



4181 Anaerobik Arıtma Sistemlerinde Proses Tasarımı

2. Ders

ANAEROBİK PROSESLER

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY

Balıkesir Üniversitesi,

Mühendislik Fakültesi

Çevre Müh. Böl.

Çağış/Balıkesir

agunay@balikesir.edu.tr

ahmetgunay2@gmail.com

+90 505 529 43 17

<http://cevre.balikesir.edu.tr/index.php/doc-dr-ahmet-gunay-ders-notlari/anaerobik-aritma-sistemleri-proses-tasarimi/>



ORP

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY
Balıkesir Üniversitesi
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.



Mikroorganizmaların elektron alıcılarına karşı afinitesi aşağıdaki sıraya göredir (Kiene 1991):

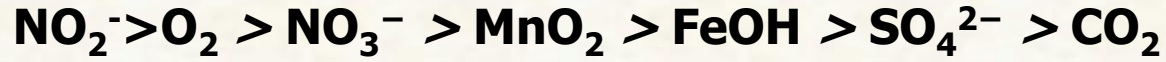


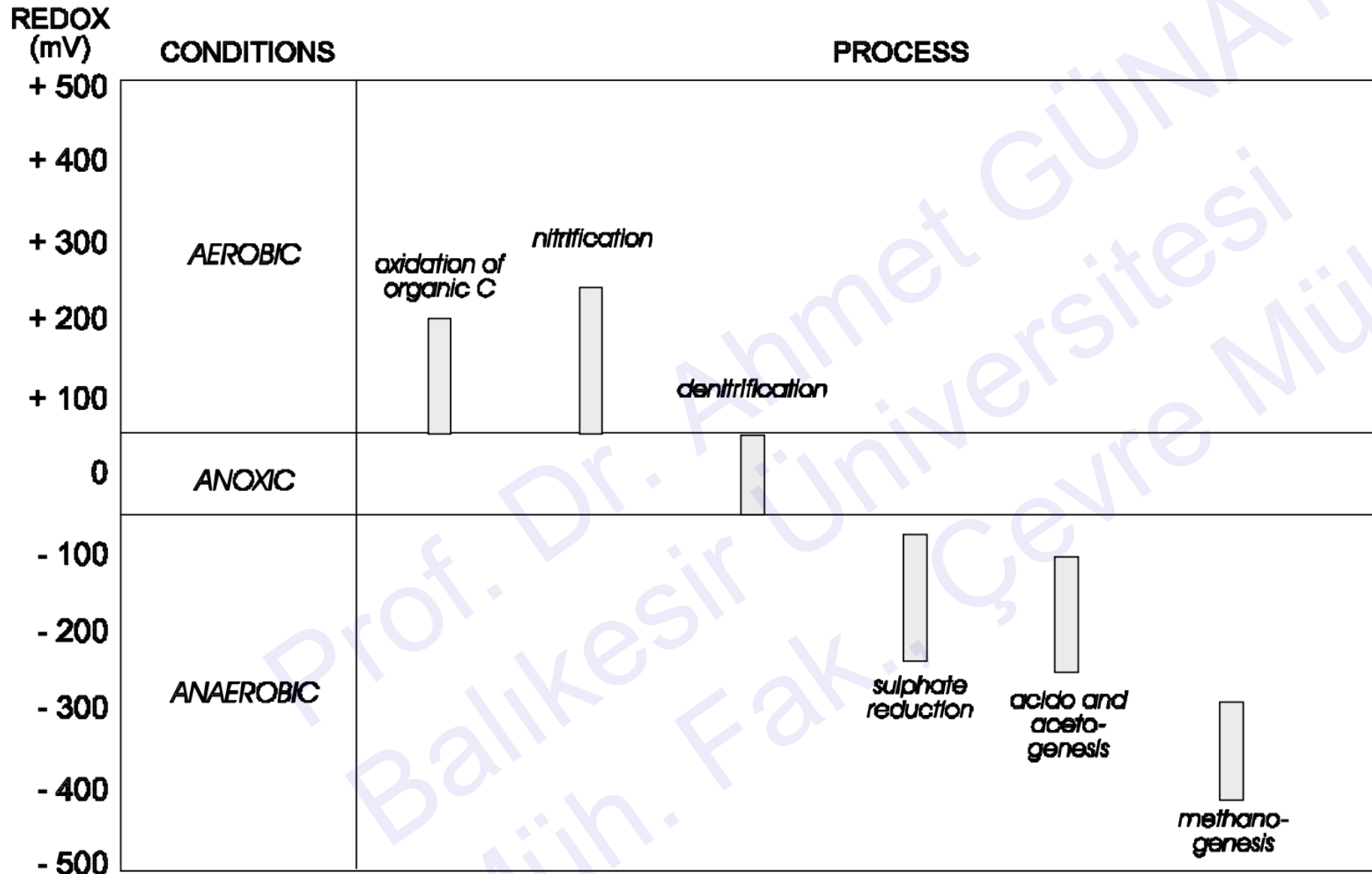
TABLE 6.5 Aerobic and Anaerobic End Products* (6)

Through aerobic stabilization in presence of DO	Through anaerobic decomposition in absence of DO
$\text{CO}_3^{-2} \leftarrow \text{CO}_2 \leftarrow \text{C}$	$\text{CH}_4 \text{ and } \text{CO}_2$
$\text{NO}_3^- \leftarrow \text{NO}_2^- \leftarrow \text{NH}_3$	$\leftarrow \text{N} \rightarrow \text{NH}_3$
	$\text{SO}_4^{-2} \leftarrow \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$
	$\text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{H} \rightarrow \text{organic by-products or } \text{NH}_3$
	$\text{PO}_4^{-3} \leftarrow \text{P}$

Mikrobiyal reaksiyonlarda elektron alıcısı kullanımının sırasını belirleyen en önemli parametrelerin başında oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP) gelmektedir. **ORP, kimyasal bileşenler arasındaki değişebilen (elektron alış-verişi) elektronların ölçüsüdür.** Aşağıdaki Çizelgede ORP'ye bağlı olarak gerçekleşecek mikrobiyal reaksiyonlar verilmiştir. Buna göre, aerobik şartlarda gerçekleşen mikrobiyal reaksiyonlar için ortamın ORP'si +50 mV değerinden büyük olmalı, anaerobik metan fermentasyonu için -300 mV'dan küçük olmalıdır.



TRANSFORMATION PROCESSES AS A FUNCTION OF THE REDOX POTENTIAL



Marcos von Sperling
(2007)
Volume 2, Basic
Principles of
Wastewater
Treatment, The
*Biological
Wastewater
Treatment* series,
IWA Publishing, p 9



TABLO Oksidasyon Redüksiyon potansiyeli ve solunum (Kaynak: Gerardi, M.H., The Microbiology of Anaerobic Digesters, Wastewater Microbiology Series, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2003, New Jersey).

ORP, mV	Nihai elektron alıcısı	Solunum
>+50	O ₂ (Hav. tankı)	Aerobik ya da oksik CH ₂ O → CO ₂ + H ₂ O + Hücre
+50~ -50	NO ₃ ⁻ (Denitrifikasyon)	Anaerobik ya da anoksik CH ₂ O → CO ₂ + H ₂ O + asitler + alkoller + Hücre
<-50	SO ₄ ²⁻ (İkinci çökeltme ve yoğunlaştırıcı)	Anaerobik ya da SO ₄ ²⁻ indirgenmesi CH ₂ O + SO ₄ ²⁻ → CO ₂ + H ₂ O + H ₂ S + asitler + alkoller + Hücre
<-100	CH ₂ O (Yoğunlaştırıcı ve çürütücü)	Anaerobik ya da karışık alkol ve asit fermentasyonu CH ₂ O + NO ₃ ⁻ → CO ₂ + H ₂ O + N ₂ + N ₂ O + Hücre
<-300	CO ₂ (CO ₃ ²⁻) Çürütücü	Anaerobik ya da metan fermentasyonu CH ₂ O → CO ₂ + CH ₄ + Hücre

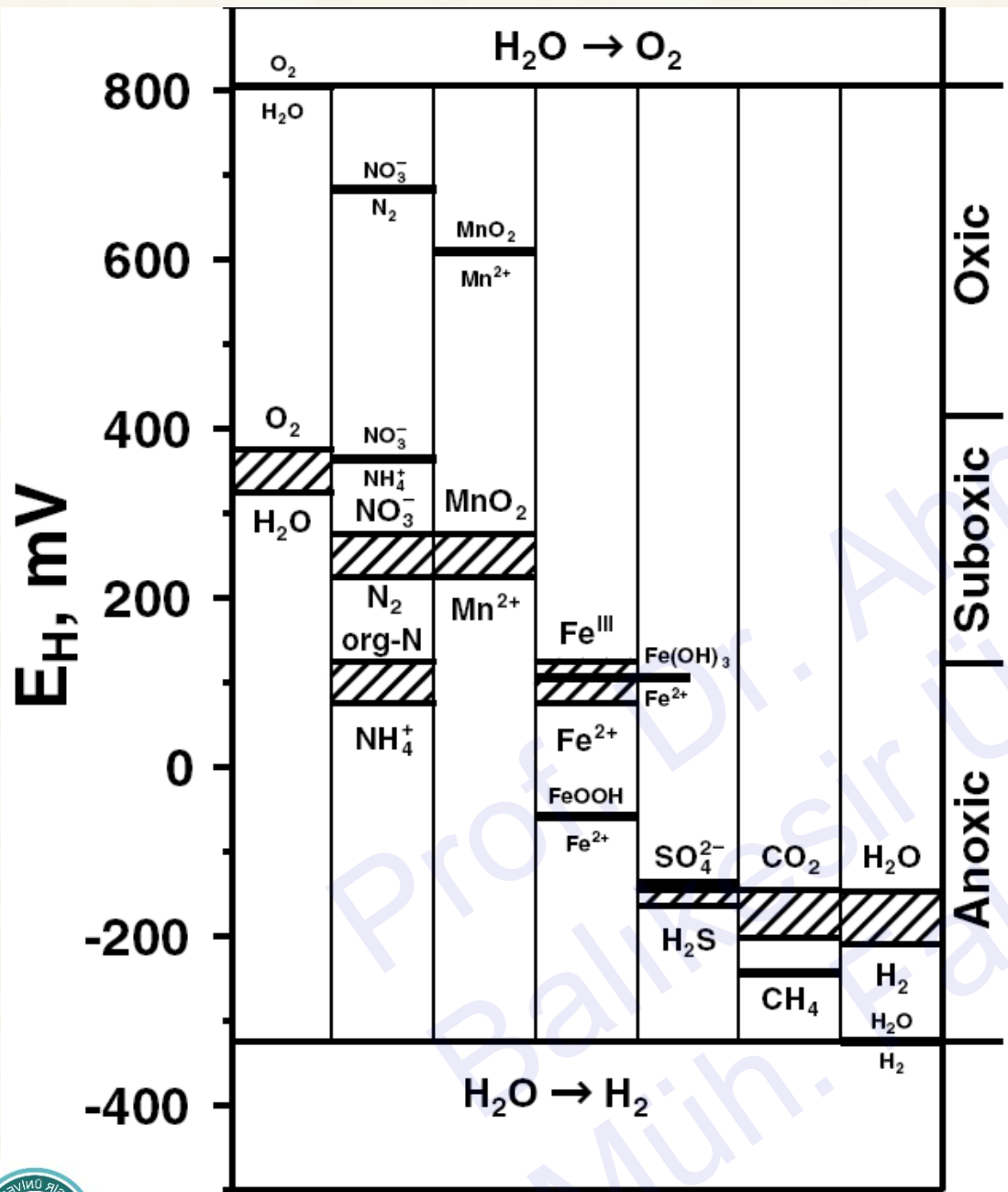


FIGURE 9.4 The reduction sequence observed in pH 6.5 to 7 soils

The observed transformation from oxidized to reduced species occurs in the EH range indicated by the hatched region. The EH values where the redox transformations are theoretically predicted to occur are indicated by horizontal lines.

**The oxidic (EH > 414 mV),
suboxic (120 < EH < 414 mV), and
anoxic (EH < 120 mV)**

Kaynak: Soil and Water Chemistry

Tablo Dominant Processes Involved in Breakdown of Organic Substrates in Wetlands

Redox Potential (mV)	Electron Acceptor	Decomposition End Products	Microbial Groups
Aerobic >+300	O ₂	CO ₂ , H ₂ O	Aerobic fungi and bacteria
Fermentation <-100 to +300	Organics	Organic acids CO ₂ , H ₂ , alcohols, amino acids	Fermenting bacteria
Facultative +100 to +300	NO ₃ Mn ⁴⁺ Fe ³⁺	NO ₃ ⁻ N ₂ O, N ₂ , CO ₂ , H ₂ O Mn ²⁺ , CO ₂ , H ₂ O Fe ²⁺ , CO ₂ , H ₂ O	Denitrifying bacteria Mn ⁴⁺ reducers Fe ³⁺ reducers
Obligate anaerobic <-100 <-100 <-100	SO ₄ ²⁻ CO ₂ , acetate Organic acids	HS ⁻ , CO ₂ , H ₂ O CH ₄ , CO ₂ , H ₂ O Acetate, CO ₂ , H ₂	Sülfat indirgeme Metan üretimi H ₂ -üretimi



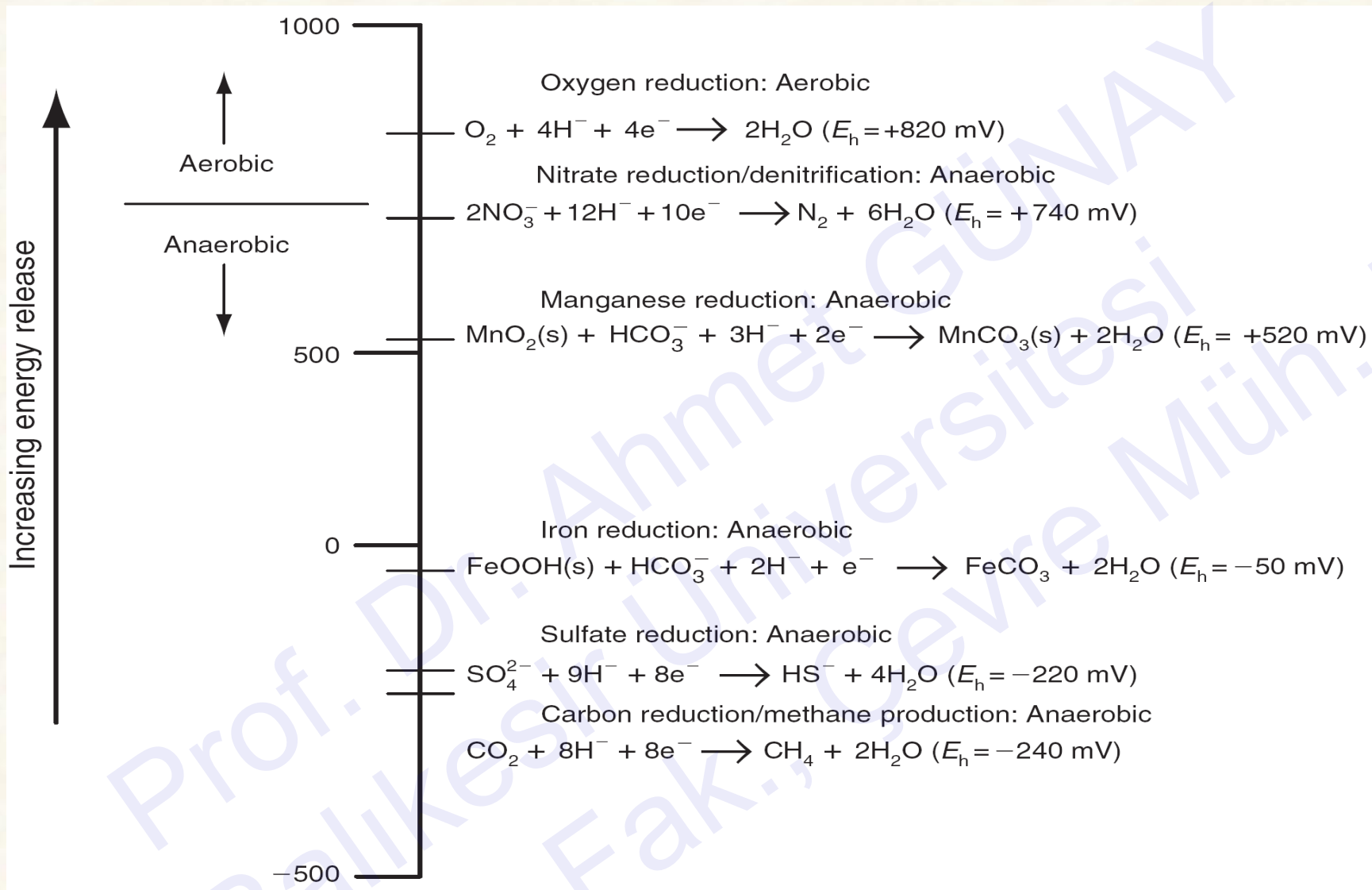
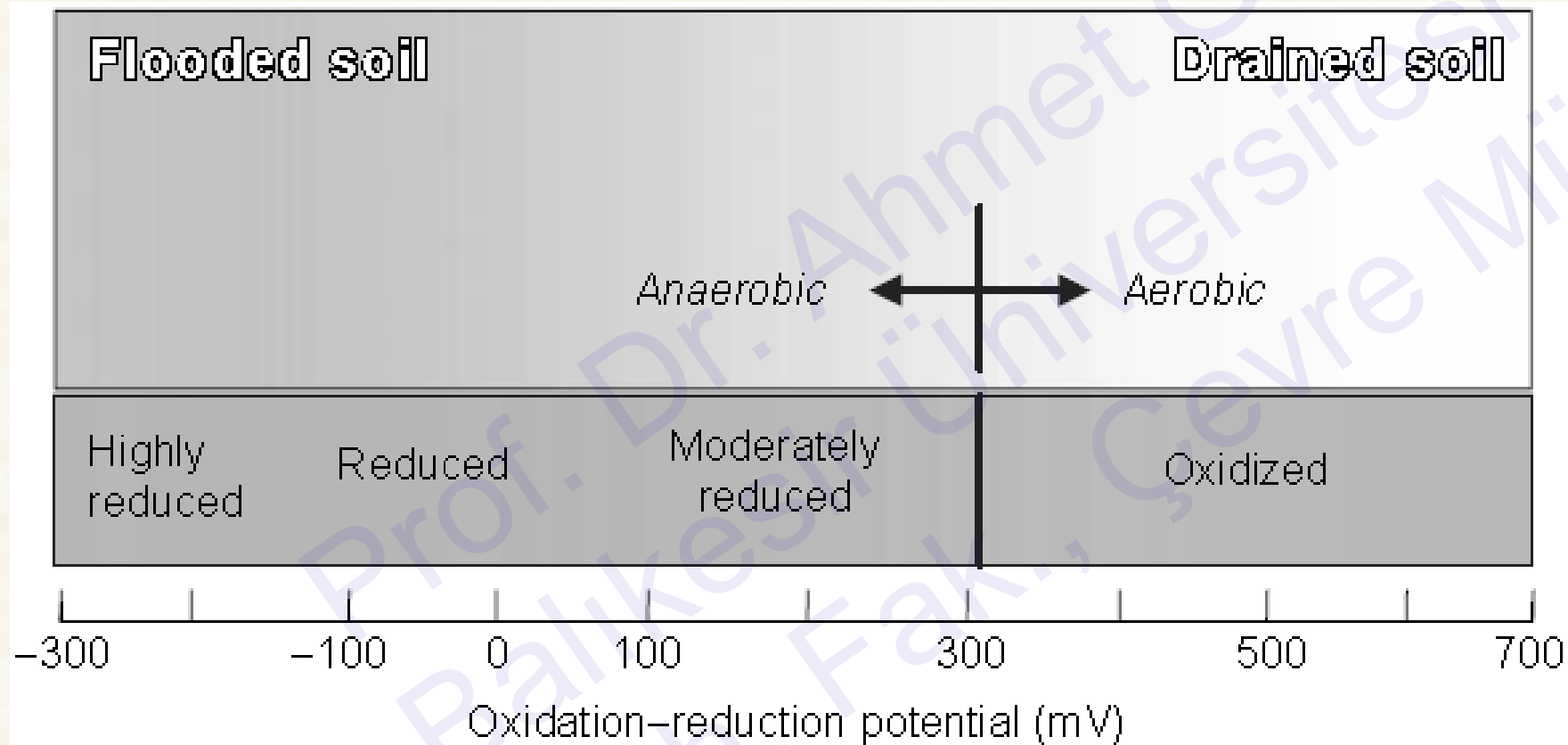
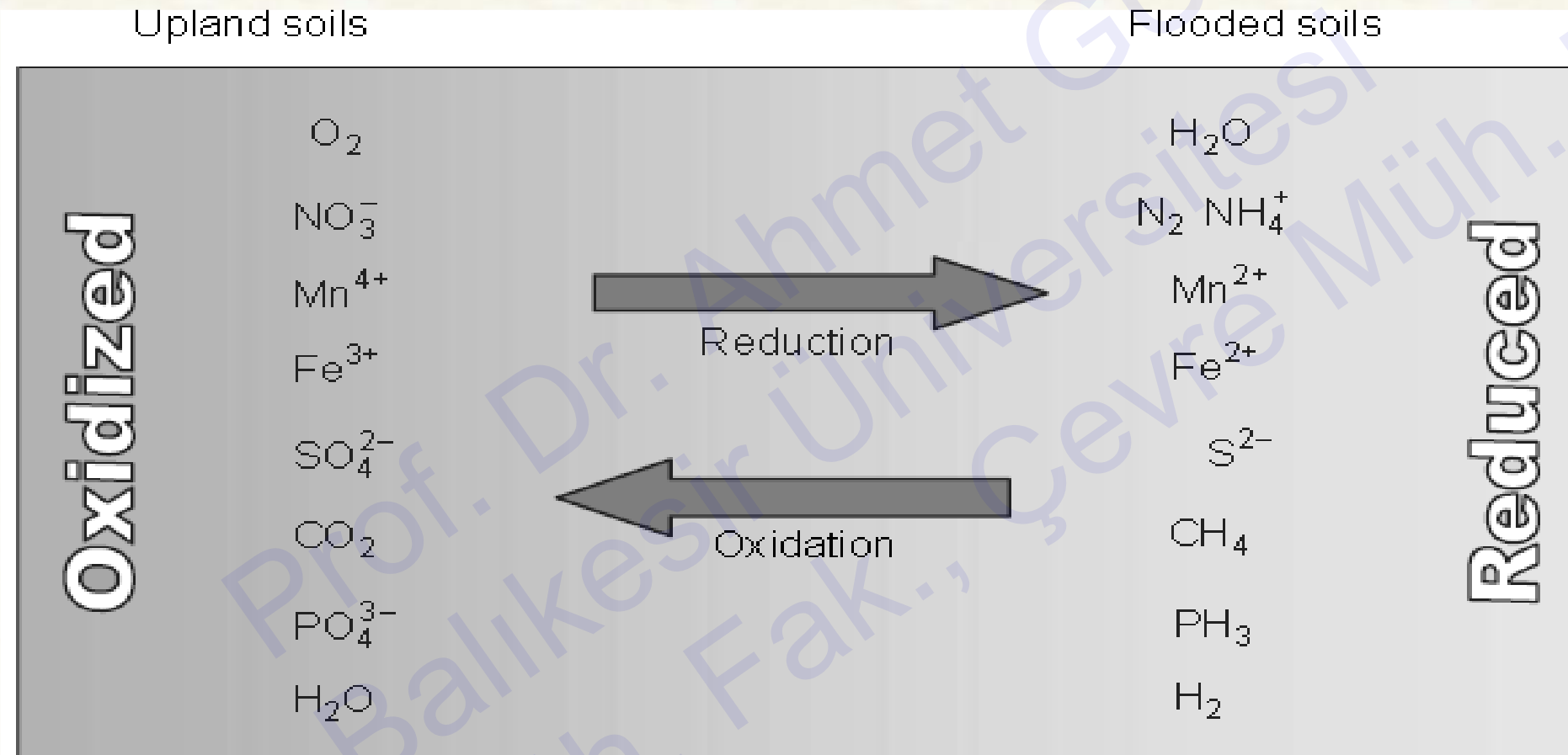


FIGURE 8.3 Order of successive microbially mediated redox reactions, is from top to bottom, from higher to lower redox potential. **The more positive the redox potential is, the more energy is released per electron transferred**

Caution also should be used when adding sodium nitrate, because the release of nitrate ions (NO_3^-) increases the oxidation-reduction potential (ORP) of the digester. The ORP of the digester should not be allowed to increase above -300mV , for example, -250mV , because methane-forming bacteria cannot produce methane at ORP values greater than -300 mV in a mixed culture



Decomposition of organic substrates under anaerobic conditions results in the accumulation of **reduced species** including methane, sulfides, volatile fatty acids, ferrous iron, manganous manganese, ammonium nitrogen, and hydrogen. These reduced compounds store substantial amounts of energy released from organic substrates during anaerobic catabolism.



Redox forms of chemical compounds dominating in drained/flooded soils.

From energetic standpoint, oxygen is the most favorable electron acceptor as it releases the greater Gibb's free energy change (G°), and hence is favored by microorganisms.

In an environment devoid of oxygen, the next best electron acceptor is NO_3^- followed by MnO_2 , FeOH , SO_4^{2-} , and CO_2 . Findings, however, suggest that fermentation reactions and reductions of SO_4^{2-} and CO_2 may occur almost simultaneously.

Table Natural abundance and free energy yield of commonly used electron acceptors

Electron acceptor	Natural abundance	Free energy (kJ/mol glucose)
Oxygen	300 $\mu\text{mol/l}$	-3190
Nitrate	Few $\mu\text{mol/l}$	-3030
Manganese MnO_2 (birnessite)	< $\mu\text{mol/l}$ to > mmol/l	-3090
Manganese, MnO_2 (nsutite)	< $\mu\text{mol/l}$ to > mmol/l	-3050
Manganese, MnO_2 (pyrolusite)	< $\mu\text{mol/l}$ to > mmol/l	-2920
Nitrate	Few $\mu\text{mol/l}$	-2750
Iron, Fe_2O_3 (hematite)	< $\mu\text{mol/l}$ to > mmol/l	-1330
Sulfate	< 100 $\mu\text{mol/l}$ (freshwater), - 380~28 mmol/l (seawater)	-380
Carbon dioxide	Variable	- 350

OPR ile proses kontrolü

ORP ölçümü, havalandırma tanklarındaki aerobik şartların kontrolünde ÇO ölçümüne göre daha güvenilirdir. Koku anaerobik ortamda ortaya çıkar. Kokunun ortaya çıktığı ORP değeri, ÇO konsantrasyonunun sıfır olduğu noktadan çok uzaktadır.

Havalandırma sistemlerinde koku oluşumunu kontrol etmek için, ÇO ölçümü yerine ORP ölçümü daha etkilidir. ORP-koku ilişkisi, ORP-ÇO ilişkisine göre daha keskin ve etkilidir. Pratikte, koku oluşumunu etkili şekilde kontrol eden redoks potansiyeli $Eh > +40$ mV, ve rahatsız edici koku oluşum seviyesi (algılama seviyesi) 100 mV olarak uygulanmaktadır. Bu yüzden, otomatik havalandırılmalı atıksu arıtma sistemlerinde Eh değeri 40 mV'un altına indiği zaman koku oluşmaz.

Çözünmüş oksijen ölçümü yerine redoks potansiyelinin ölçümü havalandırma sistemlerinin enerji giderlerinde %75 mertebesinde enerji tasarrufu sağlar.

SÜLFAT

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY
Balıkesir Üniversitesi
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.



- Ratio $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 12 \rightarrow 100\%$ sulphate conversion;
- Ratio $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 9 \rightarrow 75\%$ sulphate conversion;
- Ratio $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 6 \rightarrow 65\%$ sulphate conversion;
- Ratio $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 3 \rightarrow 50\%$ sulphate conversion.

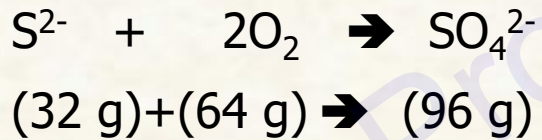


Atıksuda sülfatın mevcut olması, metabolik reaksiyon silsilesini değiştirir. Sülfat indirgeyen bakteriler ile asetojenik ve metanojenik fermantasyon mikroorganizmaları arasında, kullanılabilir sübstrat bileşenleri başında rekabet mevcuttur. Bu rekabetin büyüklüğünü etkileyen en önemli iki husus **(1) pH ve (2) KOİ/SO₄²⁻ oranıdır.**

Sülfatın indirgenmesi H₂S oluşumuna sebep olur. H₂S gazı, metanojenik mikroorganizmaları inhibe eden bir bileşendir. Pratikte, **KOİ/SO₄²⁻ oranı 7'den az olduğu zaman inhibisyon gerçekteşir.** Bu inhibisyon derecesi pH'tan çok etkilenir. KOİ/SO₄²⁻ oranı 10 ise H₂S önemli ölçüde biyogaz ile birlikte sıvı fazı terk eder, böylece inhibisyon etkisi azalır. H₂S gazı kötü kokulu ve korozif bir gaz olduğu için biyogaz kullanılacaksa saflaştırılması için maliyet hesabı yapılmalıdır.

Aynı miktarda organik madde için, sülfat indirgenmesi metan üretimini azaltır. **1.5 g SO₄²⁻ indirgendiği zaman 1.0 g KOİ tüketilir,** dolayısıyla metan üretimi azalır.

Sülfat indirgenmesinde tüketilen KOİ aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:



1 mol sülfat indirgenmesi için 2 mol O₂ gereklidir.

96 g SO₄²⁻ 64 g KOİ tüketir. **(1.5 SO₄²⁻ \equiv 1.0 KOİ)**

Henry ve Prasad (2000), Sızıntı sularının anaerobik arıtımında $KOİ/ SO_4^{2-}$ oranının arıtma performansına etkisini incelemişler ve şu hususları vurgulamışlardır:

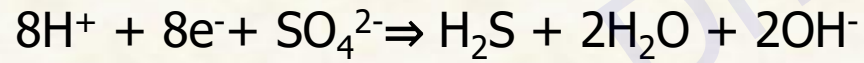
- (1) sülfat indirgeyen bakterilerle $KOİ$ giderimi sızıntı suyunun kuvvetliliğine bağlıdır,
- (2) kuvvetli sızıntı suları için ($KOİ=15\ 000$ mg/l) $KOİ/ SO_4^{2-}$ oranı 1.6'dan düşük olduğunda biyoreaktör inhibe olmaktadır,
- (3) $KOİ/ SO_4^{2-}$ oranı arttığı zaman metan üreten bakteriler üstün olmaktadır,
- (4) kuvvetli sızıntı sularının arıtımında herhangi $KOİ/ SO_4^{2-}$ oranında bile sülfat indirgeyen bakteriler üstünlük sağlayamamaktadır,
- (5) Zayıf karakterli ($KOİ = 1500-3300$ mg/l) sızıntı sularının arıtımında **$KOİ/ SO_4^{2-}=1$** olduğu zaman sülfat indirgeyen bakteriler üstünlük sağlar,
- (6) Zayıf karakterli ($KOİ = 1500-3300$ mg/l) sızıntı sularının arıtımında **sülfür** inhibisyonu gözlenmemiştir,
- (7) $KOİ/ SO_4^{2-}$ oranı 1~3 arasında olduğu zaman hem sülfat indirgeyen bakteriler, hem de metan üreten bakteriler aktivitelerini sürdürebilmektedir,
- (8) 2.8 kg $KOİ/m^3$ -gün organik yük ve $KOİ/ SO_4^{2-}=1$ olduğu zaman %60 $KOİ$ giderimi elde edilmiş, organik yük 6 kg $KOİ/m^3$ -gün'e çıkarıldığında $KOİ$ giderimi %27 olarak gerçekleşmiştir.
- (9) Biyoreaktör sisteminde metanojenler bulunmadığı zaman tüm $KOİ$ giderimi sülfat indirgeyen bakterilerce gerçekleşir, ancak, sistemde metanojenlerin bulunması halinde metanojenlerin yerini tümüyle sülfat indirgeyen bakteriler almaz.

Henry JG, Prasad D., (2000) "Anaerobic treatment of landfill leachate by sulfate reduction" Water Sci Technol.;41(3):239-46.



İnorganik yapıdaki SO_4^{2-} ve organik sülfür bileşiklerinin S^{2-} re (sülfür) indirgenmesi sistemde sülfür inhibisyonuna sebep olmaktadır. Toplam sülfürün ($H_2S+HS^-+S^{2-}$) inhibisyona sebep olduğu zararlı konsantrasyon 100 mg/lt'dir. Özellikle $pH < 6.5$ ise sülfür inhibisyonu artmaktadır. Sülfatların indirgenmesi mutlak anaerobik mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Sülfatların sülfüre indirgenmesini sağlayan bakteri türü *vibrio desulfuricans*'dir. Bu mikroorganizmalar sülfatları indirgerken birçok bileşiğin hidrojen kaybetmesine neden olarak kendileri için lüzumlu enerjiyi buradan çıkartabilirler.

Atıksuda SO_4^{2-} ve SO_3^{2-} bulunması durumunda aşağıdaki biyokimyasal reaksiyonlar meydana gelir.



Burada, 96 gr SO_4^{2-} 64gr KOİ'ye eşdeğerdir. 1.5 gr SO_4^{2-} indirgenmesi 1 gr KOİ'ye eşdeğerdir. Teorik olarak SO_4^{2-} 'in tam indirgenmesi KOİ/ SO_4^{2-} oranının 0.67'yi geçtiği durumlarda oluşur. Tam sülfat indirgenmesinin sağlanabilmesi daha yüksek KOİ/ SO_4^{2-} oranlarını gerektirir.

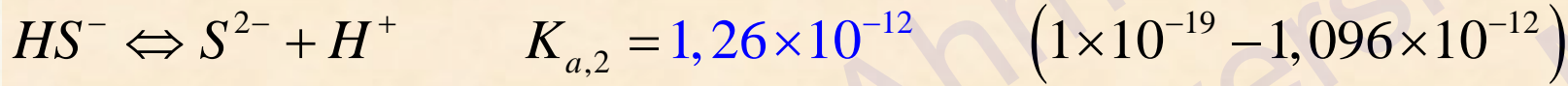
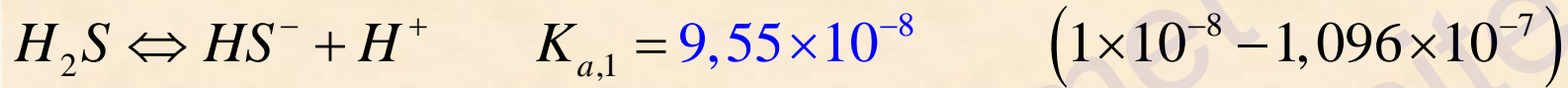
Anaerobik reaktörde oksitlenmiş kükürt (sülfat) bileşikleri mevcut olduğunda S^{-2} 'ye indirgenir. Oksitlenmiş kükürt termodinamik ve kinetik açıdan, H_2 ya da CO_2 'ye tercih edilir.

İndirgenmiş toplam kükürt (H_2S , HS^- , S^{-2}) 0.003-0.0006 M seviyesinde toksik etki ortaya koyar.

Table. The standard free energy changes in sulfate-reducing and methanogenic reactions.
(Bioenergy Recovery from Sulfate-Rich Waste Streams p145)

Reaksiyonlar	ΔG° (kJ/reaksiyon)
<i>Sulfate-reducing reactions</i>	
$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$	-152.4
$CH_3COO^- + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^-$	-47.6
<i>Methanogenic reactions</i>	
$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135.6
$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31.0

Anaerobik proseslerde sülfat, sülfat indirgeyen bakteriler tarafından bir elektron alıcısı olarak kullanıldığında elementel kükürde (sülfürlere; S^{2-} , HS^- ve H_2S) indirgenir. Özellikle SO_4^{2-} içeren atık suları arıtan arıtma tesislerinde anaerobik sistemde açığa çıkan H_2S gazı rahatsız edici bir koku problemi oluşturmakta ve istenmemektedir.



$$(1) \quad K_{a,1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9,55 \times 10^{-8} \quad (1 \times 10^{-8} - 1,096 \times 10^{-7})$$

$$(2) \quad K_{a,2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,26 \times 10^{-12} \quad (1 \times 10^{-19} - 1,096 \times 10^{-12})$$

$$(3) \quad \sum [S^{2-}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

Bilinmeyenler:

- 1) $[S^{2-}]$,
- 2) $[HS^-]$
- 3) $[H_2S]$

Bilinenler:

- 1) $\sum [S^{2-}]$,
- 2) $K_{a,1}$,
- 3) $K_{a,2}$

$\sum [S^{2-}]$: -2 değerlikli sülfür bileşenlerinin toplamı



$$\sum[S^{2-}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

$$\sum[S^{2-}] = [S^{2-}] + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+][HS^-]}{K_{a,1}}$$

$$K_{a,1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9,55 \times 10^{-8}$$

$$\left\{ [H_2S] = \frac{[H^+][HS^-]}{K_{a,1}} \right\}$$

$$\sum[S^{2-}] = [S^{2-}] + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+][H^+][S^{2-}]}{K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$K_{a,2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,26 \times 10^{-12}$$

$$\left\{ [HS^-] = \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{a,2}} \right\}$$

$$= [S^{2-}] + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+][H^+][S^{2-}]}{K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$= [S^{2-}] + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$= [S^{2-}] \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}} \right\}, \quad 1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}} = \alpha$$

$$= [S^{2-}]\alpha \quad \text{ve} \quad [S^{2-}] = \frac{\sum[S^{2-}]}{\alpha}, \quad \text{ayrıca; } \sum[S^{2-}] = 100 \text{ olsun.}$$

$$[S^{2-}] = \frac{100}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}}}$$

$$\sum [S^{2-}] = 100$$

$$(i) [S^{2-}] = \frac{100}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}} \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}}}$$

$$K_{a,1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9,55 \times 10^{-8}$$

$$\left\{ [H_2S] = \frac{[H^+][HS^-]}{K_{a,1}} \right\}$$

$$K_{a,2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,26 \times 10^{-12}$$

$$\left\{ [HS^-] = \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_{a,2}} \right\}$$

$$(ii) [HS^-] = \frac{[H^+]}{K_{a,2}} \times [S^{2-}]$$

$$= \frac{[H^+]}{K_{a,2}} \frac{100}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}} \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}}}$$

$$(i) f_{[H_2S]} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a,1}[H^+] + K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$(ii) f_{[HS^-]} = \frac{K_{a,1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a,1}[H^+] + K_{a,1}K_{a,2}}$$

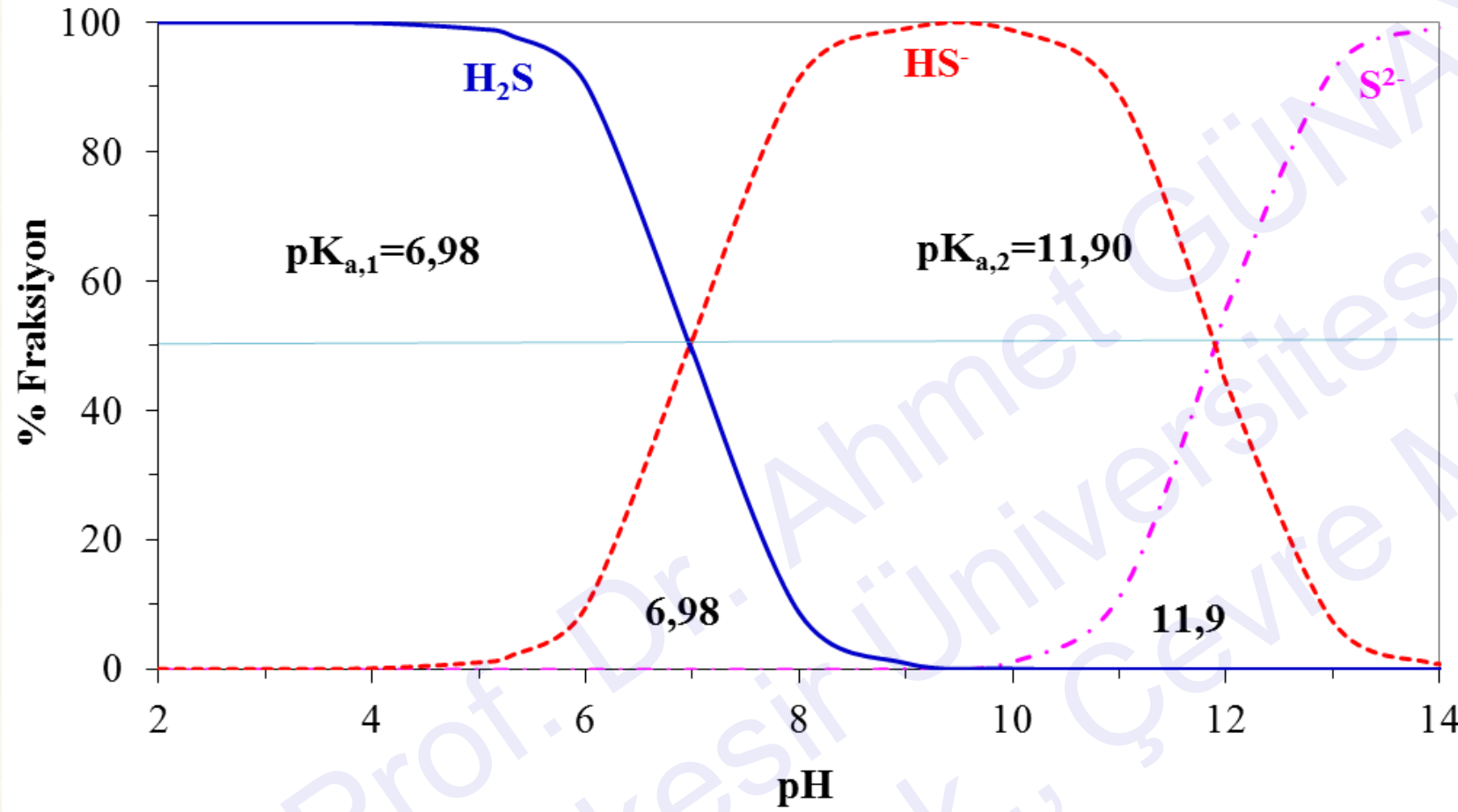
$$(iii) f_{[S^{2-}]} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{[H^+]^2 + K_{a,1}[H^+] + K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$(iii) [H_2S] = \frac{[H^+]}{K_{a,1}} \times [HS^-]$$

$$= \frac{[H^+][H^+]}{K_{a,1}K_{a,2}} \frac{100}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,2}} \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}K_{a,2}}}$$

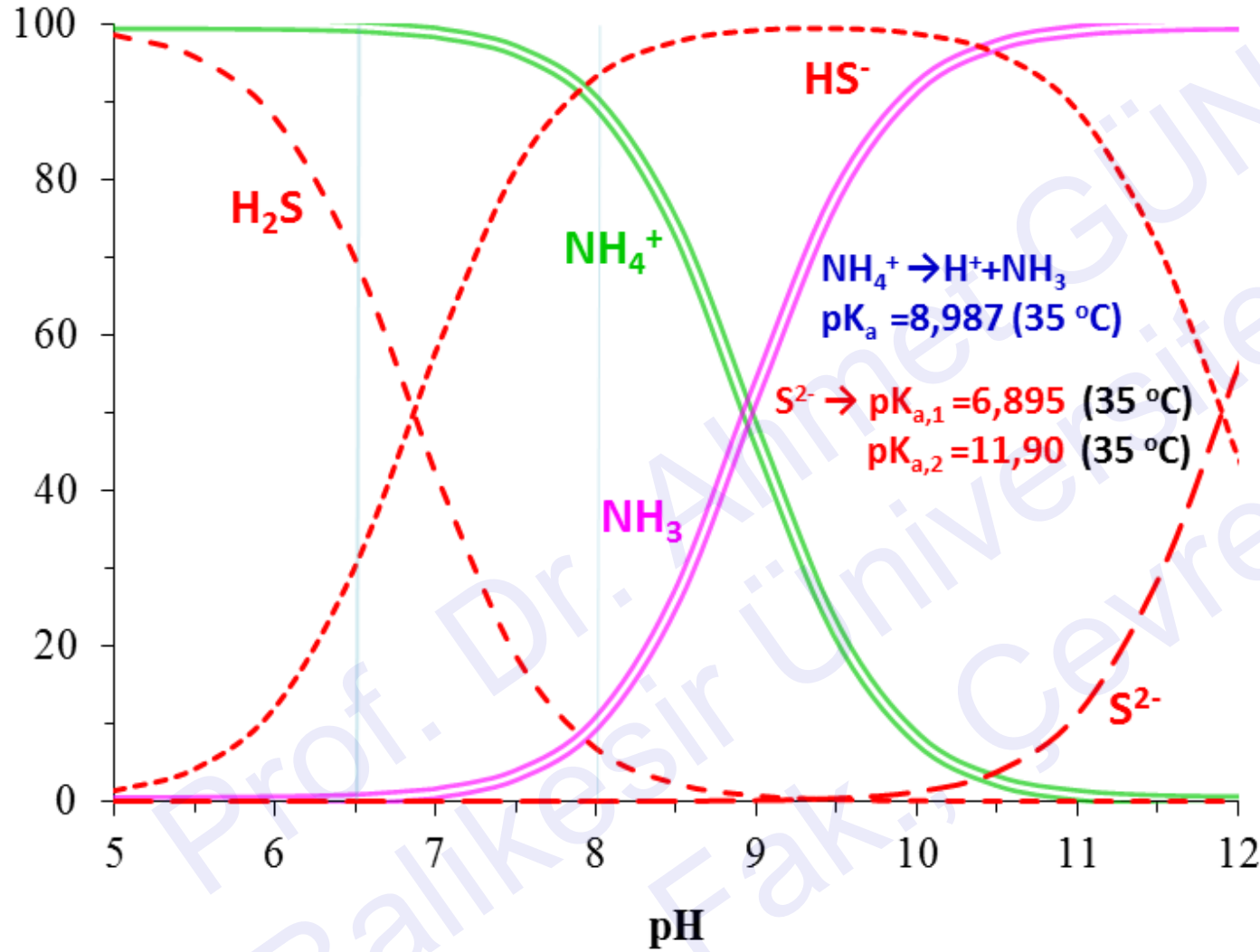
Chemical kinetics H2S p151

Bu eşitlikler için apsiste pH ve ordinatta sülfür bileşenleri olacak şekilde pH – sülfür bileşeni grafikleri çizilebilir.



ŞEKİL Sülfür (-2 değerlikli kükürt) bileşenlerinin pH ile değişimi

Amonyum (NH_4^+ ve NH_3 , %) H_2S , HS^- , S^{2-} , %



Anaerobik proseslerde optimum **pH 6,5-8** mertebesinde.

Koku problemi olan anaerobik sistemlerde işletme pH'ını 8'e yaklaştırarak, işletme esnasında ortaya çıkan koku azaltılabilir. pH 8'e kadar NH_3 -N'nun %90'ı iyonlaşmış formdadır.

Yüksek NH_3 -N içeren atıksularda NH_3 -N'nun iyonlaşmamış formu olan NH_3 toksik iken, iyonlaşmış formu NH_4^+ daha az toksiktir.

pH 7,5'te H_2S fraksiyonu %19 iken pH 8'de %7'dir.

pH 8'e yaklaştıkça sülfürün kokuya sebep olan H_2S fraksiyonu da azalır.

ŞEKİL Sülfür (-2 değerlikli kükürt) bileşenlerinin NH_3 -N'nun pH ile değişimi



$$pK_a = 0.09018 + \frac{2729.92}{T + 273.15}$$

$$\%NH_4^+ = 100 - \frac{100}{1 + 10^{(-pH + pK)}}$$

Distribution between the forms of ammonia

- pH < 8 Practically all the ammonia is in the form of NH_4^+
- pH = 9.5 Approximately 50% NH_3 and 50% NH_4^+
- pH > 11 Practically all the ammonia in the form of NH_3

In this way it can be seen that, in the usual range of pH, near neutrality, the ammonia present is practically in the ionised form. This has important environmental consequences, because free ammonia is toxic to fish even in low concentrations. The temperature of the liquid also influences this distribution. At a temperature of 25 °C, the proportion of free ammonia relative to the total ammonia is approximately the double compared with a temperature of 15 °C.

The following equation allows the calculation of the proportion of free ammonia within total ammonia as a function of temperature and pH (Emerson et al, 1975):

$$\frac{\text{Free } NH_3}{\text{Total ammonia}} (\%) = \left\{ 1 + 10^{0.09018 + [2729.92/(T+273.20)] - pH} \right\}^{-1} \times 100 \quad (2.6)$$



Su ortamındaki -2 değerlikli sülfür bileşenlerinin dağılımı pH'a bağlı olarak aşağıdaki reaksiyona göredir.



pH'ın düşmesi reaksiyonun sola doğru gerçekleşmesine sebep olur ve H₂S gazı kokar.

pH'ın yükselmesiyle reaksiyon sağa doğru gerçekleşir ve -2 değerlikli sülfür bileşikleri iyonik bileşenlere dönüşür (HS⁻, S²⁻).

Sıcaklığın düşmesi halinde denge H₂S gazı oluşumu yönündedir ve tüm pH değerlerinde H₂S gazı artma eğilimi gösterir.

Su kütlelerinde H₂S gazı kokusu sülfat indirgeyen bakterilerin mevcut olduğunu gösterir.

Sülfür bileşikleri pH'a bağlı olarak değişmektedir. H₂S kontrolü için pH'ın 8–9 mertebesinde kontrol edilmesi gerekir. pH 9'da ortamda H₂S gazı yerine S²⁻ bulunmaktadır.

H₂S gazı oluşumunu tetikleyen faktörler;

- Sülfat > 60 mg/l
- ORP < 200 mV
- pH < 6

Koku kontrolü için klor dozu 10-50 mg/l mertebesinde dir. 1 mg H₂S oksitlemek için 2,89 mg klor gerekir. Ancak, anaerobik reaktörlere klor dozlanamaz.



Example (Bioenergy Recovery from Sulfate-Rich Waste Streams p147)

A UASB **reactor of 20 m³** is employed to treat wastewater from a distillery plant. The **COD loading rate is 30 kg/m³·day**. The wastewater contains **2 g/L sulfate**. Assume the biogas contains 60% (by volume) methane gas. Compare the biogas production rate with and without sulfate.

Solution

(a) Maximum biogas production rate without sulfate:

- Reactor volume = 20 m³
- COD loading rate = 30 kg/m³·day
- COD load = 30 × 20 = 600 kg COD/day
- At STP, 1 kg COD produces 0.35 m³ CH₄
- Maximum CH₄ produced = 0.35 × 600 = 210 m³/day
- Biogas production rate = 210/0.6 = **350 m³/day**

(b) Biogas production in presence of sulfate:

- 1 g sulfate consumes 0.667 g COD; thus total COD consumed in sulfate reduction = 2 × 0.667 = 1.334 g
- COD consumed in sulfate reduction = 1.334 kg COD/m³ × 20 m³/day = **26.68 kg COD/day**
- COD available for methane production = 600 – 26.68 = 573.32 kg COD/day
- Methane produced at STP = 573.32 × 0.35 = 200.7 m³/day
- Biogas production = 200.7/0.6 = **334.5 m³/day**

Note: The sulfate reduction resulted in a **nearly 4.5%** decrease in biogas production rate.



Example ((Kaynak: A.C. van Haandel and J.G.M. van der Lubbe (2012), Handbook of Biological Wastewater Treatment Design and Optimisation of Activated Sludge Systems, IWA Publishing Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H 0QS, UK, p493, p500)

A municipal UASB treats a wastewater containing 600 mg COD/L and 50 mg sulphate/L. The COD removal efficiency is 65%. Estimate the fraction of the COD demand in the anaerobic effluent that is due to the presence of sulphides. Furthermore, indicate the effect on COD removal efficiency should the influent sulphate concentration increase to 100 mg/L.

Solution

The initial COD/SO₄ ratio is 600/50 = 12 and it may thus be expected that sufficient biodegradable COD is available for complete reduction of the sulphate. Therefore, 100% sulphate reduction is assumed, although in practice the conversion may be less. Knowing that the molecular weight of sulphate is 96 g, with a sulphur content of 32/96 = 0.33 g S / g SO₄²⁻, then the effluent sulphide concentration is equal to 0.33 · 50 = 16.67 mg S /L. From Eq. ($HS^- + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$ **ya da** $H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$) it can be observed that by definition the COD of 1 mg of hydrogen sulphide-S is equal to two mg of O₂. Thus the effluent sulphide COD concentration = 16.67 · 2 = 33.3 mg COD /L. This represents a fraction of 33.3/((1-0.65) · 600) = 33.3/210 = 15.9% of the COD in the anaerobic effluent.

Solution

If the sulphate concentration increases to 100 mg/L, while the inlet COD concentration remains unchanged, the ratio COD/SO₄ will decrease to a value of 6. In this case 65% conversion is assumed, or $0.65 \cdot 100 \cdot 0.33 = 21.7$ mg S /L, corresponding to a COD value of 43.3 mg /L. The effluent COD concentration increases by $43.3 - 33.3 = 10$ mg /L from 210 to 220 mg COD /L, of which the sulphide fraction comprises $43.3/220 = 19.7\%$. As a result of the increase of the inorganic H₂S-COD concentration in the effluent, the COD removal in the anaerobic reactor decreases to from 65% to 63.3%.

Note: The sulfate reduction resulted in a **nearly 4.5%** decrease in biogas production rate.



THERMODYNAMİC ASPECTS



Anaerobik ayrışma, kompleks biyokimyasal reaksiyonlar sayesinde gerçekleşir ve sistemin termodinamik durumuna göre yönetilir. Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları mikroorganizmaların anlık enerji ihtiyaçlarını karşılamaya ya da enerji depolamalarına imkan tanır.

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\text{Oxid}}{\text{Red}} \right]$$

Burada,

E_h : normal hidrojen elektroduna göre sistemin potansiyeli,

E_0 : Spesifik bir sabit, (volt),

R: Universal gaz sabiti,

T: mutlak sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$),

F: Faraday sabiti,

n: Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonunda transfer olan elektron sayısı

Oksidantların redüktantlara oranı arttığında, başka bir ifade ile sistemde oksitleyicilerin oranı arttığında, potansiyel değerin pozitifliği artar, bu oran azaldığında potansiyel negatif olur. Buradan, oksitleyici bir bileşen olan oksijen, pozitif potansiyel ortaya koyar; hidrojen ise indirgeyicidir ve potansiyelin negatif olmasına sebep olur.

Table Some important oxi-reduction reactions in anaerobic digestion

Oksidasyon reaksiyonu (Elektron vericileri)		ΔG° (kJ/mol)	Nr
Propiyonate → Acetate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$	76.1	1
Butyrate → Acetate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	48.1	2
Ethanol → Acetate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	9.6	3
Lactate → Acetate	$\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	-4.2	4
Redüksiyon reaksiyonları Elektron alıcıları			
Bicarbonate → Acetate	$2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-104.6	5
Bicarbonate → Methane	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135.6	6
Sulfate → Sulfide	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-151.9	7

Table Some important oxi-reduction reactions in anaerobic digestion

Oksidasyon reaksiyonu (Elektron vericileri)		ΔG° (kJ/mol)	Nr
Methanol → Methane	$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-319	1
Methanol → Methane	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-113	2
Acetate → Methane (acetotrophic reaction)	$\text{CH}_3\text{COO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3$	-31	3

- $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$ Ethane
- $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ Ethanol (ethyl alcohol)
- $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ Ethanal (acetaldehyde)
- $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ Ethanoic (acetic acid)

Metan üreten bakteriler **zorunlu anaerobiktir** ve metabolik fonksiyonları ancak oldukça **indirgen ortamlarda faaliyet gösterebilir**. Buradan, anaerobik ayrışma için oksidasyon-redüksiyon potansiyelinin düşük olması gerekir. pH 6~7 mertebesinde iken **ORP'nin -300 ~ -360 mV** mertebesinden daha düşük olması gerekir. **ORP -220 mV olduğu zaman metan üretimi durur**. ORP değerinin yükselmesi anaerobik bakterilere inhibisyon etkisi gösterir.

Thermodynamic aspects

Some of the conversion reactions of the products from fermentative bacteria into acetate, hydrogen and carbon dioxide are illustrated in Table. The last column of the table shows the variation of standard free energy (pH equal to 7 and pressure of 1 atm), considering a temperature of 25 °C and the liquid being pure water. All the compounds present in the solution show a 1 mole/kg activity.

In accordance with the examples presented in Table, it can be clearly noticed that **propionate, butyrate and ethanol (reactions 1,2 and 3)** are not degraded under the assumed standard conditions, as the thermodynamic aspects are unfavourable ($\Delta G^\circ > 0$), However, **should the hydrogen concentration be low, the reactions can move to the right (product side)**. In practice, this is achieved by the continuous removal of H_2 from the medium, **by means of electron acceptor reactions** (e.g. reactions 5, 6 and 7). In a methanogenic digester operating in an appropriate manner, **the partial H_2 pressure does not exceed 10^{-4} atm, and usually this pressure is close to 10^{-6} atm**. Under these conditions of **low partial hydrogen pressure, propionate, butyrate and ethanol start to degrade and release free energy to the medium**. These low partial pressures can only be maintained if the **hydrogen formed is quickly and effectively removed** by the hydrogen-consuming microorganisms.



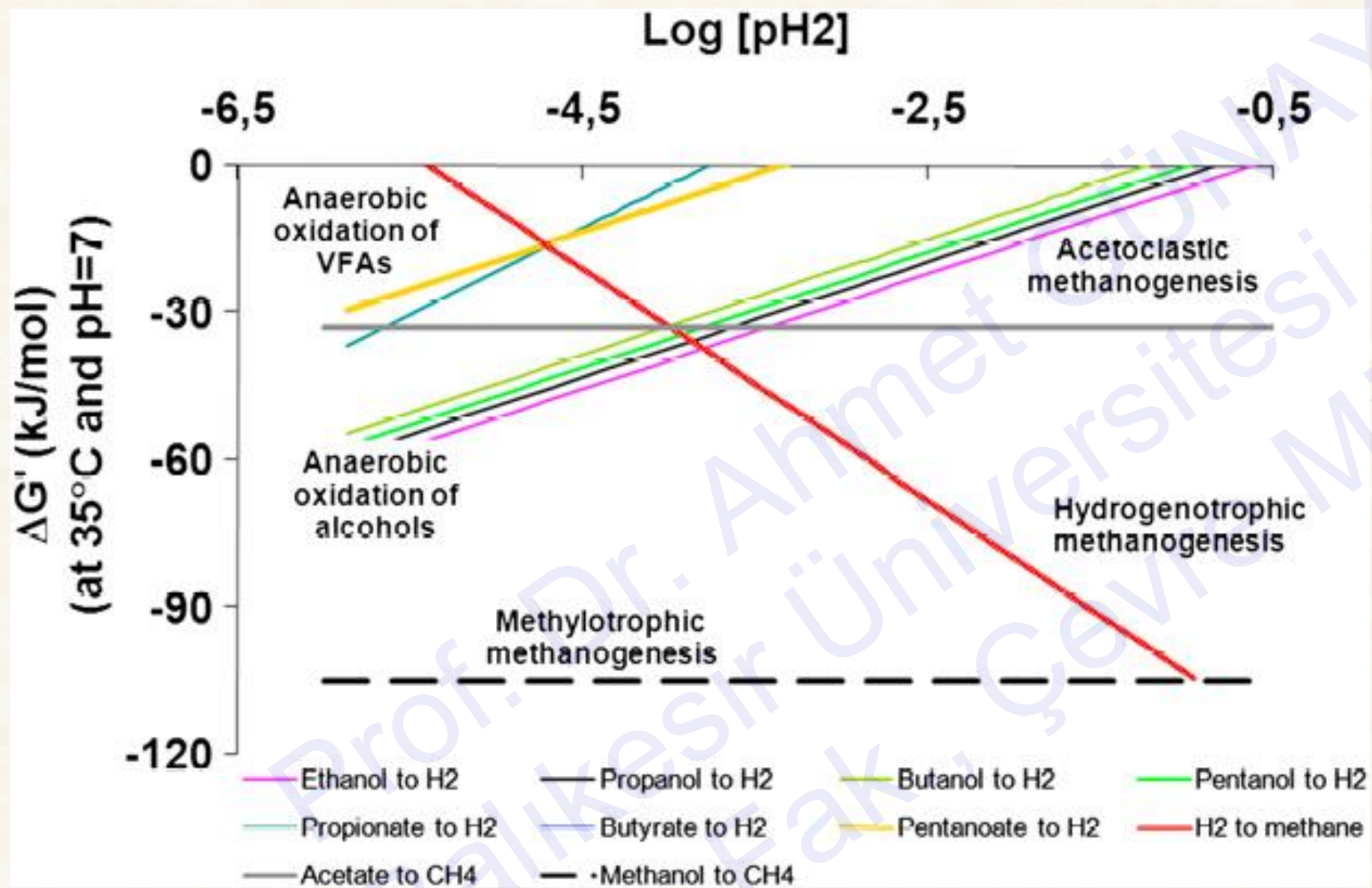
Tablo Bazı Anaerobik Biyoreaksiyonların Serbest Enerji Değerleri (1).

Oksidasyon Reaksiyonları	Reaksiyon	ΔG^0 , kj
propiyonat → asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2$	+76,1
bütirat → asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48,1
etanol → asetat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+9,6
laktat → asetat	$\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	-4,2
laktat → propiyonat	$3\text{CHCHOHCOO}^- \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-165,0
laktat → bütirat	$2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2$	-56,0
asetat → metan	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$	-31,0
glukoz → asetat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2$	-206,0
glukoz → etanol	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+$	-226,0
glukoz → laktat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}^+$	-198,0
glukoz → propiyonat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-358,0

Table 4 – Stoichiometry and energetics of main reactions involved in the anaerobic treatment of FT wastewater.

Reaction	$\Delta G^{\circ'}$ (kJ/mol) (35 °C, pH = 7) ^a
<i>Alcohols anaerobic oxidation</i>	
Methanol + 2H ₂ O → HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 3H ₂	+19.41
Ethanol + H ₂ O → Acetate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	+7.42
Propanol + H ₂ O → Propionate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	+9.84
Butanol + H ₂ O → Butyrate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	+14.45
Pentanol + H ₂ O → Pentanoate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	+11.82
<i>VFAs anaerobic oxidation</i>	
Propionate ⁻ + 3H ₂ O → Acetate ⁻ + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + 3H ₂	+72.66
Butyrate ⁻ + 2H ₂ O → 2 Acetate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	+45.36
Pentanoate ⁻ + 2H ₂ O → Acetate ⁻ + Propionate ⁻ + H ⁺ + 2H ₂	+45.42
<i>Methane formation</i>	
H ₂ + 1/4HCO ₃ ⁻ + 1/4H ⁺ → 1/4CH ₄ + 3/4H ₂ O	-33.01
Acetate ⁻ + H ₂ O → CH ₄ + HCO ₃ ⁻	-32.17
Methanol → 3/4 CH ₄ + 1/4 HCO ₃ ⁻ + 1/4 H ⁺ + 1/4H ₂ O	-79.61





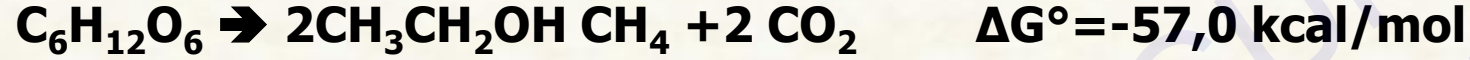
High-rate anaerobic treatment of Fischer–Tropsch wastewater

Fermantasyon reaksiyonlarında harici bir elektron alıcısına ihtiyaç yoktur ve molekül içerisinde elektronlar yeniden dizilir. Diğer bir ifade ile, molekülün göreceli olarak indirgen olan kısmı elektron alıcısı gibi, ve göreceli olarak oksitlenmiş kısmı elektron vericisi gibi davranarak, molekül içerisindeki elektronlar yeniden dizilir. Sonuçta, biyoreaksiyon sonucu açığa çıkan ürünlerden en az biri orijinal substrata göre daha fazla oksitlenirken diğeri indirgenmiştir. **Bir kimyasal bileşenin fermente olabilmesi için aşırı oksitlenmiş ya da indirgenmiş olmaması gerekir.** Molekülden enerji açığa çıkması için molekülün bir kısmı elektron alırken, bir kısmı da elektron vermelidir.

Fermentasyon reaksiyonunun ürünleri mikroorganizma tipine, substrat bileşenine ve başlangıçtaki elektron alıcısına göre değişir. Fermentasyon ürünleri;

- Asetik asit,
- Laktik asit,
- Formik asit, H₂ ve CO₂,
- Etanol ve CO₂,
- 2,3 bütandiol ve CO₂,
- Propiyonik asit ve CO₂,
- Bütrik asit,
- Aseton, bütanol, isoproponol ve CO₂,
- **CH₄ ve CO₂**

Buna, asetik asitten metan üretimi ya da glikozdan alkol üretimi örnek olarak gösterilebilir.



Asetik asit molekülünün metil grubundaki karbonun oksidasyon basamağı -3 iken, karboksil grubundaki karbonun oksidasyon basamağı +3'tür. Asetik asit molekülündeki karbonlardan, metil grubundaki karbonun -3, karboksil grubundaki karbonun +3 değerlikte olmasından dolayı, molekülün ortalama oksidasyon basamağı sıfır (0) olur. Ancak, reaksiyon ürünlerinde metandaki karbonun oksidasyon basamağı -4 ve karbondioksitteki karbonun oksidasyon basamağı ise +4'tür. Bu durumda karboksil grubundaki karbon elektron vericisi, ve metil grubundaki karbon ise elektron alıcısıdır. Böylece, bu redoks reaksiyonu harici bir elektron alıcısına ihtiyaç duymaksızın gerçekleşebilir.

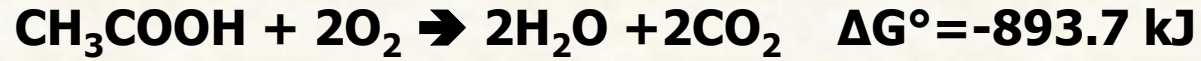
Fermantasyon, karbon kaynağının kısmi oksidasyonu olduğu için, aerobik solunuma göre karbon kaynağındaki enerjinin oldukça düşük bir kısmı açığa çıkar. Mesela, asetik asit molekülünün tam oksidasyonu;



Şeklindedir.



Fermantasyon, karbon kaynağının kısmi oksidasyonu olduğu için, aerobik solunuma göre karbon kaynağındaki enerjinin oldukça düşük bir kısmı açığa çıkar. Mesela, asetik asit molekülünün tam oksidasyonu;



Şeklindedir.

Bu yüzden, asetik asitten metan üretiminde ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4$), asetik asit molekülünün tamamı biyokimyasal reaksiyona girdiğinde, içerisindeki potansiyel kimyasal enerjinin sadece %8,5' i açığa çıkar. Unutulmamalıdır ki, bu hesap asetik asitin tamamının katabolik reaksiyonda kullanılması hali içindir, anabolizma için tüketilecek bir miktar asetik asit ihmal edilmiştir.

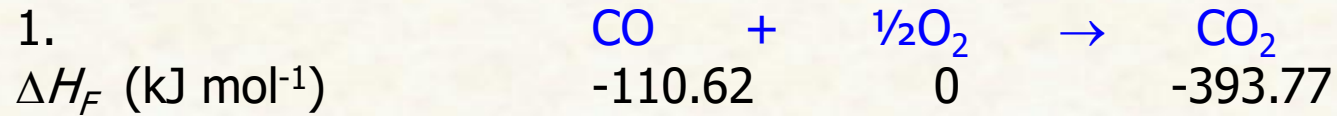
Asetik asitin anaerobik fermantasyonu ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4$) ve tam oksitlenmesi ($\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 \rightarrow \dots$) halindeki enerji farkı CH_4 'dadır ve bu kimyasal enerji metanın yanmasıyla



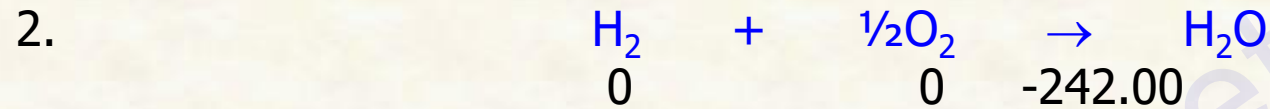
Reaksiyonuna göre açığa çıkar.



Calculation of the enthalpy of reactions:



$$\Delta H_R = -393.77 - (-110.62) = -283.15 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ CO}$$



$$\Delta H_R = -242.00 - 0 = -242.00 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$$



$$\Delta H_R = [-393.77 + 2(-242.00)] - (-74.86) = -802.91 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ CH}_4$$



$$\Delta H_R = [2(-393.77) + 3(-242.00)] - (-84.74) = -1428.8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_6$$





Utilizing Hess's law:

$$\text{Reactants} \rightarrow \text{Standard State Elements} \quad \Delta\text{H} = \Delta\text{H}_a + \Delta\text{H}_b = 75 + 0 = 75 \text{ kJ}$$

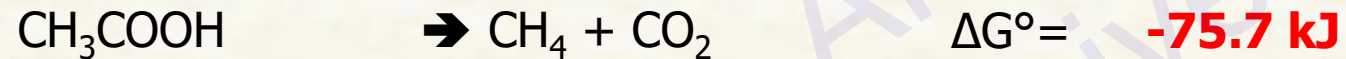
$$\text{Standard State Elements} \rightarrow \text{Products} \quad \Delta\text{H} = \Delta\text{H}_c + \Delta\text{H}_d = -394 - 572 = -966 \text{ kJ}$$

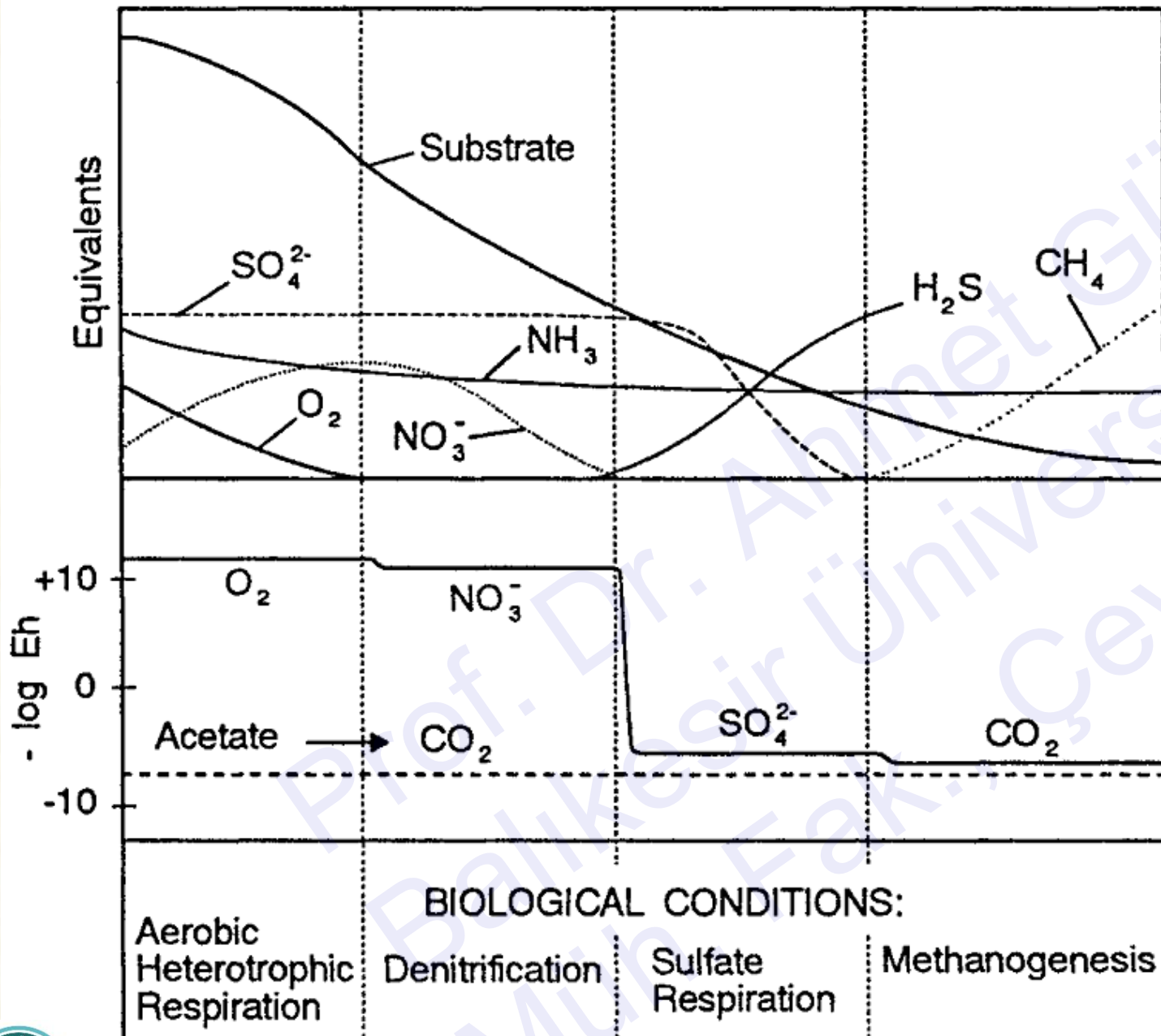
$$\text{Reactants} \rightarrow \text{Products} \quad \Delta\text{H} = 75 - 966 = -891 \text{ kJ}$$



Asetik asitin metan fermantasyonu ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4$) öncesi için gerekli olan oksidant ihtiyacı ile metana dönüşümünden ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \dots$) sonra metanın oksitlenmesi için gerekli oksidant ihtiyacı aynıdır. Çünkü fermantasyon esnasında organik madde oksitlenmemiştir. Metanın oksidasyonunda ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \dots$), 16 g metan için 64 g KOİ'ye ihtiyaç vardır (4 g KOİ/g CH_4). Bu durumda, herhangi bir organik atıktan 1g CH_4 üretildiğinde 4 g KOİ harcanmıştır/tüketilmiştir.

ÖZETLE,





Modeling subsurface biodegradation of non-aqueous phase liquids
 PHILLIP C. DE BLANC, DAENE C. MCKINNEY and GERALD E. SPEITEL, JR.

ÖZET

%8.5'lik enerji farkı nasıl hesaplanır?

Reaksiyon	ΔG° , kJ
Anae: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-75,7
Ae: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 64 g KOİ	-818,0
$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ 64 g KOİ	-893,7

- Biyokimyasal reaksiyonlarda elektron alıcısı olan bileşenin formu indirgendiğçe ($\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{MnO}_2 > \text{FeOH} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_2$) açığa çıkan serbest enerji azalır, mikrobiyal dönüşüm (mikroorganizma oluşumu-çamur üretimi) de düşer.
- Asetik asitin anaerobik fermantasyonu ile KOİ değişmez.

- Asetik asitin anaerobik fermantasyonunda, molekül içerisindeki kimyasal enerjinin sadece **%8,5'i** açığa çıkar, kalan kimyasal enerji metandadır.
- Anaerobik fermantasyon ile açığa çıkan enerji az olduğundan mikrobiyal aktivite/çoğalma düşüktür. Bu yüzden anaerobik reaktörlerde çamur üretimi düşüktür ve reaktörde yüksek konsantrasyonlarda mikroorganizma bulunması istenir.
- Biyokimyasal reaksiyonlarda elektron alıcısı olan bileşenin formu indirgendiğçe ($\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{MnO}_2 > \text{FeOH} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_2$) açığa çıkan serbest enerji azalır, mikrobiyal dönüşüm de düşer.



ÖZET

▪Biyokimyasal reaksiyonlarda ortamın ORP değeri ne kadar pozitif ise birim elektron transferi başına açığa çıkan enerji de o kadar yüksektir ($\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{MnO}_2 > \text{FeOH} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_2$).

▪Mesela reaktöre nitrat ilavesi ortamın ORP değerini yükseltir.



$\Delta G'$: Standart olmayan şartlar ve pH 7

▪Solunum harici elektron alıcısı gerektirir:

- Aerobik solunumda elektron alıcısı: O_2
- Anaerobik solunumda: NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2

▪Fermentasyonda harici elektron alıcısı gerekmez, fermente olan molekül hem elektron alıcısı, hem de elektron vericisidir.

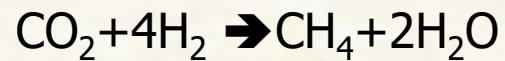
Table 16.6 Stoichiometric values of COD and TOC per unit mass for different pure organic compounds $C_nH_aO_bN_d$, the COD/TOC values and the mean carbon oxidation state for these compounds and the estimated CH_4 % in the biogas

Compound	n	a	b	d	gCOD/ g $C_nH_aO_bN_d$	gTOC/ g $C_nH_aO_bN_d$	COD/ TOC	C-ox. state	CH_4 %
Methane	1	4	0	0	4	0.75	5.33	-4	100
Ethane	2	6	0	0	3.73	0.8	4.67	-3	87.5
Methanol	1	4	1	0	1.5	0.38	4	-2	75
Ethanol	2	6	1	0	2.09	0.52	4	-2	75
Cyclohexane	6	12	0	0	3.43	0.86	4	-2	75
Ethylene	2	4	0	0	3.43	0.86	4	-2	75
Palmitic acid	16	32	2	0	3.43	0.75	3.83	-1.75	72
Acetone	3	6	1	0	2.21	0.62	3.56	-1.33	67
Ethylene glycol	2	6	2	0	1.29	0.39	3.33	-1	62.5
Benzene	6	6	0	0	3.08	0.92	3.33	-1	62.5
Betaine	5	11	2	1	1.64 ^a	0.51	3.2	-0.8	60
Glycerine	3	8	3	0	1.22	0.39	3.11	-0.67	58
Phenol	6	6	1	0	2.38	0.77	3.11	-0.67	58
Lysine	6	14	2	2	1.53	0.49	3.11	-0.67	58
Phenyl alanine	9	11	2	1	1.94	0.65	2.96	-0.44	56
Insuline	254	377	75	65	1.45	0.53	2.72	-0.08	51
Glucose	6	12	6	0	1.07	0.4	2.67	0	50
Lacitic acid	3	6	3	0	1.07	0.4	2.67	0	50
Acetic acid	2	4	2	0	1.07	0.4	2.67	0	50
Citric acid	6	8	7	0	0.75	0.38	2	1	37.5
Glycine	2	5	2	1	0.64	0.32	2	1	37.5
Formic acid	1	2	2	0	0.35	0.26	1.33	2	25
Oxalic acid	2	2	4	0	0.18	0.27	0.67	3	12.5
Carbondioxide	1	0	2	0	0	0.27	0	4	0

^a Measured COD. Theoretical: with standardised bi-chromate COD test no COD will be measured



When hydrogen is available, most of the remaining methane is formed from the reduction of carbon dioxide. CO₂ acts as an acceptor of the hydrogen atoms removed from the organic compounds by the enzymes. Since **carbon dioxide is always present in excess in an anaerobic reactor, its reduction to methane is not the limiting factor in the process.** The methane formation from the reduction of the carbon dioxide is shown below:



(microbial groupe: hydrogenotrophic methanogenic organisms)

The overall composition of the biogas produced during anaerobic digestion varies according to the environmental conditions prevailing in the reactor. The composition changes quickly during the initial start-up of the system and also when the digestion process is inhibited. For reactors operating in a stable manner the composition of the biogas produced is reasonably uniform. However, the carbon dioxide/methane ratio can vary substantially, depending on the characteristics of the organic compound to be degraded. In the anaerobic treatment of domestic sewage, typical methane and carbon dioxide fractions present in the biogas are 70 to 80% and 20 to 30%, respectively.

The methane produced in anaerobic digestion processes is quickly separated from the liquid phase due to its **low solubility in water.** This results in a high degree of degradation of the liquid wastes, once this gas leaves the reactor to the gaseous phase. On the other hand, carbon dioxide is **much more soluble in water than methane,** and leaves the reactor partly as gas and partly dissolved in the liquid effluent.



Solunum Reaksiyonları		
HCO ₃ ⁻ → asetat	HCO ₃ ⁻ + 4H ₂ + H ⁺ → CH ₃ COO ⁻ + 4H ₂ O	-104,6
HCO ₃ ⁻ → metan	HCO ₃ ⁻ + 4H ₂ + H ⁺ → CH ₄ + 3H ₂ O	-135,6
sulfat → sülfid	SO ₄ ²⁻ + 4H ₂ + H ⁺ → HS ⁻ + 4H ₂ O	-151,9
	CH ₃ COO ⁻ + SO ₄ ²⁻ + H ⁺ → 2HCO ₃ ⁻ + H ₂ S	-59,9
nitrat → amonyak	NO ₃ ⁻ + 4H ₂ + 2H ⁺ → NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O	-599,6
	CH ₃ COO ⁻ + NO ⁻ + H ⁺ + H ₂ O → 2HCO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺	-511,4
nitrat → azot gazı	2NO ₃ ⁻ + 5H ₂ + 2H ⁺ → N ₂ + 6H ₂ O	-1120,5

Table 2.3. Selected substrates and energy yields by methanogens.

Reactions	Δ G (kJ/mol)
(A) 4H ₂ + CO ₂ → CH ₄ + 2H ₂ O	-139
(B) 4HCOO ⁻ + 2H ⁺ → CH ₄ + CO ₂ + 2HCO ₃ ⁻	-127
(C) CH ₃ COO ⁻ + H ₂ O → CH ₄ + 2HCO ₃ ⁻	-28
(D) 4CH ₃ OH → 3CH ₄ + CO ₂ + 2H ₂ O	-103
(E) 4CH ₃ NH ₂ + 2H ₂ O + 4H ⁺ → 3CH ₄ + CO ₂ + NH ₄ ⁺	-102
(F) (CH ₃) ₂ S + H ₂ O → 1.5CH ₄ + 0.5CO ₂ + H ₂ S	-74

Source: Oremland (1988). Reprinted with permission.



TABLO Su ortamlarındaki farklı elektron alıcıları için glikoz oksidasyonu-ORP-enerji ilişkisi

No	Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları	kJ/mol-Glikoz	ORP*, mV
1	Aerobik oksidasyon $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	2 877	400-700
2	Denitrifikasyon $5C_6H_{12}O_6 + 24NO_3^- + 24H^+ \rightarrow 30CO_2 + 12N_2 + 42H_2O$	2 721	250
3	Mangan İndirgenmesi $C_6H_{12}O_6 + 12MnO_2 + 24H^+ \rightarrow 6CO_2 + 12Mn^{2+} + 18H_2O$	2 027	225
4	Demir İndirgenmesi $C_6H_{12}O_6 + 24Fe(OH)_3 + 48H^+ \rightarrow 6O_2 + 24Fe^{2+} + 66H_2O$	441	120
5	Sülfat İndirgenmesi $C_6H_{12}O_6 + 3SO_4^{2-} \rightarrow 6CO_2 + 3S^{2-} + 6H_2O$	-492-382	-220
6	Etanol fermantasyonu $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2CH_3CH_2OH$	-244	~ -100
7	Metan Fermantasyonu $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CO_2 + 3CH_4$?	-250 ~ -400

Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications sh 460 *oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP)

1_Environmental Biotechnology-Principles and Applications Bruce E Rittmann Perry L McCarty, p 133.

