

Deri endüstrisi atıksuları için substrat depolama kavramı ve modelleme uygulamaları

Gülseda DİZDAROĞLU RİŞVANOĞLU*, **Özlem KARAHAN**, **Emine UBAY ÇOKGÖR**,
Mark C. M. Van LOOSDRECHT, **Derin ORHON**

İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul.

Özet

Son yıllarda aktif çamur arıtma sistemlerinin tasarımında IWA Çalışma Grubu tarafından önerilen en son model olan ASM3 ile substratın depolama polimerlerine dönüştükten sonra heterotrofik biyokütle tarafından tüketildiği varsayımı dikkate alınmaktadır. Ancak bu yaklaşım uygulama kolaylıkları getirmekle birlikte gerçeği yansıtamamakta ve kolay ayrışan substratın (S_s) tanımı uygulamalarda zorluk yaratmaktadır. Bu çalışmada, daha gerçekçi bir yaklaşım olan, substratın kısmen çoğalma kısmen de depolama ürünleri oluşumu ile tüketildiği görüşü deri atıksuyu için uygulanmıştır. Dinamik koşullar altında, farklı modeller olan ASM1, ASM3 ve ASM3'ün simültane çoğalma ve depolamayı içeren versiyonları hazırlanarak elde edilen simülasyon sonuçları birbirleri ve literatür verileri ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Aktif çamur modellemesi, simültane çoğalma ve depolama kavramı, ASM1, ASM3, OTH.*

The substrate storage concept and the modelling applications for tannery wastewater

Abstract

Consumption of substrate firstly in the form of stored polymers and subsequent use of the stored polymers by heterotrophic biomass recently introduced in the activated sludge system design by IWA Task Group with ASM3. Although this approach brings ease of application in calculations, it does not reflect the reality and the definition of readily biodegradable substrate (S_s) causes problems in applications. A more realistic approach, that is the simultaneous growth and storage concept on external substrate has been presented and applied for tannery wastewater. Different models, namely, ASM1, ASM3 and modified versions of ASM3 involving simultaneous growth and storage have been investigated under dynamic conditions. The simulation results were compared with each other and literature data. Model simulation results for ASM1 were quite consistent with literature but the results have shown that ASM3 modeling results gave better descriptions of the OUR response compared to ASM1. The comparison of the simulation results lead to the conclusion that the possibility of describing the real case increases, as the model gets more detailed. Observations suggest that the relative weight of biochemical reactions such as growth and storage shifts as the feeding pattern fluctuates between feast and famine conditions and models with a single mechanism like ASM1, although convenient from a practical viewpoint may become insufficient for a consistent explanation when the feeding rate (F/M ratio) changes.

Keywords: *Activated sludge modelling, simultaneous growth and storage concept, ASM1, ASM3, OUR.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Gülseda DİZDAROĞLU RİŞVANOĞLU. gulseda@superonline.com; Tel: (216) 337 92 95. Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ İnşaat Fakültesi'nde tamamlanmış "The concept and the modeling of substrate storage in the biodegradation of tannery wastewater" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 03.03.2003 tarihinde dergiye ulaşmış, 25.10.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Organik madde giderimi, nitrifikasyon, denitrifikasyon proseslerini içeren aktif çamur sistemlerinin tasarımı ve modellemesinde yaygın kullanım alanı bulan Activated Sludge Model No.1 (ASM1) modeli IAWQ Çalışma Grubu tarafından oluşturmuş (Henze vd., 1987) ve daha sonra biyolojik fosfor giderimini de içerecek şekilde değiştirilerek, ASM2 ve ASM2d modelleri geliştirilmiştir (Henze vd., 1995).

IWA Çalışma Grubu tarafından en son önerilen model olan ASM3, (Gujer vd., 2000) ASM1'den farklı olarak depolama kavramını da içermektedir. ASM3 modelinde, kolay ayrışan substratın (S_s), ancak depolama ürünlerine (X_{STO}) dönüştükten sonra biyokütle tarafından tüketilebileceği varsayılmaktadır. ASM1 ve ASM3 modelleri arasındaki temel farklardan biri de kolay ayrışan substrat (S_s) ve yavaş ayrışan substrat (X_s) bileşenlerinin tanımlarıdır. ASM1'de yavaş ayrışan substratın hem partiküler hem de çözünmüş halde olduğu kabul edilirken; ASM3 modelinde 0.45 µm gözenek çapına sahip filtre kullanılarak yapılan süzme işleminden sonra, filtre üzerinde kalan ayrışabilir fraksiyon X_s , süzüntüdeki ayrışabilir bileşen ise S_s olarak kabul edilir. Başka bir ifadeyle ASM3 modelinde yavaş ayrışan substratın (X_s) sadece partiküler halde olduğu varsayılmaktadır.

ASM3 modeli, arıtma prosesi sırasında oluşan dinamik koşullar altında mikroorganizmaların farklı tepkiler verdiğini göz önüne almaktadır. Ortamda tüketilebilir substrat mevcut olduğunda (bolluk fazı-*feast phase*) biyokütlenin substratı bünyesinde depolama polimerlerine dönüştürerek biriktirdiği; substratın tükendiği (kıtlık fazı-*famine phase*) andan itibaren ise biriktirdiği depolama ürünlerini kullanarak çoğalması için gerekli dengeyi sağladığı varsayımı ASM3 modelinin temelini oluşturmaktadır.

Literatürde mikroorganizmaların dinamik şartlar altındaki tepkileri hakkında çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda karşılaşılan ortak gözlem, belirli bir ortamda çoğalan mikroorganizmaların, ortam kararlı hale gelinceye kadar kendi hücresel kompozisyonunu, içinde bulunduğu ortama adapte ettiği doğrultusundadır

(Roels, 1983). Dinamik şartlarda çoğalma prosesine ilave ve/veya alternatif mekanizma olarak, depolama prosesi de gözlenmektedir. Depolama ürünlerinin sentezi tüm hücre sentezinden daha basit olduğundan, daha az fizyolojik adaptasyon gerektirmekte ve bundan dolayı depolama prosesi çoğalma prosesine kıyasla daha hızlı gerçekleşmektedir. Dinamik koşullar altında işlenen aktif çamur sistemlerinde hangi prosesin etkin olacağı, mikroorganizma kompozisyonuna, hücre kültürünün özelliklerine ve geçmişine bağlıdır (Majone vd., 1999).

Aktif çamur sistemlerinin modellemesi için çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir. Bu modeller; yapılandırılmamış (*unstructured*), yapılandırılmış (*structured*), kara kutu (*black box*) ve metabolik modeller olarak sınıflandırılabilir (Majone vd., 1999). Yapılandırılmamış modellerde, biyokütlenin hücre içi kompozisyonu tamamen ihmal edilir, diğer bir deyişle biyokütlenin aktivitesi sadece miktarı üzerinden tanımlanır. Monod ve ASM1 (Henze vd., 1987) modelleri bu sınıf içinde değerlendirilmektedir.

Depolama kavramı, yapılandırılmış modeller içinde yer almaktadır. Yapılandırılmış modeller, mikroorganizma kompozisyonunun büyük oranda değiştiği durumlarda, biyokütlenin belli bir bölümünün modellenmesi açısından gereklidir (Roels, 1983; Majone vd., 1999). Yapılandırılmış modellere örnek olarak, ASM3 ve çeşitli metabolik modeller gösterilebilir. Metabolik modelleme yaklaşımını ilk ele alan çalışmalardan biri, van Aalst-van Leeuwen ve diğerleri, (1997) tarafından yürütülmüştür. Bu model biyokimyasal metabolizmanın sınırlı sayıda metabolik yoldan (*pathway*) oluştuğu düşüncesini esas almaktadır. Beun ve diğerleri, (2000) ise aynı temele dayanan metabolik modeli karışık kültür üzerinden tanımlayarak yeni kinetik ve stokiyometrik katsayılar saptamışlardır. Son olarak van Loosdrecht ve Heijnen (2002), enzim kinetiğini esas alan bir metabolik model oluşturmuşlardır.

Yapılandırılmamış modellerde dönüşüm oranları birbirinden bağımsız parametrelerdir. Yapılandırılmış modellerde ise tüm dönüşüm oranları birbirlerine bağlı olarak belirlenmişlerdir. Bu çalışmada farklı model yaklaşımları deri atık-

suyu için uygulanarak modeller ve model parametreleri respirometrik deneyler doğrultusunda belirlenmiştir.

Kavramsal yaklaşım

Aktif çamur sistemlerinin tasarımında kullanılan beş farklı modelin kıyaslanabilmesi ve değerlendirilebilmesi amacıyla kavramsal bir yöntem oluşturulmuştur. Bu yöntemde, bütün modeller içsel solunum yaklaşımı doğrultusunda ve yüzey reaksiyon kinetiğinin geçerli olduğu hidroliz prosesi esas alınarak uyarlanmıştır. İçsel solunum yaklaşımı uyarınca, bozunma ile çözünmüş ve partiküler ürünler ortaya çıktığı kabul edilmektedir. Bu modeller temelde substrat tüketimi ve dönüşüm mekanizmaları açısından farklılık göstermektedir. Bu yüzden beş temel biyokimyasal dönüşüm iki farklı koşul altında incelenmiştir. Bu iki koşul;

- i) bolluk: ortamda substratın mevcut olduğu ve
- ii) kıtlık: sistemde substrat bulunmadığı durumlardır.

İncelenen beş temel dönüşüm hızı aşağıda tanımlanmaktadır.

- 1) Kolay ayrışabilir substrat (S_s) tüketim hızı $r_{S,C}$.
- 2) Depolama ürünleri (X_{STO}) oluşum hızı $r_{STO,P}$.
- 3) Bolluk koşullarında heterotrofik biyokütle (X_H) çoğalma hızı, $r_{X,P1}$.
- 4) Depolama ürünlerinin (X_{STO}) çoğalma ile tüketim hızı $r_{STO,C}$.
- 5) Kıtlık koşullarında heterotrofik biyokütle (X_H) çoğalma hızı, $r_{X,P2}$.

Beş modelin hız ifadelerinin transformasyonları Tablo 1 ve 2'de verilmiştir. Bu tablolarda her modelde öngörülen varsayımlara dayalı olarak hazırlanmıştır. ASM1 sadece bolluk koşullarında heterotrofik çoğalma için kullanılan substrata göre karakterize edilmiştir. ASM3, dışardan ilave edilen substrat bulunduğu depolama prosesinin etkin olduğu ve substrat tükendiğinde ise heterotrofik çoğalma prosesinin depolama polimerleri tüketilerek gerçekleştirildiği varsayımı

üzerinden tanımlanmıştır. Diğer üç model, bu iki modelde kullanılan kavramların birleşimlerinden oluşmuş ve bolluk koşullarında depolama ve çoğalma proseslerinin birarada gerçekleştiği anlayışı kabul edilmiştir. Bu modeller arasındaki tek fark bu proseslerin nasıl tanımlandıklarıdır.

Model A, Krishna ve van Loosdrecht (1999) tarafından önerilen modeli esas almaktadır. Bu yaklaşım itibarıyla, ortamda substrat bulunduğu, heterotrofik biyokütlenin kolay ayrışan substrat üzerindeki çoğalma hızı, substrat tüketim hızı ile substrat depolama hızları arasındaki fark ile tanımlanmaktadır. Başka bir deyişle model, ortamdaki substratın biyokütle tarafından en hızlı şekilde bünyeye alınmasını ve depolama prosesinden arta kalan kısmının heterotrofik çoğalmada kullanılmasını içermektedir. Modelde esas oluşturan kavram aşağıdaki eşitlik ile açıklanmaktadır.

$$r_{X,P1} = Y_{HI} r_{S,C} - \frac{Y_{HI}}{Y_{STO}} r_{STO,P} \quad (1)$$

Model B, Karahan-Gül ve diğerleri (2002) tarafından önerilen model uyarınca, substrat tüketim hızının birincil çoğalma ve depolama proses hızları ile tanımlanmıştır. Substrat tüketim hızı aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir.

$$-r_{S,C} = \frac{1}{Y_{HI}} r_{X,P1} + \frac{1}{Y_{STO}} r_{STO,P} \quad (2)$$

Model C, van Loosdrecht ve Heijnen (2002) tarafından ortaya konan yaklaşıma dayanmaktadır. Bu yaklaşımda depolama prosesi biyokütle tarafından tamamı kullanılmayan substratın depolama prosesi ile dengelendiği varsayılmaktadır. Modelde depolama hızı, substrat tüketim hızı ve birincil büyüme prosesleri tarafından belirlenmektedir. Substrat depolama hızı aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$r_{STO,P} = Y_{STO} r_{S,C} - \frac{Y_{STO}}{Y_{HI}} r_{X,P1} \quad (3)$$

Tablo 1. Deri Atıksuyu için uygulanan ASM1 ve ASM3 modellerine ait biyokimyasal transformasyon hızları

PROSES HIZI	ASM1 (Henze vd., 1987)	ASM3 (Gujer vd., 2000)
Substrat (S_s) Tüketimi, $r_{S,C}$	$\frac{\mu_H}{Y_H} \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$	$k_{STO} \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$
Depolama Ürünleri (X_{STO}) Üretimi, $r_{STO,P}$	-	$Y_{STO} k_{STO} \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$
Biyokütle (X_H) Oluşumu (feast), $r_{X,P1}$	$\mu_H \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$	$\mu_H \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H$
Depolama Ürünleri (X_{STO}) Tüketimi, $r_{STO,C}$	-	$\frac{\mu_H}{Y_H} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H$
Biyokütle (X_H) Oluşumu (famine), $r_{X,P2}$	-	$\mu_H \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H$

Tablo 2. Deri Atıksuyu için uygulanan A, B ve C modellerine ait biyokimyasal transformasyon hızları

PROSES HIZI	Model A (Krishna ve van Loosdrecht, 1999)	Model B (Karahana-Gül vd., 2002)	Model C (van Loosdrecht ve Heijnen, 2002)
Substrat (S_s) Tüketimi, $r_{S,C}$	$\left[k_{STO} + \frac{\mu_{H1}}{Y_{H1}} \right] \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$	$\left[\frac{k_{STO}}{Y_{STO}} + \frac{\mu_{H1}}{Y_{H1}} \right] \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$	$q_S \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$
Depolama Ürünleri (X_{STO}) Üretimi, $r_{STO,P}$	$Y_{STO} k_{STO} \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$	$k_{STO} \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$	$Y_{STO} q_S \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$
Biyokütle (X_H) Oluşumu (feast), $r_{X,P1}$	$\mu_{H1} \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$	$\mu_{H1} \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$	$\mu_H \frac{S_s}{K_S + S_s} X_H$
Depolama Ürünleri (X_{STO}) Tüketimi, $r_{STO,C}$	$\frac{\mu_{H2}}{Y_{H2}} \frac{K_S}{K_S + S_s} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H$	$\frac{\mu_{H2}}{Y_{H2}} \frac{K_S}{K_S + S_s} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H$	$k_{X_{STO}} \frac{K_S}{K_S + S_s} \frac{X_{STO}}{X_H} X_H$
Biyokütle (X_H) Oluşumu (famine), $r_{X,P2}$	$\mu_{H2} \frac{K_S}{K_S + S_s} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H$	$\mu_{H2} \frac{K_S}{K_S + S_s} \frac{X_{STO}/X_H}{K_{STO} + X_{STO}/X_H} X_H$	$Y_{H1} k_{X_{STO}} \frac{K_S}{K_S + S_s} \frac{X_{STO}}{X_H} X_H$

Bu çalışmada modeller deri atıksuyu için uyarlanırken yukarıda anlatılan kavramlar kullanılmıştır. ASM1 modeli Orhon ve diğerleri (1999) tarafından içsel solunum kavramı için uyarlanan şekli ile incelenmiştir. Tablo 1 ve 2’de proses hızları verilen yapılandırılmış modellerden ilki, deri endüstrisi için yapılan ASM3 uygulamasıdır. Bu uygulama, Orhon ve diğerleri (1999) tarafından geliştirilen ASM1 ve orjinal ASM3 (Gujer vd., 2000) modelleri esas alınarak hazırlanmış ve hidroliz ile içsel solunum kavramları ASM1 modelinde olduğu gibi matris dahil edilmiştir. İkinci matris, Krishna ve van Loosdrecht (1999) tarafından ASM3 esas alınarak oluşturulan modelin deri atıksuları için modifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. Üçüncü matris, Karahan-Gül ve diğerleri (2002) tarafından yine ASM3 üzerinden oluşturulan modelin deri atıksuyu için uyarlanmış halidir. Model B’de, Model A’dan farklı olarak r_X ve r_{STO} tanımlanarak r_S hesaplanmıştır. Ele alınan en son matris ise van Loosdrecht ve Heijnen (2002) tarafından önerilen metabolik modelin deri atıksuyu için ASM3’e göre uyarlanması ile oluşturulmuştur (Model C). Bu modelde r_X ve r_S sabitlenerek r_{STO} hesaplanmıştır.

Materyal ve metot

Deri atıksuyuna göre uyarlanan modellerin simülasyonu için gerekli deneysel veriler respirometrik ölçümlerle elde edilmiştir. Deneyler süzölmüş ve ham atıksu için paralel kesikli setler halinde, farklı F/M oranlarında yürütülmüştür (Set ve Set 2: Süzölmüş atıksu, F/M:0.07 ve F/M:0.2; Set3: Ham atıksu, F/M:0.05). Kararlı dengeye ulaşmış, doldur-boşalt sistemine göre işletilen aklımasyon reaktörlerinden alınan aktif biyokütle; tam karışım, havalandırılmış 2-3 litrelik kesikli reaktörlere aşı olarak eklenmiştir. Oksijen tüketim hızı (OTH) ölçümleri Manotherm RA-1000 sürekli respirometre cihazı ile yapılmış ve sonuçlar bilgisayar bağlantısı ile kaydedilmiştir. Biyolojik aktivitenin devamlılığı için pH 7-8 aralığında tutulmuştur. Filtrasyon işlemi 0.45 µm gözenek çapına sahip selüloz asetat membran filtreler kullanılarak yapılmıştır. KOİ ölçümleri ISO6060 (1986) methodu uyarınca gerçekleştirilmiştir. Modelleme çalışmaları

AQUASIM® (Reichert vd., 1998) bilgisayar programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Modelleme çalışmaları

Aktif çamur sistemleri için çeşitli model yapıları önerilmişse de, bu modellerin endüstriyel atıksular için kalibrasyonu hala irdelenmemiş bir konudur. Bu çalışmada, deri atıksuyu için ASM1 ve ASM3 modelleri kullanılarak yapılan simülasyon uygulamaları ve modelleme sonuçları kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Ayrıca ASM3 modeli, simultane çoğalma ve depolama kavramı doğrultusunda deri atıksuyuna uygulanacak hale getirilmiştir. Deri atıksuyu için geçerli matrisler hazırlandıktan sonra Aquasim modelleme programı kullanılarak her model için ayrı ayrı elde edilen simülasyon sonuçları, deneysel verilerle kıyaslanmıştır.

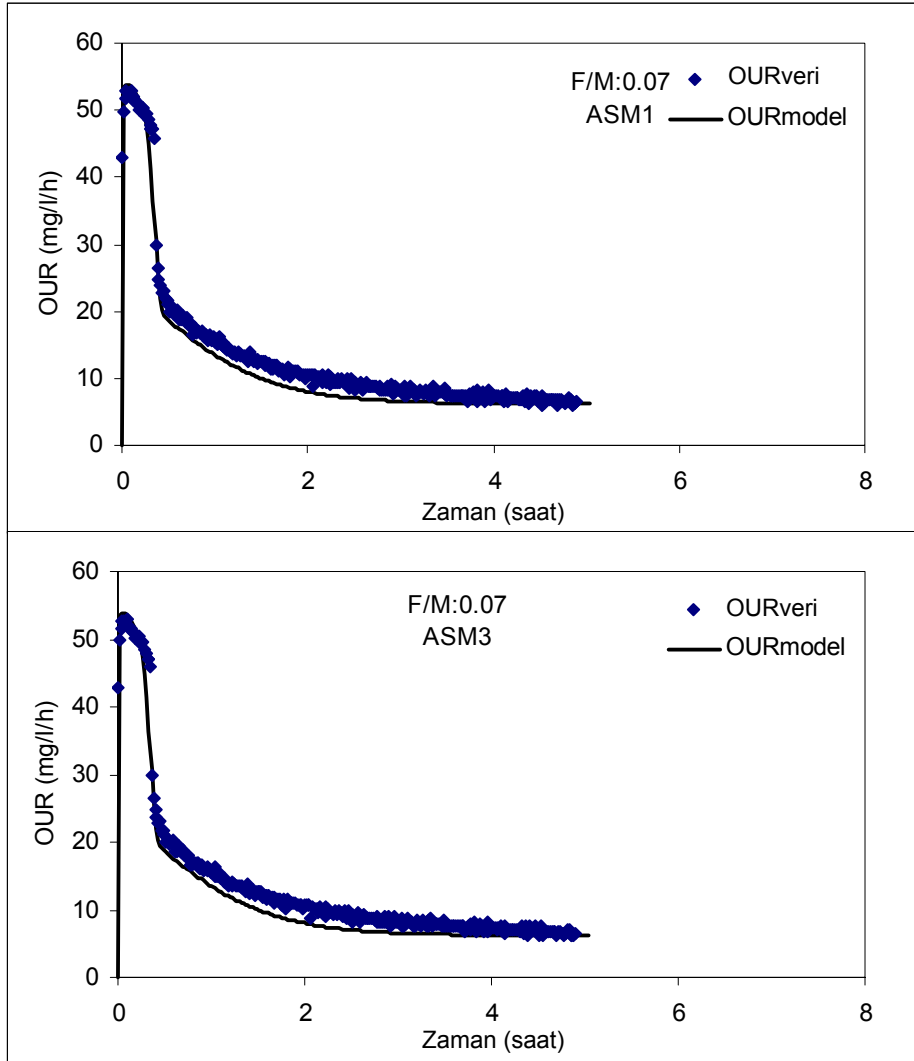
Deneysel çalışmalar

Bu çalışmada, yürütülen model simülasyonlarında literatürde deri atıksuyu için verilen değerler esas alınmıştır. Bu kapsamda, tüm model simülasyonlarında deney başlangıç koşulları olarak aynı içsel solunum hızı ve aktif biyokütle konsantrasyonları kullanılmıştır. İçsel solunum hızı, b_H değeri Orhon ve diğerlerinin (1999) çalışmasındaki değer olan 0.12 1/gün olarak kabul edilmiş; F/M oranları 0.07 ve 0.2 gKOİ/gUAKM olan deneysel setlere karşılık gelen aktif heterotrofik biyokütle konsantrasyonlarının sırasıyla 1800 ve 500 mgKOİ/l olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, aşı için kullanılan UAKM’nin aktif heterotrofik biyo-kütle fraksiyonları sırasıyla %51 ve %46 olarak elde edilmiştir. Depolama polimerlerinin içsel solunum hızı, b_{STO} değerinin, b_H değerine eşit olduğu varsayılmıştır. Gerçekte b_{STO} değeri, spesifik testlerle belirlenmelidir.

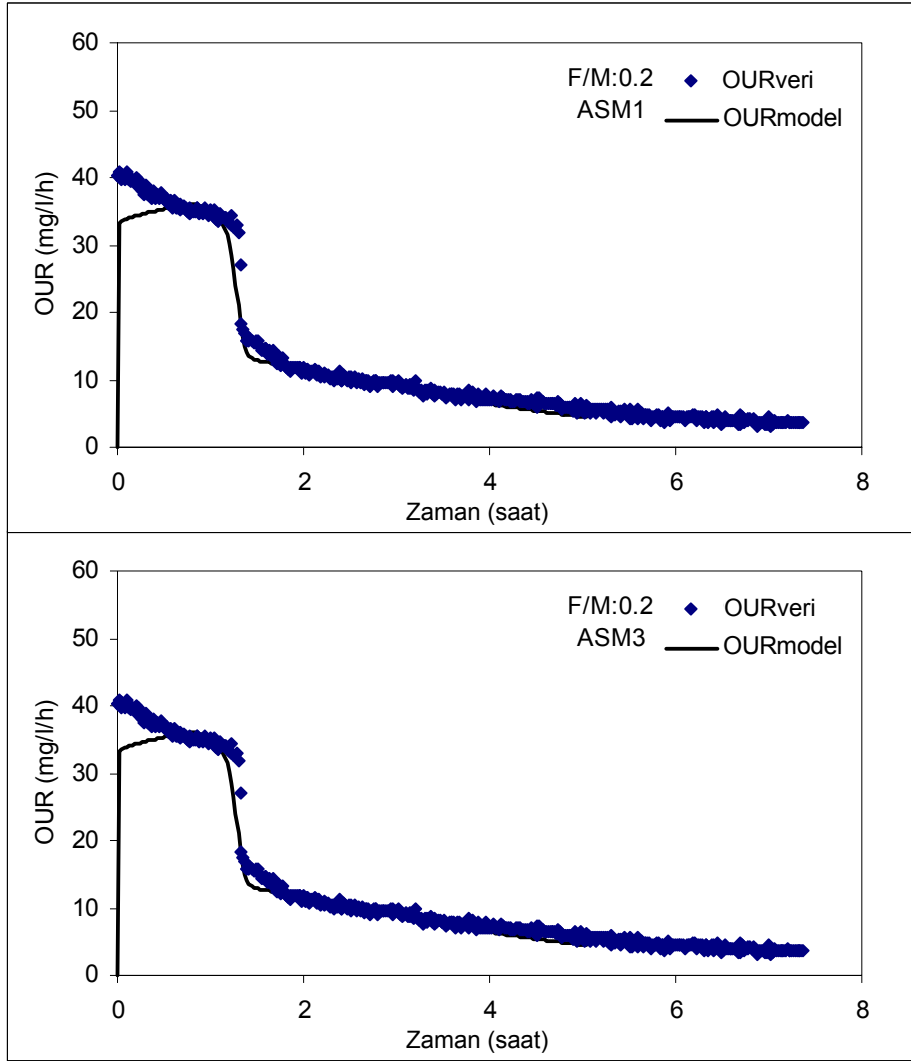
Beş farklı model için, süzölmüş atıksuyun 2 değişik deney seti kullanılarak gerçekleştirilen simülasyon sonuçları, karşılaştırmalı olarak Şekil 1-4’te sunulmuştur. Beş değişik model için en iyi sonuç veren durumlarda elde edilen kinetik ve stokiometrik katsayılar Tablo 3’te verilmiştir. Bu simülasyon sonuçları deri atık-

Tablo 3. Beş değişik model simülasyonu ile elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayılar

MODEL		ASM1		ASM3		MODEL A		MODEL B		MODEL C	
F/M (gKOİ/gUAKM)		0.07	0.2	0.07	0.2	0.07	0.2	0.07	0.2	0.07	0.2
Stokiyometrik Katsayılar											
Y_{H1}	gKOİ/gKOİ	0.68	0.68	0.74	0.74	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68
Y_{STO}	gKOİ/gKOİ	-	-	0.84	0.84	0.85	0.85	0.83	0.83	0.83	0.83
Y_{H2}	gKOİ/gKOİ	-	-	-	-	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79
Kinetik Katsayılar											
b_H	gün ⁻¹	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
b_{STO}	gün ⁻¹	-	-	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
k_{STO}	gün ⁻¹	-	-	4.2	9	1.9	8	1.6	6	-	-
K_S	mg KOİ.l ⁻¹	2	2	12	12	12	12	12	12	12	12
μ_{H1}	gün ⁻¹	1.5	3.4	3.3	3.3	1	1.4	1	1.2	1	1.2
μ_{H2}	gün ⁻¹	-	-	-	-	2	2	2	2	-	-
K_{STO}	gKOİ/gKOİ	-	-	0.15	0.4	0.14	0.14	0.14	0.14	-	-
k_H	gün ⁻¹	2	3	-	-	-	-	-	-	-	-
K_X	gKOİ/gKOİ	0.05	0.16	-	-	-	-	-	-	-	-
q_s	gün ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	-	3.2	9
k_{XSTO}	gün ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	-	20	10



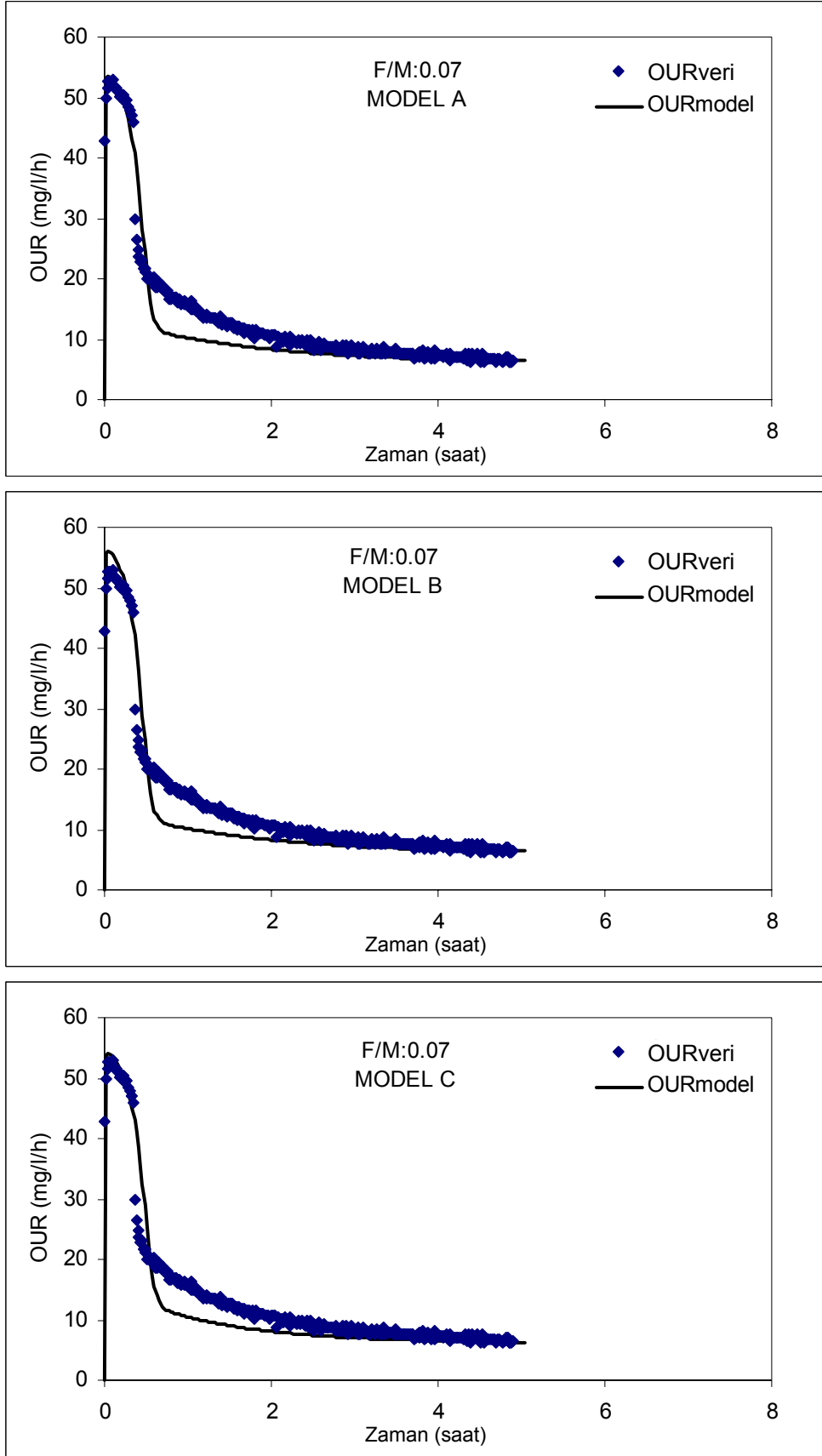
Şekil 1. F/M:0.07 için ASM1 ve ASM3 modellerine ait simülasyon sonuçları



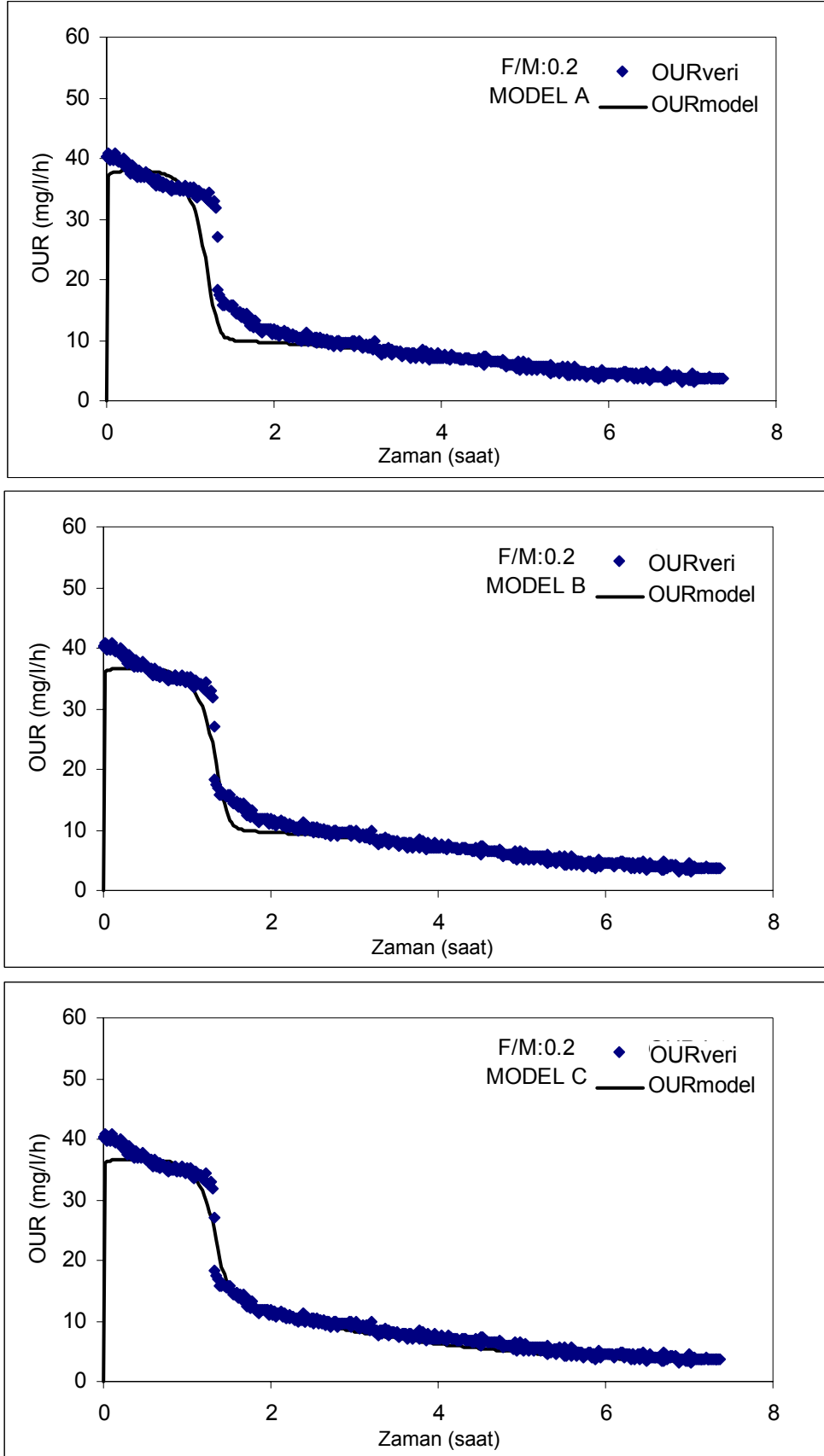
Şekil 2. F/M: 0.2 için ASM1 ve ASM3 modellerine ait simülasyon sonuçları

suyuna uygulanan yapılandırılmamış ve yapılandırılmış aktif çamur modellerinin (Majone vd., 1999) kavramsal değerlendirilmesini açıklamaktadır. Süzülmüş atıksu için iki farklı başlangıç F/M oranı ile yapılan deneysel OTH profillerinin model simülasyonları, ASM1 modelinin bu çalışmada incelenen deri atıksuyu örneklerinin biyolojik ayrışmasının mekanistik tanımlamasını doğru olarak ifade edemediğini açıkça göstermektedir. Bir model simülasyonuna öncelikle, atıksu örneğindeki biyokütle ve farklı organik madde fraksiyonlarının doğru olarak tahmin edilmesi ile başlanmalıdır. Bu fraksiyonların değerlendirilmesinde kullanılan yöntemler genellikle uygulanan modellerden türetilmektedir. Modelin değerlendirilmesi için elde edilen OTH eğrisi aynı zamanda uygun bir heterotrofik dö-

nüşüm oranı, Y_H , seçilerek atıksu numunesinde bulunan kolay ayrışan KOİ miktarını tayin etmekte de kullanılır. Ölçümler toplam 820 mg/l uçucu yağ asitleri (UYA) konsantrasyonu içeren deri atıksularında, bu değer ASM1 modelinde elde edilen kolay ayrışan substrat değerinden çok daha yüksek olduğunu ortaya çıkarmıştır. Başlangıç F/M oranı 0.07 gKOİ/gUAKM olan süzülmüş numunede yapılan OTH deneyinde elde edilen maksimum çoğalma hızı (μ_H) değerinin (1.5 1/gün) beklenenden düşük olması ve ikinci platodaki OTH seviyesinin modelde elde edilenden yüksek olması, muhtemelen, ASM3 modelinde yer alan depolama üzerinden çoğalma prosesinin ihmal edilerek hidrolizin esas alınmasından kaynaklanmaktadır.



şekil 3. F/M: 0.07 için simülasyon sonuçları: Model A, B ve C



Şekil 4. F/M: 0.2 için yapılandırılmış modellere ait simülasyon sonuçları: ASM3, Model A, B ve C

ASM1 modeli farklı besleme durumlarında mikrobiyal davranışı ifade edememektedir. Dinamik şartlarda, bolluk ve kıtlık fazlarındaki değişmeler nedeniyle, biyokimyasal reaksiyonların relatif ağırlığının çoğalma veya depolama lehine kayabildiği gözlenmiştir. ASM1 modeli gibi tek mekanizma içeren modeller pratik olmakla birlikte besleme koşulları, yani F/M oranı değiştikçe biyokimyasal tepkileri tanımlamakta yetersiz kalmaktadırlar.

ASM3 modelinde, depolama kavramı ele alınmakla birlikte, depolama tanımı substrat depolanmasının gerçek mekanizmasını yansıtmamaktadır. ASM3 modelindeki tanım gereğince, hesaplanan kolay ayrışan substrat miktarı (1310 mgKOİ/l), UYA içeriğinden (820 mgKOİ/l) çok fazla çıkmaktadır. Yüksek F/M oranlarında yapılan simülasyon sonuçları da bu durumu net olarak göstermektedir.

Bolluk fazında simültane depolama ve çoğalma ve takip eden kıtlık fazında, depolanan polimerler üzerinden çoğalma proseslerinin ele alındığı modellerdeki (Model A, B, ve C) stokiyometrik katsayılar, ASM1 ve ASM3 modellerine uygun olarak tanımlanmıştır. Bu çalışmada, simültane depolama ve çoğalma modelleri için direk çoğalma dönüşüm oranı, $Y_{H1} = 0.68$ ghücreKOİ/gKOİ, depolama dönüşüm oranı, $Y_{STO} = 0.83$ gKOİ/gKOİ, ve depolama ürünleri üzerinden çoğalma dönüşüm oranı, $Y_{H2} = 0.79$ ghücreKOİ/gKOİ olarak bulunmuştur.

Model A, B ve C de ASM3 modelinde tanımlanan kolay ayrışan KOİ tanımından olumsuz etkilenmektedir. Hidroliz prosesinin ihmal edilmesi, kullanılan oksijen dağılımını etkileyerek hata payını arttırmaktadır. Model A ve Model B'nin OTH eğrileri benzerlikler göstermekle birlikte, Model B farklı F/M oranlarında bolluk fazında daha istikrarlı sonuçlar vermektedir. Model C'de hidroliz prosesinin ihmal edilmesinin, depolama ürünleri üzerinden çoğalma kinetiğinin birinci dereceden reaksiyon kinetiği ile ifade edilmesi ile telafi edilebildiği gözlemlenmiştir. Model parametrelerinin deneysel olarak belirlenmesinin zorluğu nedeniyle depolama ürünlerinin ölçümünü gerektirmeyen Model

C'de depolama polimerleri fazla substrat rezervleri olarak düşünölmüştür.

Çoğalma ve depolama proseslerinin kinetiği, kesikli deneylerde gözlenen OTH tepkisine bağlı olarak, değişen F/M oranları için çok farklı hızlarla tanımlanabilmektedir. Tüm yapılandırılmış modellerde gözlenen bu mekanizma, řu basit gerçeğe dayanmaktadır; modeldeki proses stokiyometrisi bir kez sabitlendikten sonra, simultane proseslerde kullanılan oksijenin bu prosesler arasında paylaştırlılmasının simülasyonu için geriye kalan sadece biyokimyasal reaksiyon kinetiğidir.

Sonuçlar

İncelenen beş farklı modelin sonuçları karşılaştırıldığında, gerçek durumu daha iyi tanımlayan modellerin daha detaylı modeller olduğu sonucuna varılmaktadır. Sonuçlar, hidroliz prosesinin, kesikli deneylerde, düşük F/M oranlarında daha az etkin olduğunu; ancak yüksek F/M oranlarındaki model kalibrasyonlarında, kolay ayrışan substrat, S_S tanımının büyük önem kazandığını vurgulamaktadır. Bunlara ek olarak sonuçlar, yavaş ayrışan substratın çözünmüş fraksiyonunun ihmal edilmesi durumunun, depolama polimerleri üzerindeki çoğalma tepkisinin, birinci derece reaksiyon kinetiği üzerinden tanımlanması ile telafi edilebildiğini göstermektedir.

ASM3 simülasyon sonuçları literatür verileri ile karşılaştırıldığında, deri atıksuyu proses hızlarının biyolojik olarak daha kolay ayrışabilen farklı substratlar için verilen değerlerden daha düşük olması, ele alınan mikroorganizma topluluğunun kompozisyonundaki muhtemel farklılıkların sonucu olarak yorumlanabilir.

Dinamik koşullar altında, deri endüstrisi atıksuları için elde edilen OTH tepkilerinin en iyi şekilde yapılandırılmış modeller ile ifade edildiği dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, karmaşık substrat kompozisyonları söz konusu olduğunda, tüm depolama ürünlerinin deneysel olarak belirlenmesinin zorluğu ya da mümkün olması nedeniyle, model katsayılarının doğru saptanması mümkün olmamaktadır. Bundan dolayı, model parametrelerinin deneysel olarak belir-

lenmesi gerektiğinde, uyarlanan modeller-den substrat alım hızını ana proses olarak dik-kate alan modelin (MODEL C), depolama ürünlerinin ölçümünü gerektirmemesi dolayısıyla en uygun model olduğu sonucuna varılmıştır.

Önerilen modellerin pratik uygulamalarda kullanılabilmesi için, model parametrelerinin kesikli deneyler ile respirometrik yöntemler kullanılarak her değişik atıksuya göre mutlaka belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışma atıksu karakteri bakımından çok karmaşık özelliklere sahip olan deri endüstrisi atıksuları için çeşitli model ve tasarım uygulamalarında kullanılacak parametreleri saptamak amacıyla gerçekleştirilen örnek bir uygulamadır.

Bu simülasyon çalışmalarının sonuçları, farklı aktif çamur modellerinin kavramsal değerlendirilmesine örnek olarak, deri atıksuyuna uygulanan yapılandırılmış ve yapılandırılmamış modellerin kinetik ve stokiyometrik katsayıları için veri tabanı oluşturulmasına hizmet etmek amacıyla sunulmuştur. Değerlendirilen veriler, gelecekteki deneysel çalışmalara ve modelleme uygulamalarına esas teşkil edecek niteliktedir.

Kaynaklar

Beun, J. J., Paletta, F., van Loosdrecht, M. C. M. ve Heijnen, J. J., (2000). Stoichiometry and kinetics of poly- β -hydroxybutyrate metabolism in aerobic, slow growing, activated sludge cultures, *Biotechnology and Bioengineering*, **67**, 4, 379-389.

Henze, M., Grady, C. P. L. Jr., Gujer, W., Marais, G. v. R. ve 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. ve Marais, G. v. R. (1995). Activated Sludge Model No.2. IAWPRC Scientific and Technical Report No.2, IAWQ, London.

Gujer, W., Henze, M., Mino, T. ve 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.

Karahan-Gül, Ö., Artan, N., Orhon, D., Henze, M. ve van Loosdrecht, M. C. M., (2001). Respirometric assessment of storage yield for different substrates. Proceedings of 3rd IWA International Specialized Conference on Microorganisms in Activated Sludge and Biofilm Processes, 13-15 June 2001, Rome, Italy, 256-264.

Karahan-Gül, Ö., van Loosdrecht, M. C. M. ve Orhon, D., (2002). Modification of activated sludge model No.3 considering direct growth on primary substrate.

Krishna, C. ve van Loosdrecht, M. C. M., (1999b). Substrate flux into storage and growth in relation to activated sludge modeling, *Water Research*, **33**, 14, 3149-3161.

Majone, M., Dircks, K. ve Beun, J., J., (1999). Aerobic storage under dynamic conditions in activated sludge processes. The state of art, *Water Science and Technology*, **39**, 1, 61-73.

Orhon, D., Ateş Genceli, E. ve Ubay Çokgör, E., (1999). Characterization and modelling of activated sludge for tannery wastewater, *Water Environment Research*, **71**, 1, 50-63.

Reichert, P., Ruchti, J. ve 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. 330.

van Aalst-van Leeuwen, M. A., Pot, M. A., van Loosdrecht, M. C. M. ve Heijnen, J. J., (1997). Kinetic modeling of poly (β -hydroxybutyrate) production and consumption by P. P. under dynamic substrate supply, *Biotechnology and Bioengineering*, **55**, 5, 773-782.

van Loosdrecht, M. C. M., ve Heijnen, J. J., (2002). Modeling of activated sludge processes with structured biomass.

ISO (1986). Water Quality – Determination of the chemical oxygen demand. Ref.No. ISO 6060-1986.