

## Aktif çamur sistemlerinde aerobik hidroliz kinetiğinin tanımlanması, modellenmesi ve optimal deney tasarımı uygulaması

Güçlü İNSEL<sup>\*1</sup>, Derin ORHON<sup>1</sup>, Peter A. VANROLLEGHEM<sup>2</sup>

<sup>1</sup>İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

<sup>2</sup>Gent University, Applied Mathematics, Biometrics and Process Control Department  
Coupure Links 653, Gent, Belgium

### Özet

Atıksularda Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) fraksiyonlarının ve bunlara ait giderim kinetiğinin belirlenebilmesi aktif çamur tasarımı ve işletilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Özellikle, yavaş ayrışan organik maddenin atıksularda yüksek miktarlarda olduğu bilinmektedir. Genelde, ayrışabilen KOİ fraksiyonlarını hızlı ve yavaş ayrışan KOİ olarak sınıflandırmak mümkündür. Ancak, atıksuyun tipi ve özelliğine bağlı olarak bu fraksiyonlar değişkenlik gösterdiği gibi çözünmüş, partiküler veya çökebilir formlarda bulunabilmektedir. Hidroliz prosesi aktif çamur tesislerinin işletilmesinde çıkış suyu kalitesinin, fazla çamur oluşumu, oksijen ihtiyacı ve nutrient giderimi açısından büyük rol oynamaktadır. Özellikle deri, tekstil vb. endüstriyel atıksularında olduğu gibi çok yüksek miktarda yavaş ayrışan çözünmüş formdaki organik maddeye ait biyolojik giderim atıksu arıtma tesisi çıkış suyu kalitesi açısından önem taşımaktadır. Bu çalışma kapsamında, kesikli yürütülen respirometrik deneylerin kullanılması ile çoğalma ve hidroliz kinetiğine ait sistem tanımlanması yapılmıştır. Seçilen aktif çamur modeli çoğalma, hidroliz ve ölüm olmak üzere 3 proses ve 7 parametreden oluşmaktadır. Sistemin tanımlanması, teorik ve pratik sistem tanımlama adımlarını kapsamaktadır. Teorik sistem tanımlamada, Taylor Serileri ile lineerize edilen modelden respirometrik verileri kullanarak hangi parametre gruplarının elde edilebileceği bulunmuştur. Pratik sistem tanımlamada ise gerçek veriler kullanılarak, parametre tahminleri yapılmış ve güvenilirlik aralıkları belirlenmiştir. Optimal Deney Tasarımı simülasyonlarından, deneyin başlangıç F/M (Substrat/Mikroorganizma) oranının azaltılmasının deneyin güvenilirliğini arttıracığı ancak bunun yanında parametreler arasındaki korelasyonu da arttıracığı kanıtlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Modelleme, hidroliz, sistem tanımlama, oksijen tüketim hızı, Optimal Deney Tasarımı.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Güçlü İNSEL. inselhay@itu.edu.tr; Tel: (0212) 285 65 40.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ İnşaat Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Model-Based activated sludge system analysis for carbon, nitrogen and phosphorus removal mechanisms" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 24.02.2005 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 16.03.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Identification and modelling of aerobic hydrolysis in activated sludge systems, application of optimal experimental

### Extended abstract

Appropriate determination of accurate COD fractionation together with degradation kinetics of organic matter has a prime importance on the design and operation of activated sludge systems. In general, regarding the total biodegradable COD, raw domestic wastewaters approximately contain readily biodegradable and slowly biodegradable substrates at fractions around 30% and 70%, respectively. On the other hand, compared to domestic wastewaters, industrial wastewaters contain much higher fraction of slowly biodegradable substrate which directly influence the effluent quality of treatment plants. In this respect, the determination of slowly biodegradable matter as well as its degradation characteristics are crucial in terms of wastewater treatment plant design and operation. Hydrolysis process has already been known as the rate limiting step in organic carbon removal from industrial and domestic wastewaters.

Considering the effluent quality, hydrolysis mechanism also plays a dominant role in delicate balance of electron donor/electron acceptor ratios in biological nutrient removal type activated sludge systems as an important carbon source. In addition to that, sludge production from activated sludge plant is also affected by the nature of slowly biodegradable matter.

In parallel to the vast developments in activated sludge modeling, respirometry has always been effectively utilized as a convenient tool for influent wastewater characterization which can be regarded as a corner stone of activated sludge modeling. To date, numerous respirometric tests have been applied for gathering information on the stoichiometry and kinetics of biodegradable substrates in raw wastewaters. However, the proposed methodologies were mostly devoted to the estimation of growth associated parameters such as maximum growth rate, active fraction of biomass, heterotrophic yield and half saturation growth constant for heterotrophs etc.

In this study, surface-saturation type hydrolysis kinetics was investigated based on short-term oxygen uptake rate measurements.

An identifiability study were performed in order to find out best identifiable parameter groups from respirometric data with the aid of non-linear degradation model. Basically, the model has been constituted using the reactions of (i) aerobic heterotrophic growth (ii) hydrolysis of particulate matter and (iii) endogenous decay processes. Basically, the model has 7 parameters to be estimated from a single respirogram. The model identification procedure comprises the theoretical and practical identifiability studies. In theoretical identifiability study, identifiable combinations of model parameter that can be extracted from available data is studied for a certain model. Non-linear model under study was linearized with the aid of Taylor Series Expansion method. By neglecting the growth of heterotrophs under low initial F/M ratio, 6 parameter combinations were found to be theoretically identifiable from batch respirogram. On the other hand, the maximum rates governing the growth ( $\mu_H$ ) and hydrolysis ( $k_h$ ) were found to be individually identifiable if considerable growth of heterotrophs are taking place during the course of the experiment. From the identifiability study, it was also found that all parameters combinations include the heterotrophic yield coefficient,  $Y_H$ . In addition, the parameter combinations containing hydrolysis parameters always include the initial active heterotrophic biomass,  $X_{H0}$  as a state variable. In practical identifiability, the identifiable parameter combinations of a selected model were estimated. In this study, the information of the experiments were simulated for different initial F/M (Food/Microorganism) ratio by comparing the amount of information as well as the correlation degree among the estimated parameters. The information contents of the experiments were evaluated on the basis of Optimal Experimental Design (OED) methodology. In this regard, the effects of initial conditions on information content of experiments was evaluated via comparing the scalar functions of Fisher Information Matrix (FIM). These scalar functions were selected as the D-Criterion and E-Criterion which summarize the information volume and the correlation degree among parameters, respectively. Finally, it was found that applying lower initial F/M ratio increases the information content of the experiment, on the other hand it also increases the correlation among the estimated parameters.

**Keywords:** Modelling, hydrolysis, identifiability, oxygen uptake rate, optimal experimental design.

## **Giriş**

Hidroliz yavaş ayrışabilen organik maddenin ayrışmasını karakterize eden önemli bir prosesdir. Bu proses, aktif çamur modellerinin önemli bir kısmını oluşturmakta ve yavaş ayrışabilen maddelerin heterotrofik bakteriler tarafından tüketilme kinetiğini ifade etmektedir. Hidroliz prosesi, heterotrofik bakterilerin çoğalma kinetiğinden daha yavaş işlemekte ve organik karbonun parçalanmasında genellikle hız kısıtlayıcı faktör olarak bilinmektedir. Birçok atıksu tipinde yavaş ayrışabilir organik madde ( $X_S$ ) yüksek miktarlarda bulunmaktadır (Henze, 1992). Yavaş bir proses olduğundan dolayı, özellikle endüstriyel kaynaklı atıksularda (Orhon vd., 2002; Rozzi vd., 1999) arıtma tesisi çıkış kalitesini etkileyen faktörlerin başında gelmektedir. Öte yandan, biyolojik nütrient gideriminde elektron alıcısı ve vericisi (organik karbon) arasındaki dengeyi ifade ettiğinden önemli bir proses olarak da bilinmektedir (Bannister ve Pretorius, 1998; Moser-Engeler vd., 1998; Hatziconstantinou vd., 1996). Arıtma tesislerinin uygun tasarımı, kontrolü ve iyileştirilebilmesi için atıksulardaki ayrışabilir organik karbon miktarının yanında ayrışma kinetiğinin de hızlı ve doğru olarak saptanması gerekmektedir.

Atıksulardaki ayrışabilen organik karbonun miktarı ve ayrışma kinetiğine ait bilgiler, atıksu ve biyokütleyi belirli oranlarda karıştırılarak yürütülen kesikli deneyler yardımı ile elde edilebilmektedir (Sözen vd., 1998; Spanjers ve Vanrolleghem, 1995; Chudoba vd., 1992; Ekama vd., 1986). Literatürde, birçok kesikli ve yarı kesikli respirometrik deneyler, organik maddenin ayrışma kinetiğinin tanımlanmasında ve bunların farklı kinetik ifadelerle değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Spanjers ve Vanrolleghem, 1995; Chudoba vd., 1992; Sperandio ve Paul, 2000; Kappeler ve Gujer, 1992; Dold vd., 1986; Ekama ve Marais, 1979). Ancak, ayrışma non-lineer yapıya sahip kinetiğinin respirometrik yöntemlerle değerlendirilmesi beraberinde de çeşitli zorlukları getirmektedir. Atıksuyun içerdiği ayrışabilen maddenin ve aktif biyokütlenin karakterizasyonunda karşılaşılan zorluklar model çözümündeki problemlere ve mikrobiyolojik özelliklere bağlıdır.

Buna göre modelleme açısından, hidroliz kinetiğinin tanımlanması modelin yapısına, karmaşıklık derecesine, deneysel koşullara ve verilerin miktarı/özelliğine bağlıdır.

Bir matematik modelin fazla parametreye sahip olması, bu modelin tanımlanmasını zorlaştırmakta ve parametreler arasında yüksek derecede korelasyonlara neden olarak çözümde belirsizliği arttırmaktadır. Bu problem, modelin bazı parametrelerini sabit tutmakla çözülebilmektedir. Bazı parametrelerin nümerik değerleri literatürde daha önceden yapılmış biyokinetik deneylerden elde edilebilir. Çözüm için ikinci yaklaşım ise ana modeli alt modellere bölmekle elde edilebilir. Alt modellerin kesikli yürütülen deneyler ile birlikte kullanılması ilgili parametrelerin saptanmasında verimli bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Fakat, kesikli yürütülen deneyler model parametrelerinin tahmini için gerekli ve yeterli olan bilgiyi içermelidir (Brouwer vd., 1998).

Bunun için deneyin bilgi içeriği ve parametre tahminindeki kesinlik ve hassasiyet Optimal Deney Tasarımı metodolojisi ile değerlendirilebilir (Dochain ve Vanrolleghem, 2001; Vanrolleghem vd., 1995). Kesikli respirometrik deneylerde başlangıçtaki substrat biyokütle oranı ( $S_0/X_0$ ) mikrobiyolojik özelliklere bağlı olarak tahmin edilen parametrelerin kesinliğine etki etmektedir. Bu oranın ( $S_0/X_0$ ) çok büyük olması, doğadaki ya da arıtma tesisindeki mevcut sistemin özelliklerini yansıtmayabilir ve dolayısıyla mikrobiyolojik açıdan biyokütlenin özelliğinin değişmesine sebep olabilir (Chudoba vd., 1992). Mikrobiyolojik açıdan, ardarda substrat eklemeleri de biyokütlenin farklı tepkiler vermesine neden olmaktadır (Vanrolleghem vd., 1998).

Bu sebeple, kinetik deneylerin şekli, aktif çamur kültürünün özelliğinin değişmesi ve hatalı atıksu/biyokütle karakterizasyonu açısından çok büyük önem taşımaktadır (Chudoba vd., 1992; Grady vd., 1996; Novak vd., 1994). Çünkü, biyokütle kültürünü oluşturan farklı özellikteki bakteriler ayrışabilen maddeye karşı farklı tepkiler göstermektedir. Bakteriler arasındaki rekabet, biyokütle kompozisyonundaki değişime neden olmaktadır. Bu nedenle biyokütlenin

geçmiş ve hangi tip sistemden örneklendiği önem taşımaktadır. Literatürde substratlar ayrışma kinetiğine ve hızına göre sınıflandırılmaktadır. Aktif çamur sistemlerinde, yavaş ayrışabilen organik maddelerin parçalanması da hidroliz mekanizması ile açıklanmaktadır. Aktif çamur modellerinde hidroliz kinetiği denklem (1) de verildiği şekilde yüzey doygunluk fonksiyonu ile ifade edilmektedir:

$$\frac{dX_S}{dt} = k_h \frac{X_S / X_H}{K_X + X_S / X_H} X_H \quad (1)$$

Bu denklemde,  $k_h$  maksimum hidroliz hızını,  $K_X$  hidroliz yarı doygunluk sabitini,  $X_S$  yavaş ayrışan organik maddeyi ve  $X_H$  heterotrofik aktif biyokütleyi göstermektedir. Bu ifade, toplam hidroliz hızı, maksimum hidroliz hızını  $k_h$  ve hidroliz yarı doygunluk sabiti  $K_X$  tarafından kontrol edilmektedir. Özellikle endüstriyel atıksular için bu katsayıların değerleri büyük değişkenlik göstermektedir (Orhon vd., 2001; Germirli Babuna vd., 1998). Bu parametrelerin deneysel olarak belirlenmesi genelde respirogramların üzerine matematik model uydurulması ile sağlanmaktadır. Bununla ilgili olarak literatürde farklı atıksulara ait birçok veri bulunmaktadır. Mevcut metodlar ve çeşitli uygulamalar model bazlı incelendiğinde deneysel verilere ve yöntemle bağlı olarak sistem çözümünün tek bir  $k_h$ - $K_X$  çiftine bağlı olmadığı, non-lineer özelliğine de bağlı olarak çözümün birden çok olduğu görülmektedir.

Bu çalışmanın amacı, kesikli elde edilen respirometrik verilerin model yardımı ile çözülerek ilgili model katsayılarının bulunması için yöntemin geliştirilmesidir. İkinci aşamada ise bu yöntem, içinde yüksek miktarda yavaş ayrışan organik madde içeren tekstil atıksularına uygulanmasıdır. Son olarak da deneyin başlangıç koşullarının (substrat-biyokütle oranı) model parametrelerinin tahminindeki güvenilirliği ve deneyin bilgi içeriği açısından irdelenmesi amaçlanmaktadır.

## Materyal ve metod

### Model ve atıksu tipi seçimi

Çok bileşenli aktif çamur modelleri (Henze vd., 1995 ve 1987; Gujer vd., 1999; Novak vd.,

1995; Orhon ve Artan, 1994) substratın ayrışma kinetiğini ve karmaşık biyolojik reaksiyonların yorumlanmasını ve deneysel verilerin değerlendirilmesini kolaylaştırdığı için gün geçtikçe yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada yaygın olarak rastlanan yüzey-saturasyon tipi hidroliz kinetiği seçilen örnek tekstil endüstrisi atıksuyu üzerinde yürütülmüş respirometrik veriler kullanılarak çözülmüştür. Tekstil atıksuyu içinde yüksek miktarda yavaş ayrışan organik madde olduğu için örnek atıksu olarak seçilmiştir (Rozzi vd., 1999; Germirli Babuna vd., 1998). Bu özellik yavaş ayrışan organik maddenin kinetiğini belirlemek için avantaj sağlamaktadır. Seçilen matematik model Tablo 1'de verilmektedir. Modeldeki hal değişkenlerine ve parametrelere ait vektörler sırasıyla:  $\tilde{S} = [S_0, S_S, X_S, X_H]$  ve  $\tilde{p} = [k_h, K_X, \hat{\mu}_H, K_S, Y_H, f_E]$  dir.

Modelde heterotrofik dönüşüm oranının ( $Y_H$ ) ve biyokütlenin inert fraksiyonunun ( $f_E$ ) bilindiği kabul edilmektedir. Biyokütlenin içsel solunum hızı,  $b_H$  uzun süreli oksijen tüketim hızı ölçümleri ile Ekama vd. (1986)'nin önerdiği yöntemle göre belirlenmiştir.

### Teorik sistem tanımlama

Seçilen bir modele ait parametrelerin tanımlanabilmesi parametrelerin güvenilirliği açısından önem taşımaktadır. Non-lineer modellere ait parametrelerin belirlenmesi için literatürde çeşitli metodlar mevcuttur (Walter ve Pronzato, 1985; Godfrey ve Distefano, 1985; Walter, 1982; Pohjanpalo, 1978).

Bu çalışma kapsamında, uygulama kolaylığı ve basitliği açısından Taylor Serileri kullanılmıştır (Pohjanpalo, 1978). Bu metod bazı araştırmacılar tarafından aktif çamur modellerinde kullanılmıştır (Gernaey vd., 2002; Petersen vd., 2001; Jeppsson, 1996; Dochain vd. 1995). Seçilen hidroliz modelinin çözümünde Taylor Serisi açılımları Maple V (Waterloo) yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Hidroliz modeli iki farklı yaklaşım dikkate alınarak incelenmiştir.

Bunlardan birincisi, aktif heterotrofik biyokütlenin deney süresince büyümesinin ihmal edildiği durumdur. Buna göre oksijen tüketim hızı ölçümüne (OTH) dayalı olarak modelin seri açıl-

lımı yardımıyla tanımlanabilir 6 parametre grubu Tablo 2’de verilmektedir. İçsel solunum hızı prosesi modelin Taylor Serisi açılımında ihmal edilmektedir. İkinci yaklaşımda ise aktif heterotrofik biyokütlenin büyümesi Denklem 2’de verildiği şekilde çözüme dahil edilmiştir. Buna göre sistemin çözümü sonucunda elde edilen parametre grupları Tablo 2’de 2. ve 4. kolonlarla verilmektedir. Heterotrofik biyokütle büyümesinin ihmal edilmeme durumunda ise maksimum hidroliz hızı  $k_h$ , ayrı bir parametre olarak tanımlanabilmektedir. Maple V tarafından sistem çözümünün yapılabilmesi ancak heterotrofik büyüme için *denge durumu yaklaşımının* (Dochain ve Vanrolleghem, 2001) kabulü ile sağlanabilmektedir.

Bu yaklaşıma göre hızlı ayrıışan organik madde,  $S_s$  konsantrasyonundaki değişimin deney süresince sabit olduğudur (Denklem 3). Gerçekten de, heterotrofik büyüme prosesi hidroliz kinetiği ile kısıtlı hale gelmekte ve hız belirleyici proses hidroliz mekanizması olmaktadır. *Denge durumu yaklaşımı* yapılmadan sistem komplike hale gelmekte ve Maple V tarafından aynı anda hem büyüme hem de hidroliz prosesleri için tanımlanabilir parametreler aynı anda bulunamamaktadır.

$$\frac{dX_H}{dt} = \hat{\mu}_H \frac{S_s}{K_s + S_s} X_H \quad (2)$$

$$\frac{dS_s}{dt} = 0 \quad 0 < t < t_{end} \quad (3)$$

Taylor serisi açılımları ile aktif biyokütle büyümesinin ihmal edildiği ve edilmediği duruma

ait 2 tip tanımlanabilir parametre grupları bulunabilmektedir (Tablo 2). Bunun anlamı parametre gruplarının özgün değeri sabit kalmak şartıyla bu grupların içerdiği parametre değerleri değişkenlik gösterebilir. Sonuç olarak, heterotrofik dönüşüm oranının bilinmesi ile başlangıçtaki hidroliz olabilen organik madde konsantrasyonu,  $X_{S0}$ , maksimum hidroliz hızı,  $k_h$ , hidroliz yarı doygunluk sabiti,  $K_X$  ve başlangıçtaki aktif heterotrofik biyokütle konsantrasyonu,  $X_{H0}$  bulunabilmektedir.

### Pratik sistem tanımlama

Teorik sistem tanımlamada oksijen tüketim hızı ölçümlerinde deneysel hatanın hiç olmadığı varsayılmaktadır. Gerçekte veri toplama sırasında cihazın hassasiyetinden ve çevresel etkenlerden dolayı ölçümlerde deneysel hatalar meydana gelmektedir (Vanrolleghem vd., 2004). Üstelik, yeterli verinin toplanmaması ve yüksek derecede hata içeren laboratuvar verileri ile yapılan sistem çözümlerinde büyük parametre korelasyonlarına rastlanmaktadır. Örneğin, Monod tipi büyüme modellerinde yeterli veri toplanmadığı takdirde, maksimum heterotrofik çoğalma hızı,  $\hat{\mu}_H$  ve yarı doygunluk sabiti,  $K_s$  parametreleri arasında yüksek korelasyon olduğu bildirilmektedir (Holmberg, 1982).

Korelasyon problemini çözmek ve deneyin bilgi içeriğini arttırmak için değişik deneysel yaklaşımlar planlanmaktadır (kesikli, birden fazla substrat eklemeli deneyler vb.). Bu tür deneyler daha güvenilir ve kesin parametre tahminine imkan tanımaktadır (Vanrolleghem vd., 1995; Gernaey vd., 2002, Holmberg, 1982; Baetens, 2001; Petersen,

Tablo 1. Aktif çamur modelinin matris gösterimi

Parametreler Prosesler	$S_s$	$X_s$	$X_H$	$S_{O_2}$	Reaksiyon hızı
1. Heterotrofik Büyüme	-1/ $Y_H$		1	-(1- $Y_H$ )/ $Y_H$	$\hat{\mu}_H \frac{S_s}{K_s + S_s} X_H$
2. Hidroliz	+1	-1			$k_h \frac{X_s / X_H}{K_X + X_s / X_H} X_H$
3. İçsel solunum			-1	(1- $f_E$ )	$b_H X_H$
	KOİ	KOİ	Hücre KOİ	$O_2$	

Model sabitleri:  $Y_H=0.67$  [hücre KOİ. KOİ<sup>-1</sup>] (Henze vd., 1987);  $b_H=0.19$  day<sup>-1</sup>

Tablo 2. Hidroliz modeli için tanımlanabilir parametre grupları

Heterotrofik Büyüme Kinetiği (Dochain vd., 1995)		Hidroliz Kinetiği (Bu çalışma)	
Büyüme ihmal	Büyüme var	Büyüme ihmal	Büyüme var
[1]	[2]	[3]	[4]
$(1-Y_H) \frac{\hat{\mu}_H X_{H0}}{Y_H}$	$(1-Y_H) \frac{X_{H0}}{Y_H}$	$(1-Y_H) k_h X_{H0}$	$(1-Y_H) X_{H0}$
$(1-Y_H) S_{S0}$	$(1-Y_H) S_{S0}$	$(1-Y_H) K_x X_{H0}$	$(1-Y_H) K_x X_{H0}$
$(1-Y_H) K_S$	$(1-Y_H) K_S$	$(1-Y_H) X_{S0}$	$(1-Y_H) X_{S0}$
-	$\hat{\mu}_H$	-	$k_h$

Tablo 3. Deney #1 ve Deney #2 için başlangıç deney koşulları

Initials	Birim	Deney #1	Deney #2
$S_0/X_0$ oranı	$gKOİ \cdot gUAKM^{-1}$	0.16	0.09
Toplam Biyokütle, $X_{MLVSS}$	$mgUAKM \cdot dm^{-3}$	1530	1400
Toplam Hacim, $V_T$	$dm^3$	2.700	2.230
Atıksu Hacmi, $V_{ww}$	$dm^3$	0.500	0.230

2000; Versyck ve Van Impe, 2000; Vialas vd., 1986). Öte yandan, parametre tahmininde kullanılan matematiksel yöntemlerde lokal minimumda takılma ya da çözüme yaklaşmama problemleri ile de karşılaşmaktadır.

Fisher Informasyon Matrisi (Fisher Information Matrix, FIM) Optimal Deney Tasarımı (ODT) nın temelini oluşturmaktadır (Vanrolleghem vd., 1995). Genellikle FIM, modele ait parametrik duyarlılık fonksiyonları ile ölçümlerde yapılan hataları matris yapısı ile özetlemektedir. Bu şekilde, parametrelere ait güvenilirlik bölgelerinin şekli, büyüklüğü sayısal olarak ifade edilmektedir (Munack, 1989; Goodwin, 1987). FIM'in matematiksel ifadesi aşağıda verildiği şekildedir:

$$FIM = \sum_{i=1}^N Y(t_i, p)^T Q_i Y(t_i, p) \quad (4)$$

Bu denklemde  $Y(t_i, p)$  duyarlılık fonksiyonu,  $Q_i$  ölçümlerin hata kovaryans matrisinin tersi ve  $N$  de ölçüm sayısını ifade etmektedir. Deneysel koşulların (ör: başlangıçtaki substrat) FIM kapsa- mında yorumlanmasında kullanılan çeşitli skaler

büyüklikler mevcuttur. Bunlardan en çok kullanılanı ve ilki D-Kriteri'dir ve FIM'in determinantının güvenilirlik bölgesinin hacmi ile (confidence region) ile ters orantılı olduğunu özetler: "Determinantın sayısal değeri ne kadar büyük ise güvenilirlik bölgesinin alanı da o kadar küçük olur" (Dochain and Vanrolleghem, 2001). FIM'in determinantının sıfır olması bu deneyin bilgi içermediğini göstermektedir. Bu skaler büyüklüklerin ikincisi ise Modifiye E-Kriteri'dir. Bu kriter matrisin en büyük özdeğeri ile en küçük özdeğerinin oranını ifade eder ve güvenilirlik bölgesinin şekli hakkında bilgi verir. Bu değer çok büyük olması güvenilirlik bölgesinin dar, uzun ve vadiye benzer - iki parametre arasında yüksek korelasyon olduğu durum- bir yapıda olduğunu gösterir. Bu bölgenin şekli uzadıkça Mod-E değeri sonsuza gitmektedir. Modelleme çalışmasında parametre tahmini ve duyarlılık analizleri Hemmis firması Worldwide Engine for Simulation, Training and Control- WEST (Vanhooren, 2003) paket programı yardımı ile yapılmıştır.

### Deneysel düzenek

Bu çalışmada atıksu toplam KOİ'si 1200 mg/l olan bir tekstil endüstrisi atıksuyu seçilmiştir.

Biyokütle, kesikli respirometrik ölçümler yapılmadan önce atıksuya aklime edilmiştir. Respirometrik çalışmalarda başlangıç substrat/biyokütle ( $S_0/X_0$ ) oranında iki farklı deneysel koşul (Tablo 3) belirlenmiştir (Ekama vd., 1986). Respirometrik ölçümler Spanjers (1993)'te verildiği şekilde planlanmıştır. Biyokütle'nin oksijen tüketim hızı (OTH) sabitlendiğinde üzerine atıksu numunesi eklenmiştir. Deneye başlamadan önce nitrifikasyon inhibitörü (Formula 2533<sup>TM</sup>, Hach Company) eklenmiştir. Oksijen Tüketim Hızı (OTH) verileri Manotherm RA-1000 tipi sürekli respirometre aracılığı ile dakikada bir numune frekansı ile kaydedilmiştir (Spanjers, 1993). KOİ ve UAKM ölçümleri Standart Metotlara (APHA, 1998) göre yürütülmüştür. Deneysel düzenekle ilgili bilgiler Tablo 3'te verilmektedir.

## Deneysel sonuçlar

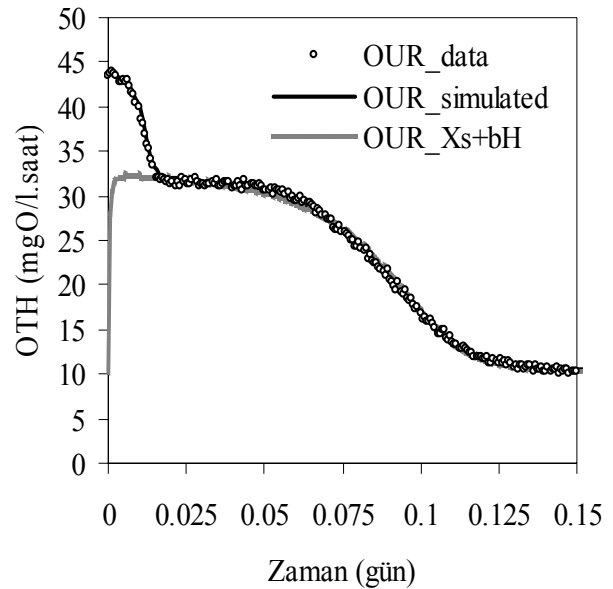
### Parametre tahmini ve duyarlılık analizi

Oksijen Tüketim Hızı (OTH) profillerini kullanarak *hal değişkenlerinden* (state variables): başlangıçtaki hızlı ayrışabilir organik madde,  $S_{S0}$ , yavaş ayrışabilir organik madde,  $X_{S0}$ , başlangıçtaki aktif heterotrofik biyokütle,  $X_{H0}$  ve *kinetik parametrelerden*: maksimum hidroliz hızı,  $k_h$ , hidroliz yarı doygunluk sabiti,  $K_X$ , maksimum heterotrofik büyüme hızı,  $\hat{\mu}_H$  ve büyüme için yarı doygunluk sabiti,  $K_S$  tahmin edilmiştir.

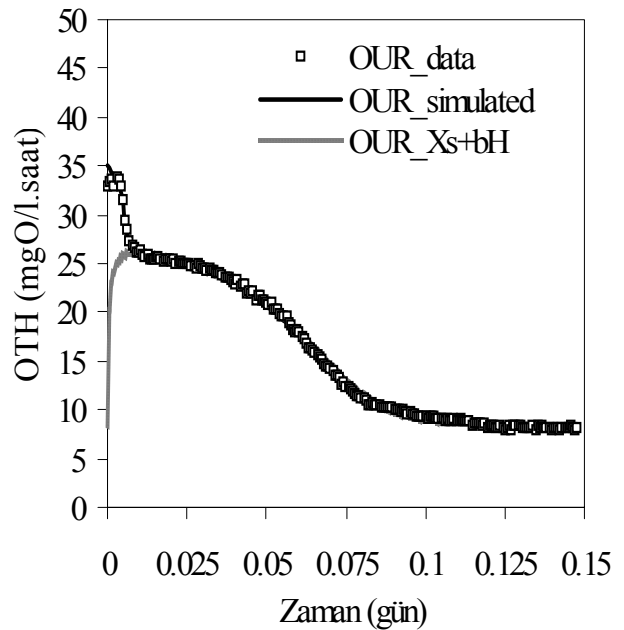
Model verifikasyonunda iki aşamalı olarak model çözümü gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, respirometrik deneyler (#1 ve #2) tek tek ele alınarak parametre tahmini yapılmıştır. İkinci aşamada ise parametre tahmini iki deney verilerini aynı anda kullanarak çoklu deneylerle eğri uydurma (multi-experimental fit) yöntemi denenmiştir (Dochain ve Vanrolleghem, 2001).

Yukarıda belirtildiği şekilde iki aşamalı olarak tahmin edilen parametre değerleri birbiriyle uyum göstermekte olup sonuçlar tekrar edilebilir nitelikli bulunmuştur (Tablo 4). Deney #1 ve Deney #2'ye ait simülasyon sonuçları ve deneysel veriler Şekil 1'de verilmektedir. Deneysel OTH verileri ile simülasyonlar iki deney için de birbiri ile uyum içindedir. Şekil 1'de gösterildiği

gibi hızlı ayrışabilir KOİ nin Deney #1 ve #2 için sırası ile 0.02 gün ve 0.01 gün ardından tükenmesinden sonra, reaksiyon (OTH) hidroliz prosesi tarafından kontrol edilmektedir. Açıkça görüldüğü gibi, yüksek başlangıç  $S_0/X_0$  oranında (0.16) yürütülen deneyde OTH diğer deneye göre daha geç içsel solunum seviyesine ulaşmıştır (10 mg/l.saate).



(a) Deney#1



(b) Deney#2

Şekil 1. Deneysel ve Simülasyon OTH (OUR) profilleri

Tablo 4. Tahmin edilen model parametreleri, nümerik değerleri ve standart sapmaları

Parametre	Deney #1		Deney #2	
	Değer	STD*	Değer	STD*
$\hat{\mu}_H$ (gün <sup>-1</sup> )	1.088	0.015	1.081	0.027
$K_S$ (mgKOİ/L)	0.46	0.08	0.65	0.11
$k_h$ (gün <sup>-1</sup> )	1.140	0.005	1.146	0.009
$K_x$ (KOİ/hücreKOİ)	0.0102	0.0003	0.0107	0.0004
$S_{sini}$ (mgKOİ/L)	9.84	0.13	5.00	0.09
$X_{sini}$ (mgKOİ/L)	137.01	0.31	77.20	0.26
$X_{Ha}$ (mghücreKOİ/L)	1585	3.7	1367	4.6
$S_{Sww}$ (mgKOİ/L)**	53		49	
$X_{Sww}$ (mgKOİ/L)**	740		748	
$C_{Sww}$ (mgKOİ/L)**	793		797	
$X_T$ (UAKM)-Deneysel	1530		1400	
$X_{Ha}/X_T$	0.72		0.69	

\* Mutlak Standart Sapma \*\*Ham atıksudaki konsantrasyon

Seçilen modele göre içerisinde daha fazla  $X_{S0}$  olan deney (Deney#1) daha geç sonuçlanmıştır. Dolayısı ile pratik olarak OTH'nın ikinci platosu hidroliz kinetiği hakkında bilgi içermektedir. İkinci OTH platosunun maksimum değerinde olması bir doygunluk değerini ifade etmekte olup yüzey-doygunluk fonksiyonu tarafından karakterize edilebilmektedir. Tahmin edilen model parametreleri ve hal değişkenleri ve bunlara ait standart sapmalar Tablo 4 ve Tablo 5'te verilmektedir. Sonuç olarak,  $K_S$  parametresinde oluşan hatanın (büyük standart sapma) diğerlerine göre daha fazla olduğu görülmektedir (Vanrolleghem vd., 1995; Holmberg, 1982; Munack, 1989). Parametrelerin hangilerinin yüksek hata katkıları olduğu parametre kovaryans matrisinin özdeğerlerinin ayrıştırılması (Brouwer vd., 1998) yardımıyla sırası ile  $K_S$ ,  $K_X$  ve  $\hat{\mu}_H$  olarak bulunmuştur (sonuçlar verilmemiştir).

İlk deneye ait parametrik duyarlılık analizleri mutlak-rölatif (AR) duyarlılık fonksiyonu ile simüle edilmiştir. Bu fonksiyon herhangi bir parametrede yapılan %100'lük değişimin OTH üzerindeki etkisi olarak yorumlanabilir. Deney #1'e ait duyarlılık simülasyonları sırası ile Şekil 2a ve 2b'de verilmektedir. Duyarlılık analizinden anlaşılacağı gibi Şekil 2a'da ilk platodan sonra,  $\hat{\mu}_H$ ,  $K_S$  ve  $S_{S0}$ 'ın OTH profili üzerindeki etkileri ihmal edilebilir olduğu görülmüştür

(Şekil 1a). Heterotrofik büyüme ile ilgili parametrelerin duyarlılıkları ilk platonun son bulunduğu nokta ile deney başlangıcı arasında cereyan etmektedir. Şekil 2a'da duyarlılık analizinden  $\hat{\mu}_H$  ve  $K_S$  için elde edilen grafiklerin aynı özellikte fakat farklı doğrultularda olması, bu parametreler arasında negatif korelasyonun olduğunu göstergesidir. Duyarlılığın maksimum değerinin  $\hat{\mu}_H$  ile karşılaştırıldığında  $K_S$  parametresi için daha yüksek olması belirsizliğin yine  $K_S$  için daha fazla olduğunun göstergesidir. Bu sonucu parametre tahmininden elde edilen sonuçlar da desteklemektedir. Yukarıda açıklandığı gibi,  $K_S$  parametresinin rölatif standart sapması %16 mertebesinde olup diğer parametrelerin standart sapmasının 10 katı kadardır.

Ancak, hidroliz prosesi için durum biraz daha farklıdır. Hidroliz proses kinetiğini karakterize eden  $k_h$ ,  $K_X$  ve  $X_{S0}$  parametreleri deneyin başlangıcından sonuna kadar OTH profilini etkilemektedir.  $S_{S0}$  parametresinin duyarlılığı yapılan kabulde olduğu gibi (*denge durumu kabulü*-denklemler 3) ilk plato süresince görülmektedir. İlk platodan sonra duyarlılık profili sıfır değerine ulaşmaktadır ve hidroliz kademesini karakterize eden ikinci plato süresince de duyarlılığı değişmemektedir. Başlangıçtaki yavaş ayrışabilir organik maddenin,  $X_{S0}$  duyarlılık simülasyon OTH profilinde kademe olan içsel solunum seviyesine kadar devam etmektedir.  $X_{S0}$ 'a ait en

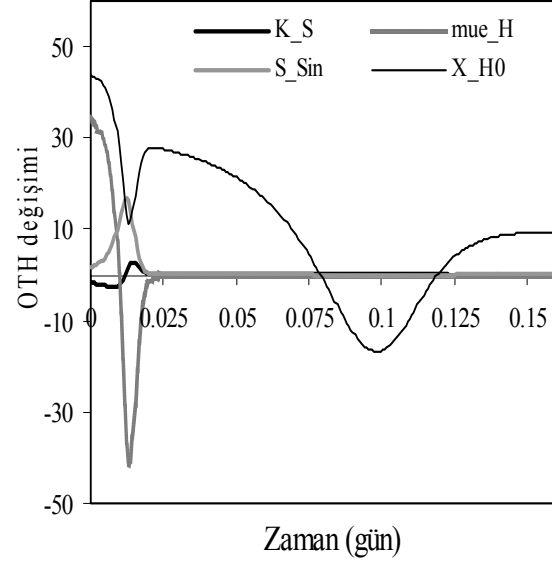


yüksek duyarlılık değeri ikinci plato ile son plato arasındaki geçiştir. Dolayısı ile bu bölgedeki OTH ölçümleri yavaş ayrışan maddenin miktarının belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır.

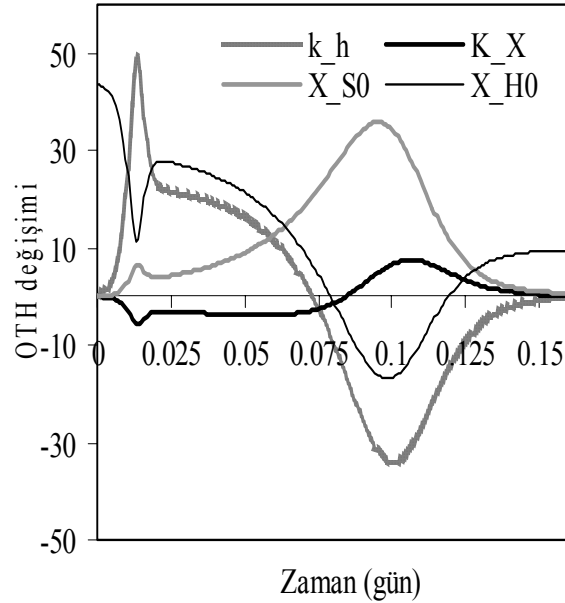
Modelin  $k_h$  parametresine ait duyarlılık birinci ve ikinci plato arasındaki geçişte maksimum değerine ulaşmaktadır. Hidroliz kinetiğinin  $K_X$  ve  $k_h$  parametrelerine ait duyarlılık profilleri karşılaştırıldığında, bu profillerin de şekil olarak birbirine benzediği ancak zaman eksenine göre ters yönde olduğu görülmektedir. Bu parametreler arasında negatif korelasyon olduğu sonucuna varılabilir. Gerçekten de bir parametredeki artışın OTH üzerindeki etkisi diğer parametredeki artış ile kompanse edilebilmektedir. Deneysel veriler ile simulasyon sonucu arasındaki en küçük kareler farkının (Sum of Squared Errors, SSE)  $k_h$  and  $K_X$  parametrelerine karşı kontür-grafigi çizildiğinde güvenilirlik bölgesinin bir vadeden oluştuğu görülmektedir. Bu grafikler oluşturulurken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Bu vadinin şekli de iki parametre arasındaki korelasyonu ortaya koymaktadır. Deney# 1 ve #2'ye ait SSE grafikleri Şekil 3'de sırası ile çizilmiştir. En büyük duyarlılık bölgesi  $X_{S0}$  için OTH profilinin ikinci ve üçüncü platoları arasındaki geçişte görülmektedir (Şekil 1a).

Ancak, burada dikkat edilmesi gereken konu bu geçiş bölgesinin şeklinden kaynaklanan  $X_{S0}$ 'ın tahmininde karşılaşılan çeşitli zorluklardır. Hidroliz kademesi ile içsel solunum fazlarının OTH seviyeleri arasındaki geçiş çok belirgin değilse yavaş ayrışan madde fraksiyonun belirlenmesi de güç olacaktır. Bu durum respirometrik ölçümlerle düşük başlangıç  $S_0/X_0$  oranlarında yürütülen atıksu ve kinetik karakterizasyon çalışmalarında sıklıkla karşılaşılan bir problemdir (Orhon vd., 2002; Sperandio ve Paul, 1998; Brouwer vd. 1998). Bu sebeplerden dolayı  $X_{S0}$  fraksiyonu ve kinetik katsayılar üzerindeki belirsizliği azaltmak için deneyin uygun başlangıç koşulları Optimal Deney Tasarımı yaklaşımı ile (Vanrolleghem vd., 1995) belirlenmelidir. Modelden beklendiği gibi, hidroliz prosesi ile ilgili tüm parametrelerin içsel solunum fazında ve deneyin ( $t=0$ ) başlangıç anında OTH üzerinde hiç bir etkisi bulunmamaktadır. İkili koordinat sisteminde  $k_h$ ,  $K_X$  parametrelerinin başlangıçtaki

heterotrofik aktif biyokütleyle,  $X_{H0}$  karşı oluşturulan SSE-kontür grafiği Şekil 4a ve 4b'de sırası ile verilmektedir. Bu şekiller bir parametrenin değerine göre belirsizliğinin nasıl değiştiğini göstermektedir. Örneğin, Şekil 4'ten  $X_{H0}$ 'ün tahmini  $K_X$  ve  $k_h$  parametrelerine göre daha kesindir.

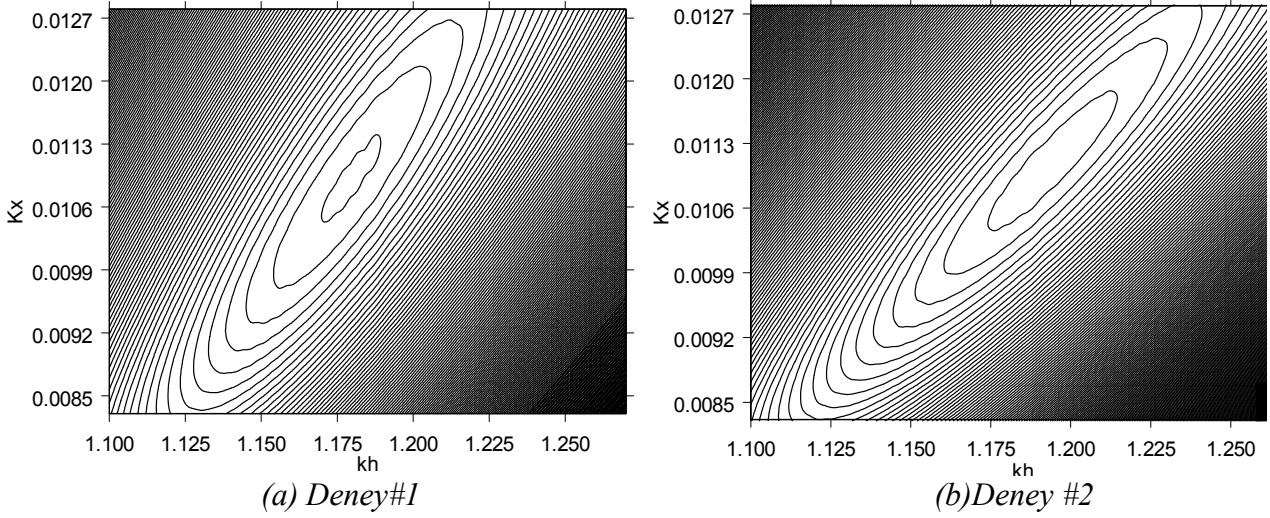


(a) Heterotrofik büyüme profili

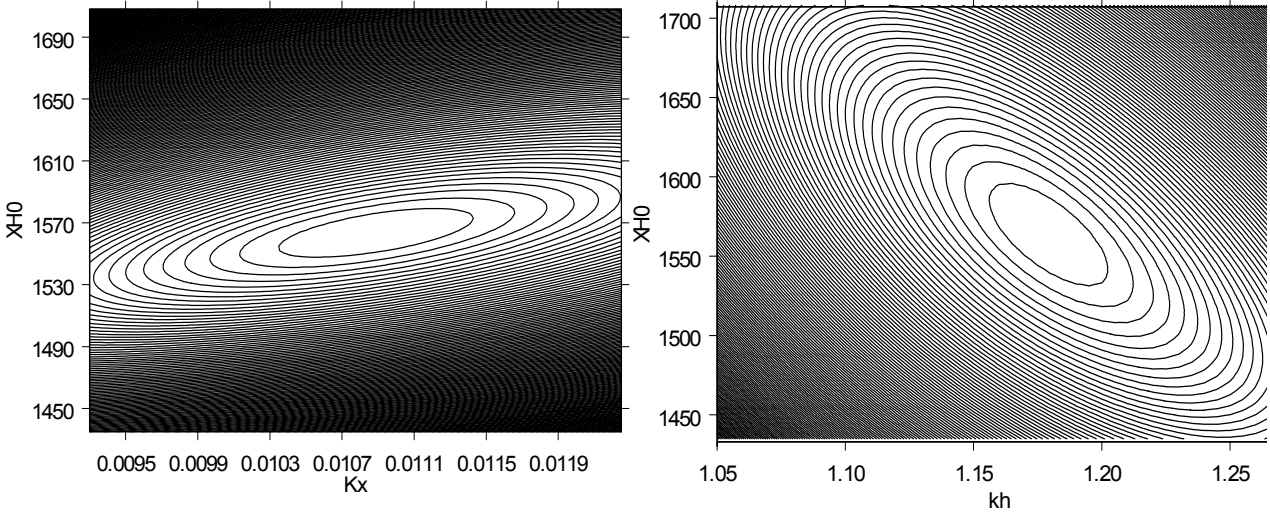


(b) Hidroliz prosesi

Şekil 2. Mutlak-Rölatif (AR) duyarlılık simulasyonu profilleri



Şekil 3.  $k_h$  ve  $K_X$  parametresinin en küçük kareler farkı (SSE) kontür-grafığı



Şekil 4.  $k_h-X_{H0}$  ve  $K_X-X_{H0}$  parametre çiftleri için en küçük kareler farkı (SSE) kontür-grafığı (Deney #1)

Parametrelerin optimum sistem çözümü en iç elipsin tam ortasında yer almaktadır. Modelleme açısından parametrelerin değerleri dar bir aralıkta değişmektedir. Fakat, güvenilirlik bölgesi daha önce bahsedildiği gibi vadi şeklindedir. Oysaki parametre tahmininde istenilen durum bu alanın daire şeklinde olmasıdır. Burada dikkat edilmesi gereken başka bir konu da tahmin edilen parametrelerin çok sayıda olması ve durumun çok boyutlu vektör uzayında cereyan ettiğinin bilinmesidir (uzay boyut sayısı = tahmin edilen parametre sayısı).

#### Optimal Deney Tasarımı (ODT) kavramı

Bu bölümde, iki kesikli (Deney #1 ve #2), respirometrik deney ODT kavramı çerçevesinde

FIM'in skaler fonksiyonları yardımıyla değerlendirilmiştir. Bu deneyler için sadece başlangıç aktif biyokütle konsantrasyonu,  $X_{H0}$  serbestlik derecesi olarak seçilmiştir. Ancak, model kalibrasyonu yapılmadan bu değer belirlenmemektedir. Ayrıca deney süresi 0.15 gün olarak sabitlenmiştir.

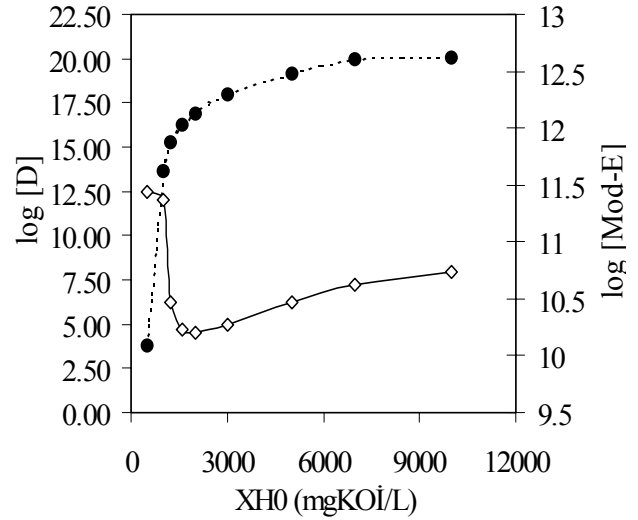
Bunun için eklenen UAKM ile kalibrasyon ile bulunan aktif biyokütle arasında bir oranlama yapılabilir. Buna bağlı olarak, farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki aktif heterotrofik biyokütlenin deneyin bilgi içeriğine etkisi D ve Modifiye-E Kriterleri ile hesaplanıp rölatif olarak karşılaştırılabilir (Şekil 5). D-Kriteri'ne göre (multi-dimensional confidence ellipsoid) çok

boyutlu güvenilirlik elipsoidinin hacmi aktif biyokütle konsantrasyonun,  $X_{H0}$  artırılması ile azalmaktadır (Şekil 5a ve 5b). Ancak, Mod-E kriteri dikkate alındığında güvenilirlik elipsoidinin şekli artan  $X_{H0}$  ile uzamaktadır. Başka bir deyişle, başlangıç  $S_0/X_0$  oranındaki azalma parametre tahminini daha kesinleştirmekte fakat parametreler arasındaki korelasyonu arttırmaktadır. Şekil 5'e göre Deney #1 ve #2'nin bilgi içerikleri karşılaştırıldığında ilk deney ikincisine göre daha fazla bilgi içermektedir (D-Kriteri). Eksende gösterim kolaylığı açısından skaler büyüklüklerin logaritmaları alınmıştır.

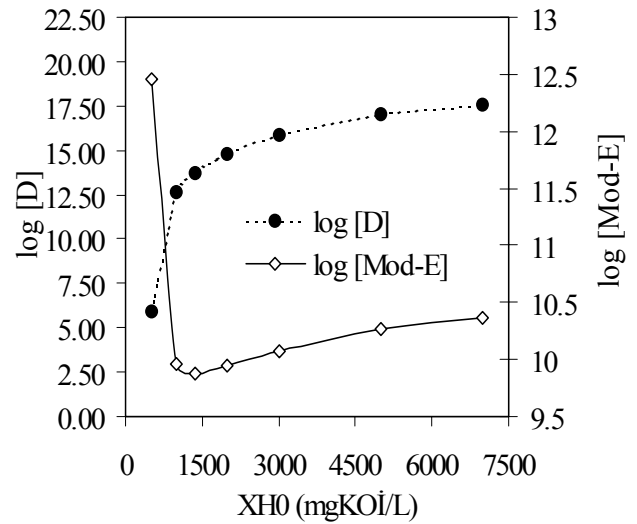
Parametre tahmini sırasında dikkat edilmesi gereken başka bir konu da heterotrofik büyümeyi ifade eden ilk plato süresince elde edilen dataların yeterli olmayışıdır. Bu durumda düşük  $S_0/X_0$  oranında başlatılan deneylerden elde edilen OTH profili  $\hat{\mu}_H$ ,  $K_S$  ve  $X_{H0}$  parametrelerinin tahmini için gerekli olan bilgiyi içermemektedir (Brouwer vd., 1998, Vanrolleghem ve Verstraete, 1993). Bu durumda, düşük ve yüksek  $S_0/X_0$  oranlarında çoklu deneye dayalı parametre tahmini yöntemi önerilmektedir. Çünkü, bir parametreden yapılacak hata diğer parametrelerin de hatalı tahminine yol açacaktır (Tablo 2). İnsel vd. 2002, yalnız  $k_h$  and  $K_X$  parametreleri dikkate alındığında azalan  $S_0/X_0$  oranlarında güvenilirlik bölgesi hacminin büyüdüğünü göstermiştir.

Önerilen kesikli olarak yürütülen respirometrik yöntemle atıksudaki hızlı ve yavaş ayrışabilir KOİ fraksiyonlarının yanında büyüme ve yüzey doygunluk tipi hidroliz modeline ait kinetik katsayıları belirlenebilmektedir. Parametrelerin daha hassas tahmini atıksuyu ve biyokütlelerin özelliğine bağlı olarak Optimal Deney Tasarımı (ODT) metodolojisi yardımı ile geliştirilebilir.

Deneyin optimum başlangıç koşulları tahmin edilen model parametrelerin değerlerine bağlı olduğundan bu işlem her deney yapılışında hassasiyetin artırılma gerekliliği durumunda tekrar edilmelidir. Bu çalışma kapsamında yürütülen respirometrik ölçümlerin seçilen modele göre incelenmesi, atıksuya, biyokütle, çevresel koşullara ve verilerin kalitesine göre değişkenlik gösterebilir. Gerekli görüldüğü za-



(a) Deney#1



(b) Deney#2

Şekil 5. Deneylerin bilgi içeriği (FIM'in skaler fonksiyonları)

man model yapısında değişikliklere de gerek duyulabilir. Ancak modelin karmaşıklığı ile model parametrelerinin tanımlanabilir olması (sayısı) arasında bir denge bulunmalıdır.

## Sonuçlar ve tartışma

Önerilen yeni yöntem heterotrofik dönüşüm oranı bilindiğinde atıksudaki hızlı ve yavaş ayrışabilir KOİ'nin miktarları, heterotrofik büyüme ve yüzey doygunluk tipi hidroliz prosesine ait kinetik katsayıların düşük başlangıç substrat/biyokütle oranlarında yürütülen kesikli

respirometrik deneylerle belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Düşük substrat/biyokütle oranlarında (başlangıçta yüksek biyokütle konsantrasyonu) parametre tahmini daha güvenilir olmakta fakat parametreler arası korelasyon derecesi rölatif olarak artmaktadır.

Daha hassas parametre tahmini ve model verifikasyonu çoklu deney parametre optimizasyonu ile de sağlanabilir. Bu yöntem tahmini yapılan parametrelerin daha düşük standart sapmalara sahip olmasını sağlamaktadır. Bu sebepten dolayı seçilen model çerçevesinde, deneyin başlangıç koşulları uygun olarak belirlenmelidir.

DeneySEL olarak, Oksijen Tüketim Hızı (OTH) profilinde iki ayrı plato gözleendiğinde, heterotrofik büyüme ve hidroliz kinetiğini ifade eden parametreler özgül olarak tahmin edilebilir. Fakat, hidroliz parametrelerinin tahmini için ikinci OTH platosunun şekli ve içsel solunum OTH seviyesi ile arasındaki geçiş önem taşımaktadır. Bu çalışmada tekstil atıksuyunda elde edilen respirometrik veriler hidroliz modeli çerçevesinde karakterize edilmiştir.

## Teşekkür

Bu çalışma İ.T.Ü. Araştırma ve Geliştirme Vakfı'nın desteği ile yürütülmüştür.

## Kaynaklar

A.P.H.A., (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association, Washington D.C.

Baetens, D., (2001). Enhanced biological phosphorus removal-modelling and experimental design, *Doktora tezi*, Applied Mathematics Biometrics and Process Control (BIOMATH) Department, Ghent University, Belgium.

Bannister, S. S. ve Pretorius, W. A., (1998). Optimization of primary sludge acidogenic fermentation for biological nutrient removal. *Water SA*, **24**, 1, 35-41.

Brouwer, H., Klapwijk, A. ve Keesman, K. J., (1998). Identification of activated sludge and wastewater characteristics using respirometric batch experiments, *Water Research*, **32**, 4, 1240-1254.

Chudoba, P., Capdeville, B. ve Chudoba, J., (1992). Explanation of biological meaning of the  $S_0/X_0$

ratio in batch cultivation, *Water Science and Technology*, **26**, 3-4, 743-751

Dochain, D. ve Vanrolleghem, P. A., (2001). Dynamical Modelling and Estimation in Wastewater Treatment Processes, *IWA Publishing*, London.

Dochain, D., Vanrolleghem, P. A. ve Van Daele, M., (1995). Structural identifiability of biokinetic models of activated sludge respiration, *Water Research*, **29**, 11, 2571-2579.

Dold, P. L., Ekama, G. A. ve Marais, G. v. R., (1980). A general model for the activated sludge process, *Progress in Water Technology*, **12**, 6, 47-54.

Ekama, G. A., Dold, P. L. ve Marais G. v. R., (1986). Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems, *Water Science and Technology*, **18**, 91-114.

Ekama, G. A. ve Marais, G. v. R., (1979). Dynamic behaviour of the activated sludge process. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **51**, 3, 534-556.

Germirli Babuna, F., Orhon, D., Ubay Çokgor, E., Insel, G. ve Yapraklı, B., (1998). Modelling of activated sludge for textile wastewaters, *Water Science and Technology*, **38**, 4-5, 9-17.

Gernaey, K., Petersen, B., Dochain, D. ve Vanrolleghem, P. A., (2002). Modelling aerobic carbon source degradation processes using titrimetric and combined respirometric-titrimetric data: structural and practical identifiability, *Biotechnology Bioengineering*, **79**, 7, 754-767.

Grady, C. P. L. Jr., Smets, B. F. ve Barbeau, S., (1996). Variability in kinetic parameter estimates: a review of possible causes and a proposed terminology, *Water Reserach*, **30**, 3, 742-748.

Godfrey, K. R. ve DiStefano, J. J., (1985). Identifiability of model parameters. In: Identification and System parameter estimation, 89-144. Pergamon Press, Oxford.

Goodwin, G. C., (1987). Identification: Experiment Design. In: Systems and Control Encyclopedia, Vol. 4, Ed. Singh M., Pergamon Press, Oxford, 2257-2264.

Gujer, W., Henze, M., Mino, T. ve van Loosdrecht, M.C.M., (1999). Activated Sludge Model no 3., *Water Science and Technology*, **39**, 1, 183-193.

Hatziconstantinou, G. J., Yannakopoulos, P. ve Andreakis, A. (1996). Primary sludge hydrolysis for biological nutrient removal, *Water Science and Technology*, **34**, 1-2, 417-423.

Henze M., (1992). Characterization of wastewater for modelling of activated sludge processes, *Water Science and Technology*, **25**, 6, 1-15.

- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C. ve Marais, G. v. R., (1995). Activated Sludge Model No.2. IAWPRC Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Treatment, IAWQ, London.
- 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.
- Holmberg, A., (1982). On the practical identifiability of microbial growth models incorporating Michaelis-Menten type nonlinearities. *Mathematical Biosciences*, **62**, 23-43.
- Insel, G., Karahan Gül, Ö., Orhon, D., Vanrolleghem, P. A. ve Henze, M., (2002). Important limitations in the modeling of activated sludge-biased calibration of the hydrolysis process, *Water Science and Technology*, **45**, 12, 23-36.
- Jeppsson, U., (1996). Modelling aspects of wastewater treatment processes, *Doktora tezi*, Department of Industrial Electrical Engineering and Automation, Lund Institute of Technology, Sweden, pp.428
- Kappeler, J. ve Gujer, W., (1992). Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling. *Water Science and Technology*, **25**, 6, 125-139.
- Moser-Engeler, R., Udert, K. M., Wild, D. ve Siegrist, H., (1998). Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal, *Water Science and Technology*, **38**, 1, 265-273.
- Munack, A., (1989). Optimal feeding strategy for identification of Monod type models by fed-batch experiments. In: Computer applications in fermentation technology: Modelling and Control of biotechnological processes. Eds. Fish, N., Fox, R., Thornhill N., Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, 195-204.
- Novak, L., Larrea, L. ve Wanner, J., (1995). Mathematical model for soluble carbonaceous substrate biosorption, *Water Science and Technology*, **31**, 2, 67-77.
- Novak, L., Larrea, L. ve Wanner, J., (1994). Estimation of maximum specific growth-rate of heterotrophic and autotrophic biomass-a combined technique of mathematical-modeling and batch cultivations, *Water Science and Technology*, **30**, 11, 171-180.
- Orhon D., Okutman D. ve Insel G., (2002). Characterization and biodegradation of settleable organic matter for domestic wastewater, *Water SA*, **28**, 3, 299-305.
- Orhon, D., Babuna, F. G. ve Insel, G., (2001). Characterization and modelling of denim-processing wastewaters for activated sludge, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **76**, 9, 919-931.
- Orhon, D. and Artan, N., (1994). *Modelling of activated sludge systems*. Technomic Press, Lancaster, P.A.
- Petersen, B., Gernaey, K. and Vanrolleghem P. A., (2001) Practical identifiability of model parameters by combined respirometric- titrimetric measurements, *Water Science and Technology*, **43**, 7, 347-355.
- Petersen, B., (2000). Calibration identifiability and optimal experimental design of activated sludge models, *Doktora Tezi*, Applied Mathematics Biometrics and Process Control (BIOMATH) Department, Ghent University, Belgium.
- Pohjanpalo, H., (1978). System identifiability based on the power series expansion of the solution. *Mathematical Biosciences*, **41**, 21-33.
- Rozzi, A., Ficara E., Cellemare C. M. ve Bortone G., (1999). Characterization of textile wastewater and other industrial wastewaters by respirometric and titration biosensors, *Water Science and Technology*, **40**, 1, 161-168.
- Sözen, S., Ubay Çokgör, E., Orhon, D. ve Henze, M., (1998). Respirometric analysis of activated sludge behaviour-II. Heterotrophic growth under aerobic and anoxic conditions, *Water Research*, **32**, 2, 476-488.
- Sperandio, M. ve Paul, E., (2000). Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various S0/X0 ratios, *Water Research*, **34**, 4, 1233-1244.
- Spanjers, H. and Vanrolleghem, P. A., (1995). Respirometry as a tool for rapid characterization wastewater and activated sludge, *Water Science and Technology*, **31**, 2, 105-114.
- Spanjers, H., (1993). Respirometry in activated sludge, Ph.D. thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, the Netherlands.
- Ubay Çokgör, E., Sozen, S., Orhon, D., ve Henze, M., (1998). Respirometric analysis of activated sludge behaviour-I. Assessment of readily biodegradable substrate, *Water Research*, **32**, 2, 461-475.
- Walter, E. ve Pronzato, L., (1995). On the identifiability distinguishability testing for linear and non-linear parametric models. In: Proc. Symposium Applications of modelling and control in agriculture and bioindustries, IMACS, V.A.3-1-V.A.3-8, Brussels, Belgium.

- Walter, E., (1982). Identifiability of state space models, Springer, Berlin.
- Vanhooren, H., Meirlaen, J., Amerlinck, Y., Claeys, F., Vangheluwe, H. ve Vanrolleghem, P. A., (2003). WEST: Modeling biological wastewater treatment, *Journal of Hydroinformatics*, **5**, 27-50.
- Vanrolleghem, P. A., Coen, F., Gernaey, K., Petersen, B., De Clercq, B. ve Ottoy, J. P., (1998). Limitations of short term experiments designed for identification of activated sludge biodegradation models by fast dynamic phenomena. In: *Proceedings 7<sup>th</sup> IFAC Conference on Computer Application in Biotechnology CAB7*. Osaka, Japan, May 31-June 4.
- Vanrolleghem, P. A., Van Daele, M. ve Dochain, D., (1995). Practical identifiability of a biokinetic model of activated sludge respiration. *Water Research*, **29**, 11, 256-2570.
- Vanrolleghem, P. A. ve Verstraete, W., (1993). Simultaneous biokinetic characterization of heterotrophic and nitrifying populations of activated sludge with an on-line respirographic biosensor. *Water Science and Technology*, **28**, 11-12, 377-387.
- Versyck, K. J. E. ve Van Impe, J. F. M., (2000). Review on operation modes in bioreactor experiments aimed at parameter estimation of the Monod growth kinetics. IWA-Watermatex 2000 conference, 7-28-7-35.
- Vialas, C., Cheruy, A. ve Gentil, S., (1986.) An experimental approach to improve the Monod model identification in Modelling and Control of Biotechnological Processes, 155-160, Pergamon, Oxford.