde gerçekleşmektedir. Şekil 23’te görölen doğrular Y_{STO} hesaplaması için kullanılan alanları belirlemekte, ancak yapılan hesaplamalarda bu doğruların OTH profilinin değişik noktalarından geçirilmesi ile Y_{STO} değerleri büyük oranda etkilenmemektedir.

Tablo 7. Evsel atıksu ve Evsel Atıksu/Asetat karışımları deneysel çalışma sonuçları

Set No.	Reaktör Hacmi (l)	Karışım	Biyokütle Konsantrasyonu (mg KOİ/l)	Substrat Konsantrasyonu (mg KOİ/l)	F/M Oranı (KOİ/KOİ)	Y_{STO} (gKOl/gKOl)
Set 1	2.5	Evsel Atıksu	580	51	0.09	0.95
Set 2	3	Evsel Atıksu	265	50	0.19	0.97
Set 3	2.5	Evsel Atıksu	145	54	0.37	0.96
Set 4	2.5	Evsel Atıksu	120	51	0.42	0.96
Set 5	3	80% Evsel Atıksu +20% Asetat	80	45	0.56	0.90
Set 6	3	50% Evsel Atıksu +50% Asetat.	180	50	0.28	0.87
Set 7	3	27% Evsel Atıksu +73% Asetat.	160	50	0.31	0.82



Şekil 23. Evsel atıksu ve evsel atıksu/asetat karışımlarına ait OTH profilleri (a) Süzülmüş evsel atıksu (b) %80 evsel atıksu+%20 asetat

Evsel atıksu için hesaplanan yüksek depolama dönüşüm oranı model gereği, inert KOİ dışında kalan tüm süzülmüş KOİ fraksiyonunun kolay ayrışabilir nitelikte olduğunun varsayılmasından kaynaklanmaktadır. Bu varsayım saf substratlar için geçerli olmakla birlikte, evsel atıksular gibi karmaşık bir bileşime sahip örnekler için çok dikkatli değerlendirilmelidir. Atıksuyun modelin öngördüğünden daha az kolay ayrışabilir KOİ içeriğine sahip olduğu durumlarda, ölçülen oksijen tüketimi yalnızca kabul edilebilecek değerlerden çok yüksek dönüşüm oranları ile açıklanabilmektedir.

Önerilen deneysel hesaplama yöntemi kabul edilen bir Y_{STO} değerine bağlı olarak kolay ayrışabilir KOİ fraksiyonunun, S_{S1} 'in, hesaplanması içinde kullanılabilmektedir. Bu noktadan hareketle asetat için hesaplanan $Y_{STO} = 0.78$ gKOİ/gKOİ değeri kullanıldığında evsel atıksu için $S_{S1} = 18$ mg/l olarak hesaplanmakta ve toplam süzülmüş KOİ'ye oranı, S_S / S_T , 0.18 bulunmaktadır. Aynı şekilde ASM3 modelinde önerildiği gibi Y_{STO} değeri 0.85 gKOİ/gKOİ alındığında $S_{S1} = 29$ mg/l ya da başka bir deyişle modelde kolay ayrışabilir olarak kabul edilen KOİ'nin %32'si olarak hesaplanmaktadır.

BÖLÜM 5: DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Bu çalışma çerçevesinde, ASM3 modelinin bilgisayar ortamında simülasyonu yapılarak, model hassasiyeti ve etkin olan parametrelerin belirlenmesi ve bu parametrelerin ölçülmesi konusunda yöntem geliştirilmesi planlanmıştır. Modelleme çalışmalarında ASM3 modelinin değerlendirilebilmesi için modelde etkili olan parametrelerin deneysel olarak bulunabilmesi için modelin parametrelere göre hassasiyeti ve model parametrelerinin oksijen tüketim hızı (OTH) eğrilerinin hangi fazlarında, ne şekilde etkin olduğu incelenerek, deneysel olarak elde edilen OTH eğrilerinin model parametrelerinin belirlenmesi konusunda nasıl kullanılacağına dair sistematik bir yöntem ortaya konmuştur. Çalışmanın bu aşamasında esas olarak aktif heterotrofik biyokütle konsantrasyonu belirlendiğinde yalnızca OTH grafiği kullanılarak depolama ve içsel solunum proseslerinin ve bu proseslere ait kinetik parametrelerin doğru bir şekilde belirlenebildiği ancak çoğalma prosesine ait hız ve yarı doygunluk sabiti parametre çiftinin belirlendiği çoğalma hızı ve depolama ürünü yarı doygunluk sabiti değerlerinin tekil olarak belirlenebilmesi için ilave deneylere ihtiyaç duyulabileceği sonucuna varılmıştır.

Deneysel olarak yürütülen çalışmalarda, modelde en etkin parametre olan depolama dönüşüm oranı, Y_{STO} 'nun deneysel olarak belirlenebilmesi için bir yöntem önerilmiştir. Önerilen yöntem, süzölmüş atıksularda aerobik kesikli bir reaktörde gerçekleştirilen respirometrik deney sonuçları kullanılarak, depolama prosesi için tüketilen oksijen miktarının grafik üzerinde tespiti ve hesaplanması esasına dayanmaktadır. Yöntem atıksuyun kolay ayrışabilir KOİ fraksiyonunun ya da başka bir deyişle çözünmüş inert KOİ fraksiyonunun belirlenmesini de gerektirmektedir. Önerilen hesaplama yöntemi depolama için kullanılan kolay ayrışabilir substrat ve bu proses için tüketilen oksijen miktarı arasındaki stokiyometrik bağıntıyı temel almaktadır. Yöntemin en önemli ayrıcalığı ise şimdiye kadar bu parametreyi hesaplamaya yönelik kullanılan yöntemlerden farklı olarak oluşan depolama ürünlerinin ölçümüne gerek duyulmamasıdır. Model simülasyonları önerilen yöntemin deney başlangıç koşulu olarak F/M oranının 0.1 gKOİ/gKOİ'den büyük seçildiği durumlar için en çok %2 hata verecek kadar yüksek hassasiyette olduğunu göstermiştir.

Deneysel yöntem asetat ve glikoz gibi saf substratlar, evsel atıksu gibi kompleks substrat bileşimleri ve asetat/glikoz, evsel atıksu/asetat gibi atıksu karışımları üzerinde test edilmiştir. Değişik F/M oranlarında gerçekleştirilen deneyler sonucu önerilen yöntem uyarınca, Y_{STO} değerleri asetat için 0.78 gKOİ/gKOİ, glikoz için 0.87 gKOİ/gKOİ ve evsel atıksu örneği için 0.96 gKOİ/gKOİ olarak belirlenmiştir. Evsel atıksular için belirlenen yüksek Y_{STO} değerinin ASM3 modelinin kolay ayrışabilir KOİ, S_{S1} , tanımından kaynaklandığı ve bu tanımın model

zerinde yürütülecek kapsamlı deneysel çalışmalar ile yeniden tanımlanması gereği ortaya konmuştur. Atıksu karışımları üzerinde yrtlen deneyler ile, tekil substratlar için hesaplanan Y_{STO} değerlerinin doğruluğu tespit edilmiş ve karışıma ait depolama dönüşüm oranının ortamda yoğun olarak bulunan substrat tarafından belirlendiği sonucuna varılmıştır. Glikoz/asetat karışımları ile yrtlen respirometrik deneylere ait OTH eğrileri incelendiğinde glikozun asetata göre daha yüksek bir hızla depolandığı da gözlenmiştir.

Bu proje kapsamında planlanan ASM3 modelinin bilgisayar ortamında simülasyonu yapılarak, model hassasiyeti ve etkin olan parametrelerin belirlenmesi ve bu parametrelerin ölçülmesi konusunda yöntem geliştirilmesi çalışmaları yrtmştur. Geliştirilen yöntem ile modelde etkili parametrelerin tanımlı bir metodoloji çerçevesinde belirlenmesi, bu yöntemin evsel atıksular başta olmak üzere çeşitli atıksulara da uygulanabilirliğinin kanıtlanması sağlanmış ve önerilen deneysel yöntem uluslararası platformlarda değerlendirilerek başarılı bulunmuştur.

- BEUN, J. J., Paletta, F. van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J. (2000). Stoichiometry and kinetics of poly- β -hydroxybutyrate metabolism in aerobic, slow growing, activated sludge cultures. *Biotech. Bioeng.*, 67(4), 379-389.
- BRAUNEGG, G., Sonnleitner, B. and Lafferty, R. M. (1978). A rapid gas chromatographic method for the determination of poly-beta-hydroxybutyric acid in microbial biomass. *Eur. J. Appl. Microbiol.*, 6, 29-37.
- CARTA, F., Beun, J. J., van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J. (2001). Simultaneous storage and degradation of PHB and glycogen in activated sludge cultures. *Wat. Res.*, 35 (11), 2693-2701.
- COMEAU, Y., Hall, K. J. and Oldham, W. K. (1988) Determination of poly- β -hydroxybutyrate and poly- β -hydroxyvalerate in activated sludge by gas liquid chromatography. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 2325-2327.
- DAIGGER, G. T. and Grady, C. L. Jr. (1982) The dynamics of microbial growth on soluble substrates: A unifying theory. *Wat. Res.*, 16, 365-382.
- DIRCKS, K., Beun, J. J., van Loosdrecht, M., Heijnen, J. J. and Henze, M. (2001). Glycogen metabolism in aerobic mixed cultures. *Biotech. Bioeng.*, 73(2), 85-94.
- GOEL, R., Mino, T., Satoh, H. and Matsuo, T. (1999) Modeling hydrolysis processes considering intracellular storage. *Wat. Sci. Tech.*, 39 (1), 97-105.
- GRADY, C. L. Jr., Smets, B. F. and Barbeau, D. S. (1996) Variability in kinetic parameter estimates: a review of possible causes and proposed terminology. *Wat. Res.*, 30 (3), 742-748.
- GUJER, W., Henze, M., Mino, T. and van Loosdrecht, M. (1999) Activated Sludge Model No.3. *Wat. Sci. Tech.*, 39 (1), 183-193.
- GUJER, W., Henze, M., Mino, T. and van Loosdrecht, M. (2000). Activated Sludge Model No.3. In: Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2D and ASM3, Henze, M., Gujer, W., Mino, T., van Loosdrecht, M. (eds.) IWA Scientific and Technical Report No.9. IWA London. ISBN: 1 900222 24 8.
- HENZE, M., Grady, C. P. L. Jr., Gujer, W., Marais, G. v. R. and Matsuo, T. (1987) Activated Sludge Model No.1. IAWPRC Scientific and Technical Report No.1, IAWPRC, London.
- HENZE, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C. and Marais, G. v. R. (1995) Activated Sludge Model No.2. IAWQ Scientific and Technical Report No.3 IAWQ, London.
- ISO (1986) Water Quality – Determination of the chemical oxygen demand. Ref.No. ISO 6060-1986.

- KRISHNA, C. and van Loosdrecht, M. C. M. (1999) Substrate flux into storage and growth in relation to activated sludge modelling. *Wat. Res.*, **33** (14), 3149-3161.
- MAJONE, M., Dircks, K. and Beun, J. J. (1999) Aerobic storage under dynamic conditions in activated sludge processes. The state of the art. *Wat. Sci. Tech.*, **39** (1), 61-73.
- MCLELLAN, J. C. and Busch, A. W. (1969) Hydraulic and process aspects of reactor design II-response to variations. Proceedings of the 24th Industrial Waste Conference, Purdue Univ. Eng. Bull. Ext. Ser. No. 135, 493-506.
- REICHERT, P., Ruchti, J. and Simon, W. (1998). Aquasim 2.0 Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Duebendorf, Switzerland.
- ROELS, J. A. (1983) Energetics and kinetics in biotechnology. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam.
- SATOH, H., Ramey, W. D., Koch, F. A., Oldham, W. K., Mino, T. and Matsuo, T. (1996) Anaerobic substrate uptake by the enhanced biological phosphorus removal activated sludge treating real sewage. *Wat. Sci. Tech.*, **34** (1-2), 9-16.
- SMOLDERS, G. J. F., van der Meij, J., van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J. (1994). Stoichiometric model of the aerobic metabolism of biological phosphorus removal process. *Biotech. Bioeng.*, **44**, 837-848.
- VAN AALST-VAN LEEUWEN, M. A., Pot, M. A., van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J. (1997) Kinetic modelling of poly (β -hydroxybutyrate) production and consumption by *P. P.* under dynamic substrate supply. *Biotech. Bioeng.*, **55** (5), 773-782.
- VAN LOOSDRECHT, M. C. M., Pot, M. A. and Heijnen, J. J. (1997) Importance of bacterial storage polymers in bioprocesses. *Wat. Sci. Tech.*, **35** (1) 41-47.

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: YDABÇAG-199Y113
Proje Başlığı: AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNİN DEPOLAMA KAVRAMI İLE UYUMLU MODELLENMESİ
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof. Dr. Seval Sözen, Yük. Müh. Özlem Karahan
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü 34469 Maslak, İstanbul
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:
Öz (en çok 70 kelime) Aktif Çamur Modeli 3 (ASM3) modeline depolama kavramının da dahil edilmesi ile kinetik ve stokiyometrik ilişkilerin karmaşıklığı artmakla birlikte modelin duyarlılığı da yükselmiştir. Ancak, bu ilişkileri tanımlayan parametrelerin belirli bir metodoloji çerçevesinde deneysel olarak belirlenmesi gerekmektedir. Yürütülen çalışmada, ASM3 modelinde yer alan karbon ve azot giderimine yönelik belirleyici parametrelerin nümerik değerlerinin tespiti için deneysel esaslar ortaya konmuş, modelin bilgisayar ortamında simülasyonu yapılarak, model hassasiyeti ve etkin olan parametreler belirlenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Aktif Çamur Modeli No.3 (ASM3), depolama, oksijen tüketim hızı (OTH), modelleme
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: Karahan-Gül, Ö., Artan, N., Orhon, D., Henze, M., and van Loosdrecht, M. C. M. (2002). Respirometric assessment of storage yield for different substrates. <i>Wat. Sci. Tech.</i> , 46 (1-2), 353–356. Karahan-Gül, Ö., Artan, N., Orhon, D., Henze, M., and van Loosdrecht, M. C. M. (2002). Experimental assessment of bacterial storage yield. <i>ASCE J. Env. Eng.</i> , 128 (11), 1030-1035.
Bilim Dalı:
Doçentlik B. Dalı Kodu: