



# 4181 Anaerobik Arıtma Sistemlerinde Proses Tasarımı

## 5. Ders

### ANAEROBİK BİYOKİMYA

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY

Balıkesir Üniversitesi,

Mühendislik Fakültesi

Çevre Müh. Böl.

Çağış/Balıkesir

[agunay@balikesir.edu.tr](mailto:agunay@balikesir.edu.tr)

[ahmetgunay2@gmail.com](mailto: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/>



# ANAEROBİK BİYOKİMYA

**Biyogaz üretimi**  
**Anaerobik biyokimyasal reaksiyon**  
**Biyokimyasal dönüşüm**  
**Biyokütle oluşumu**  
**Hücrelerin ampirik formülü**

**Anabolizma ve Katabolizma:** Bakteriler enerjilerini temin etmek için organik atıkları oksitlerler ve çoğalmak (yeni hücre üretimi) için protein ve polisakarit sentezlerler. Dolayısıyla, bakteriyel metabolizma iki bileşenden oluşur.

**Katabolizma (ayrışma):** enerji üretimi için organik bileşenler ayrıştırılır (kompleks organik bileşenlerin ayrıştığı biyokimyasal reaksiyon). Reaksiyon ekzotermiktir ve kinetik enerji kazanılır.

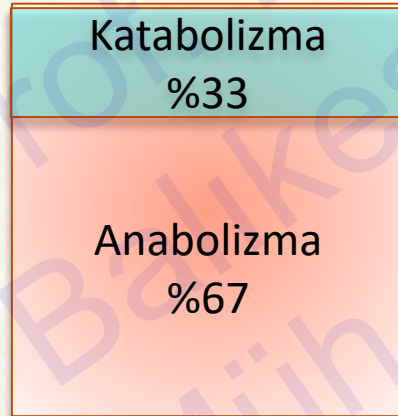
**Anabolizma (çoğalma):** yeni hücre teşkili için hücre bileşenlerinin sentezi (kompleks organik bileşenlerin üretildiği biyokimyasal reaksiyon).



**Bu basitleştirilmiş reaksiyonun gerçekleşmesinde anobolik ve katabolik reaksiyonlar ayırt edilmez.**

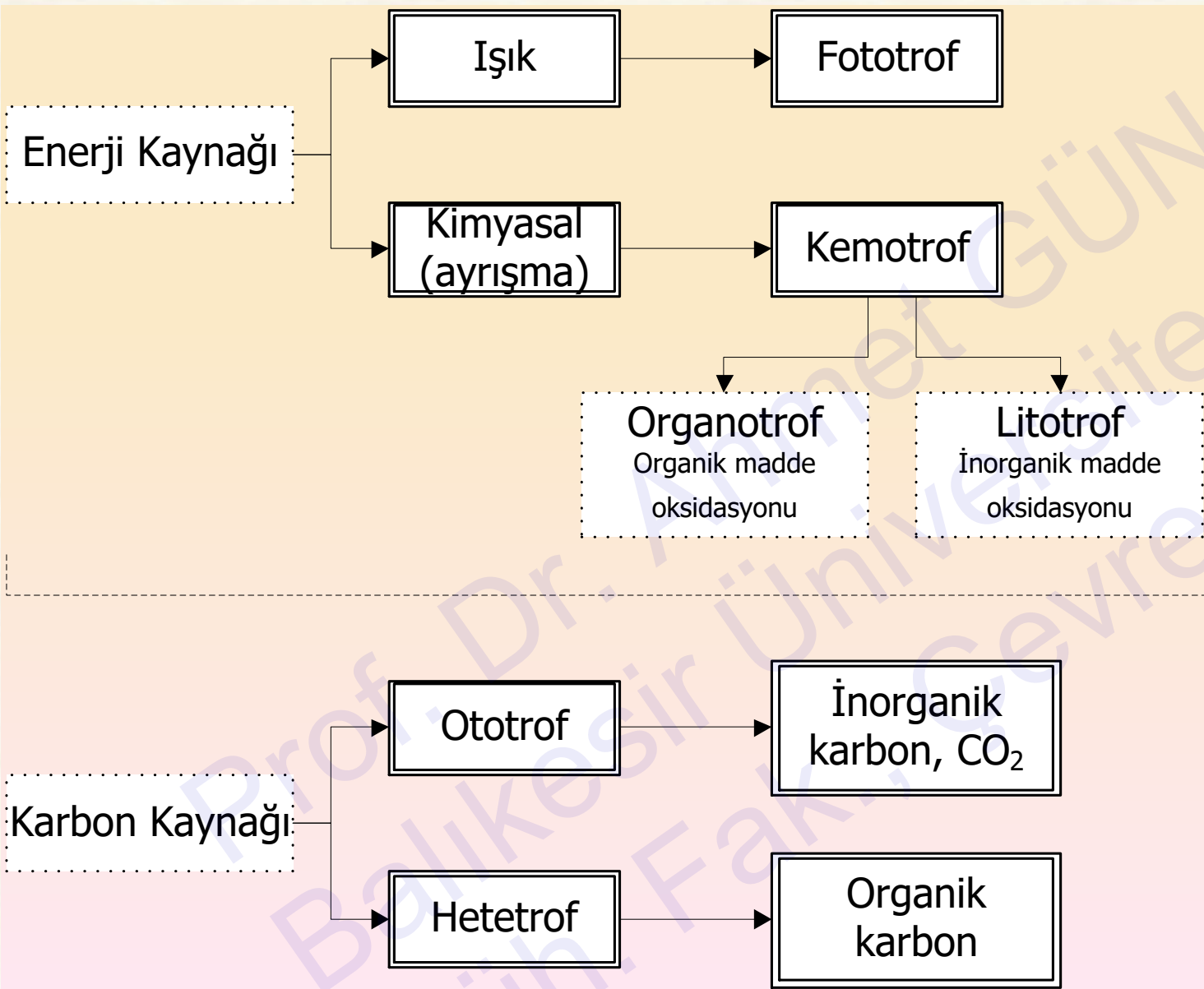
**Metabolizma:** bu kavram tüm enerji reaksiyonlarını kapsar, endotermik reaksiyon ile enerji kazanılır ve yeni hücre sentezlenir.

**AEROBİK  
METABOLİZMA**



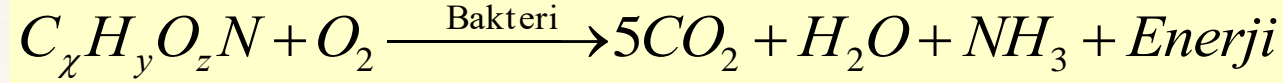
**ANAEROBİK  
METABOLİZMA  
(Metanojenik  
metabolizma)**



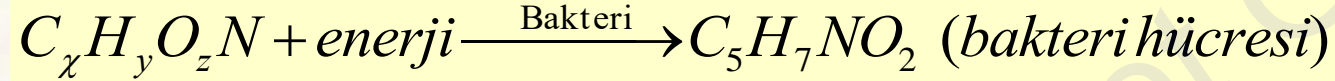




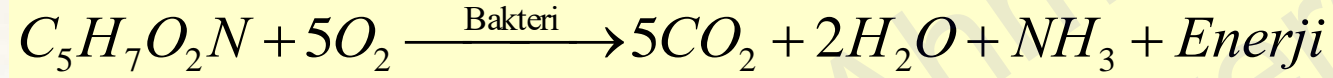
**Katabolizma (ayrışma):** Ekzotermik reaksiyon



**Anabolizma (sentez):** Endotermik reaksiyon (potansiyel enerji kazanma)



**Atoliz (Autolysis-içsel solunum, kendiliğinden ölme):**



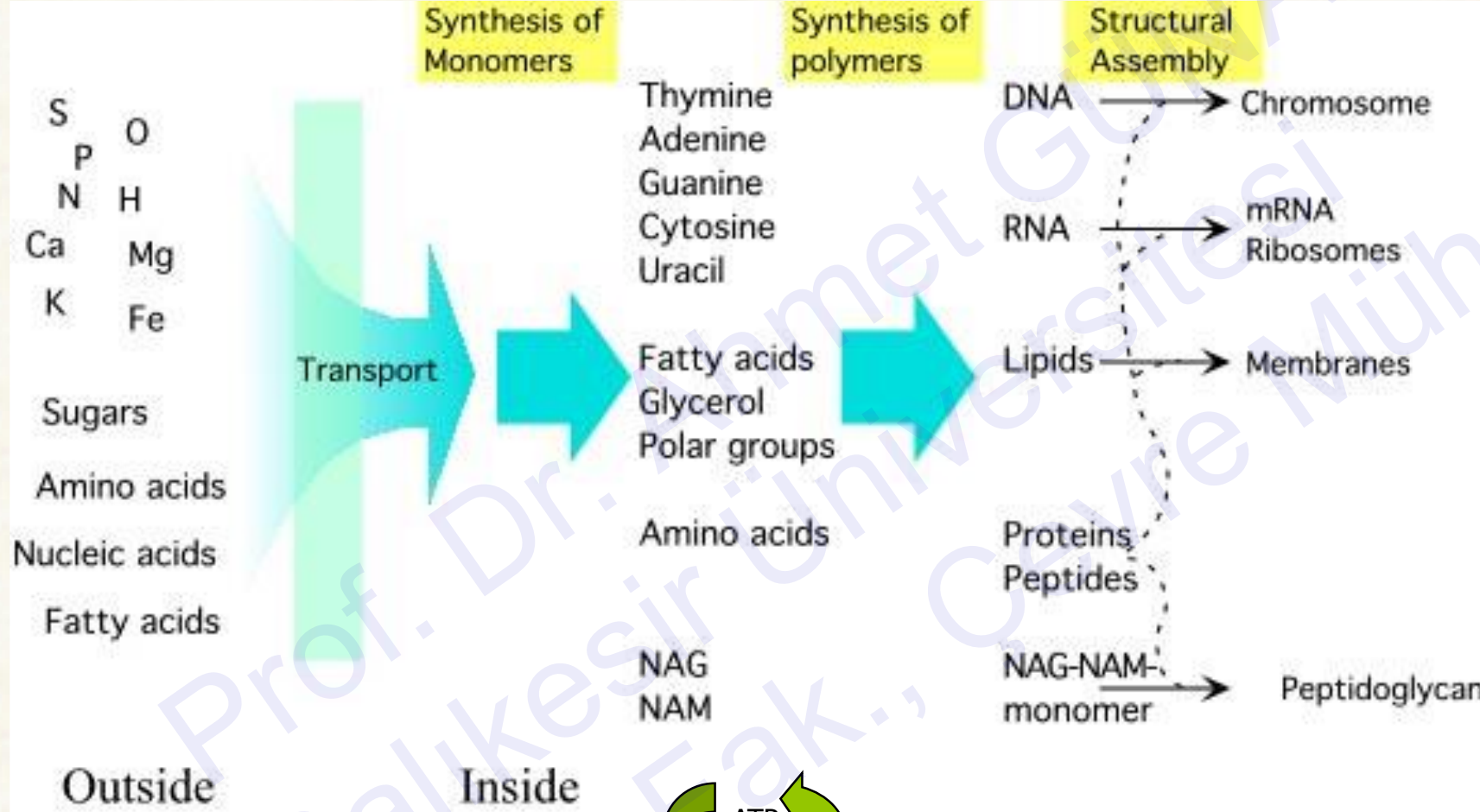
Genel bir yaklaşım olarak aerobik biyokimyasal reaksiyonlarda kullanılabilir BOİ'nin ~1/3'ü katabolik reaksiyonlarda, ~2/3'ü anabolik reaksiyonlarda kullanılır. **Bu yüzden aerobik sistemlerde çamur üretimi fazladır.**

**İçsel solunum, katabolik reaksiyonun bir formudur. Hücre bileşenlerinin %20-25'i (hücre duvarı, hücre zarı, DNA, RNA gibi yapılar) biyo-ayrışmaya dirençli olduğu için atoliz reaksiyonu tam olarak gerçekleşmez.**

**Raw materials**

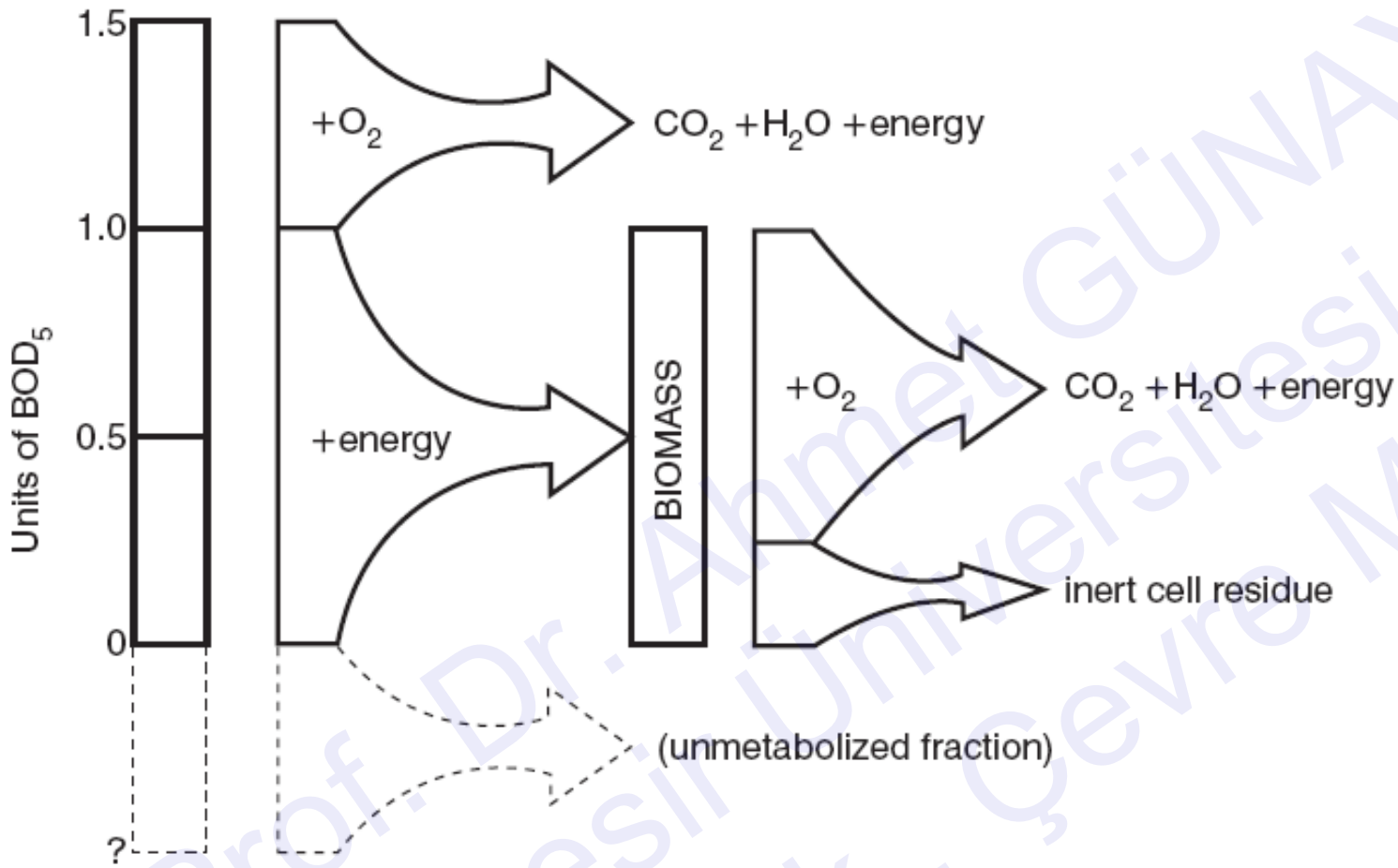
**Anabolizma**

**Complex Bio molecules**



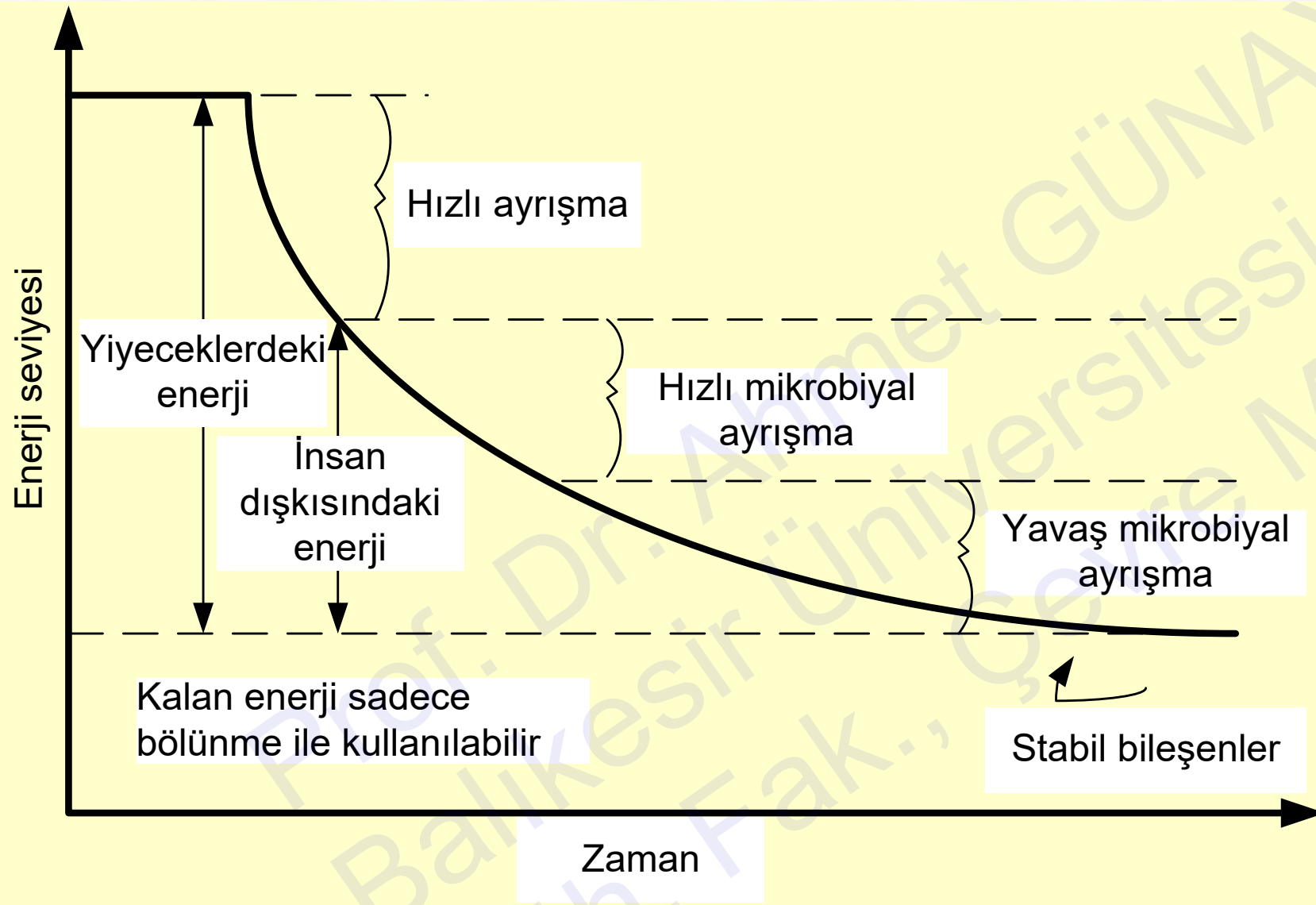
**Katobolizma**





Note: In a real (finite time) continuous microbiological reactor some of the organic matter (ie BOD) in the influent escapes oxidation; in batch culture at infinite time the unmetabolized fraction is zero.

**Figure 3.4** *The Catabolic, Anabolic and Autolytic Reactions of Aerobic Microbiological Oxidation*



**ŞEKİL:** Dışkıdaki bileşenlerin enerji seviyeleri



# BİYOKİMYASAL DÖNÜŞÜM



**TABLO** Biyolojik proseslerde tipik  $k$ ,  $Y$  ve  $\theta_c^m$  deęerleri

	$Y$	$k$	$\theta_c^m$
<b>Aerobik prosesler</b>			
Organik madde giderimi	0,45 (g UKM/g KOİ)	22 (g KOİ / g UKM-gün)	0,1-0,2 (gün)
Nitrifikasyon	0,36 (g UKM/g N)	2,0 (g N / g UKM-gün)	1,5 (gün)
$S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	0,59 (g UKM/g S)	2,5 (g S / g UKM-gün)	0,6 (gün)
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (pH $\approx$ 2,7)	0,0075 (g UKM/g Fe)	60,0 (g Fe / g UKM-gün)	2,2 (gün)
$H_2 \rightarrow H_2O$	0,36 (g UKM/g $H_2$ )	1,3 (g $H_2$ /g UKM-gün)	0,5 (gün)
<b>Anaerobik prosesler</b>			
Denitrifikasyon	0,35 (g UKM/g KOİ)	14,0 (g KOİ/g UKM-gün)	0,2 (gün)
$SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$	0,10 (g UKM/g KOİ)	9,3 (g KOİ/g UKM-gün)	1,0 (gün)
<b>Metan fermantasyonu</b>			
Yaęlar	0,031 (g UKM/g KOİ)	8,4 (g KOİ/g UKM-gün)	3,8 (gün)
Proteinler	0,081 (g UKM/g KOİ)	8,4 (g KOİ/g UKM-gün)	3,8 (gün)
Karbonhidratlar	0,230 (g UKM/g KOİ)	8,4 (g KOİ/g UKM-gün)	3,8 (gün)
Arıtma çamurları	0,081 (g UKM/g KOİ)	8,4 (g KOİ/g UKM-gün)	3,8 (gün)

**Kaynak:** Terence P. Driscoll, (2008) *Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal*, Water Environment Federation, WEF Manual of Practice No. FD-3, 601 Wythe Street, Alexandria, VA 22314-1994 USA, p469



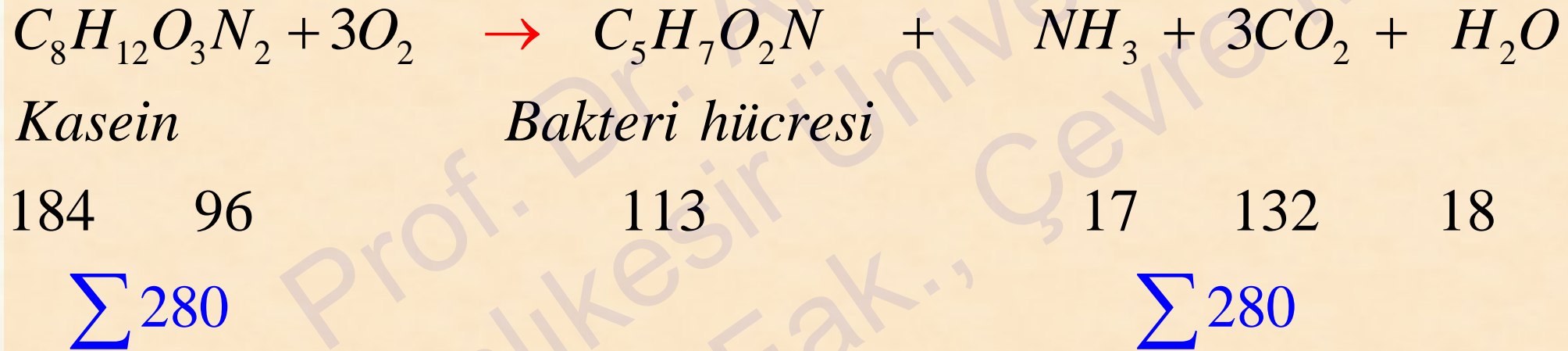
## Mikrobiyal stokiometri

Mikrobiyal reaksiyonlar oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarıdır ve reaksiyona birden fazla bileşen girer.

Mikroorganizmalar hem reaksiyonu katalizler, hem de reaksiyonun ürünüdür.

Mikroorganizmalar çoğu kimyasal reaksiyonu, enerji elde etmek ve hücrenin hayati fonksiyonlarını devam ettirmek için gerçekleştirir.

Stokiometride, mikrobiyal reaksiyonlardaki **elementlerin dengelenmesinin (kütle dengesinin)** yanında, **elektronlar, yükler ve enerji** de denkleştirilir.



Mikroorganizmalar tarafından 184 g kasein tüketildiğinde 96 g oksijen sağlanmalıdır, 113 g bakteri hücresi ve 17 g NH<sub>3</sub> açığa çıkar.





Bu reaksiyonda kaseinin bir kısmı tam olarak CO<sub>2</sub>'e oksitlenir ve kasein elektron verici sübstrattır. Kalan kasein ise yeni hücre sentezinde karbon kaynağı olarak kullanılır.

Bakteri hücreleri oldukça kompleks olmasına rağmen **C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N** ampirik formülü ile karakterize edilir. Hücreler; karbonhidratları, proteinleri, yağları ve bir kısmı yüksek moleküler ağırlıklı nükleik asitleri içerir.

Eğer mikroorganizmalar azot ya da fosfor gibi makronütrientlerin kısıtlı olduğu bir ortamda çoğalırlarsa, daha fazla yağlı bileşenleri ya da karbonhidratları içerme eğilimindedirler ve hücrenin yapısında bu makronütrientler azalma eğilimindedir.

Bakteri hücreleri %6-15 arasında , tipik **%12 azot** içerir.

Gerçekte mikroorganizmalar bu dört elementin dışında fosfor, kükürt, demir ve eser miktarda bulunan başka elementleri de içerir. Ancak, çoğu pratik çalışma için bu dört element yeterlidir. Fosfor kuru bakteri hücrelerinin % 2'si kadar bulunur. Mesela **1000 kg kasein giderildiğinde 0,02\*(113/184)=12 kg PO<sub>4</sub>-P** gerekir.

Mikrobiyal reaksiyonların stokiometrisini ortaya koymak için;

- Bakteri hücrelerinin ampirik formülünü bilmek gerekir.
- Elektron verici sübstrat bileşenin oksitlenmesiyle açığa çıkan enerjinin, yeni hücre sentezi ve hücrenin enerji tüketimi maksatlarıyla kullanılan fraksiyonlarının bilinmesi gerekir. Diğer bir ifade ile, substrat bileşenindeki kimyasal enerji hücreler tarafından, ya yeni hücre sentezi ya da hücrenin ihtiyaç duyduğu enerji maksadıyla kullanılır. Bu enerji kullanım fraksiyonunun bilinmesi ya da hesaplanması gerekir.
- Anabolizma ve katabolizma için enerji oranları bilinmelidir.





## Macronutrients

C = most organic compounds

H = "

O = "

P = energy transformations

K = nerve impulse

I = thyroxin

N = proteins

S = protein bonds, certain amino acids

Ca = bone

Fe = hemoglobin

## Classification by abundance

Bulk nutrients (g/kg): H, C, N, O, S

Macronutrients: P, K, Ca, Mg, Na

Micronutrients (mg/kg); often toxic in amounts greater than needed

Photosynthesis = Mg, Mn, Fe, Cl, Zn, V

Nitrogen metabolism = Mo, B, Co, Fe

Other metabolisms = Mn, B, Co, Cu, Si, I, Br, Ni

## Non-essential elements may be taken up

Toxic = Hg, Pb, Pu

Radioisotopes = Sr, Rb, U, Pu

## Vitamins

Many vitamins cannot be synthesized; must be in diet

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY, Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Müh. Böl. Çağış/Balıkesir, agunay@balikesir.edu.tr, ahmetgunay2@gmail.com



TABLE Elemental Composition of a Microbial Cell Atomic Cell Dry Element

**TABLE 11.1 Elemental Composition of a Microbial Cell**

Element	Symbol	Atomic Weight	Cell Dry Weight (%) <sup>a</sup>	Element Ratio <sup>b</sup>	Formula <sup>c</sup>	Weight (%)
Carbon	C	12.01	50	4.2	5	53.1
Hydrogen	H	1.00	8	8.0	7	6.2
Oxygen	O	16.00	20	1.3	2	28.3
Nitrogen	N	14.01	14	1.0	1	12.4
Phosphorus	P	30.97	3	0.097		
Sulfur	S	32.07	1	0.031		
Potassium	K	39.10	1	0.026		
Calcium	Ca	40.08	0.5	0.012		
Magnesium	Mg	24.30	0.5	0.021		
Iron	Fe	55.85	0.2	0.0036		
Other			~1.8			

***Biyokimyasal reaksiyonlarda yeni hücre sentezi için temel bes elementleri olan N ve P dışında mikronütrientlerin de mevcut olması gerekir.***

<sup>a</sup>Based on *E. coli*.

<sup>b</sup>Apparent stoichiometric formula of *E. coli* based on cell dry weight.

<sup>c</sup>Useful stoichiometric ratio often used to write the components of a cell as a chemical compound formula.

John.Wiley.and.Sons.Environmental.Biology.for.Engineers.and.Scientists.ebook-TLFeBOOK



**Tablo:** Karışık kültürler için prokaryotik hücrelerin ampirik formülleri

**Table 2.1** Empirical chemical formulas for prokaryotic cells

Empirical Formula	Formula Weight	COD' Weight	% N	Reference	Growth Substrate and Environmental Conditions
<i>Mixed Cultures</i>					
$C_5H_7O_2N$	113	1.42	12	1	casein, aerobic
$C_7H_{12}O_4N$	174	1.33	8	2	acetate, ammonia N source, aerobic
$C_9H_{15}O_5N$	217	1.40	6	2	acetate, nitrate N source, aerobic
$C_9H_{16}O_5N$	218	1.43	6	2	acetate, nitrite N source, aerobic
$C_{4.9}H_{9.4}O_{2.9}N$	129	1.26	11	3	acetate, methanogenic
$C_{4.7}H_{7.7}O_{2.1}N$	112	1.38	13	3	octanoate, methanogenic
$C_{4.9}H_9O_3N$	130	1.21	11	3	glycine, methanogenic
$C_5H_{8.8}O_{3.2}N$	134	1.16	10	3	leucine, methanogenic
$C_{4.1}H_{6.8}O_{2.2}N$	105	1.20	13	3	nutrient broth, methanogenic
$C_{5.1}H_{8.5}O_{2.5}N$	124	1.35	11	3	glucose, methanogenic
$C_{5.3}H_{9.1}O_{2.5}N$	127	1.41	11	3	starch, methanogenic





**Tablo:** Saf kültürler için prokaryotik hücrelerin ampirik formülleri

Empirical Formula	Formula Weight	<u>COD'</u> Weight	% N	Reference	Growth Substrate and Environmental Conditions
<i>Pure Cultures</i>					
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N	114	1.47	12	4	bacteria, acetate, aerobic
C <sub>5</sub> H <sub>8.33</sub> O <sub>0.81</sub> N	95	1.99	15	4	bacteria, undefined
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N	102	1.33	14	4	bacteria, undefined
C <sub>4.17</sub> H <sub>7.42</sub> O <sub>1.38</sub> N	94	1.57	15	4	<i>Aerobacter aerogenes</i> , undefined
C <sub>4.54</sub> H <sub>7.91</sub> O <sub>1.95</sub> N	108	1.43	13	4	<i>Klebsiella aerogenes</i> , glycerol, $\mu = 0.1 \text{ h}^{-1}$
C <sub>4.17</sub> H <sub>7.21</sub> O <sub>1.79</sub> N	100	1.39	14	4	<i>Klebsiella aerogenes</i> , glycerol, $\mu = 0.85 \text{ h}^{-1}$
C <sub>4.16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>1.25</sub> N	92	1.67	14	5	<i>Escherichia coli</i> , undefined
C <sub>3.85</sub> H <sub>6.69</sub> O <sub>1.78</sub> N	95	1.30	15	5	<i>Escherichia coli</i> , glucose
Highest	218	1.99	15		
Lowest	92	1.16	6		
Median	113	1.39	12		

Alg: C<sub>106</sub>H<sub>263</sub>O<sub>110</sub>N<sub>16</sub>P

Aerobik bakteri: C<sub>60</sub>H<sub>87</sub>O<sub>23</sub>N<sub>12</sub>P

**Bruce E. Rittmann** and **Perry L. McCarty** *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, McGraw-Hill Series, p129





## PROSES PERFORMANSI

### Biyolojik prosesi etkileyen parametreler;

- Giderilecek bileşenin konsantrasyonu, kimyasal yapısı,
- metabolites (specific or as dissolved organic carbon, DOC)
- Ayrışma ve nihai ürünler, ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , ethene, ethane),
- Nütrientler (e.g.,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )
- Elektron alıcıları ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Fe(III), Mn(IV),  $\text{SO}_4^{2-}$ )
- İndirgenmiş elektron alıcıları ( $\text{NO}_2^-$ , Fe(II), Mn(II),  $\text{S}^{2-}$ )
- Elektron vericileri
- Çevresel parametreler (pH, redox potential, electrical conductivity, temperature)
- Mikrobiyal populasyon (mikroorganizma konsantrasyonu, ayrıştırıcılar, denitrifiers)



## KİNETİK KATSAYILAR

Parametre	Birim	Aerobik (20 °C)	Anaerobik
▪ Y (35 °C)	g VSS/g bKOİ	0.3-0.5 (0.4-0.6)	0.05-0.10 (0.08)
▪ K <sub>d</sub> (35 °C)	g VSS/g VSS·d	0.06-0.2 (0.12)	0.02-0.04 (0.03)
▪ μ <sub>max</sub>		3-13 (6)	
○ 35 °C	g/d·d		0.30-0.38 (0.35)
○ 30 °C	g/d·d		0.22-0.28 (0.25)
○ 25°C	g/d·d		0.18-0.24 (0.20)
▪ K <sub>s</sub>		5-40 (20) (25-100)	
○ 35 °C	mg/L		60-200 (160)
○ 30 °C	mg/L		300-500 (360)
○ 25°C	mg/L		800-1100 (900)

<b>AEROBİK</b>	$C_nH_aO_bN_c + O_2 \rightarrow CO_2$	$Y_{x/s} = 0,6 - 0,7$
<b>ANOKSİK</b>	$C_nH_aO_bN_c + NO_3^- \rightarrow CO_2 + N_2$	$Y_{x/s} = 0,4 - 0,5$
<b>ANAEROBİK</b>	$C_nH_aO_bN_c + \rightarrow CO_2 + CH_4$	$Y_{x/s} = 0,05 - 0,15$

**ÖRNEK:** Glikoz ağırlıkça %40 karbon, %6,71 hidrojen ve %53,29 oksijen içermektedir. Glikozun amprik formülünü ve moleküler formülünü bulunuz. (**Kaynak:** Richard E Dickerson Harry B Gray Jr Gilbert, *Chemical Principles*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 2727 Sand Hill Road, Menlo Park, California 94025, p74)

## ÇÖZÜM

100 g glikoz için her bir elementin mol sayıları;

$$C : \frac{40,00(g)}{12,011(g / mol)} = 3,33 mol C$$

$$H : \frac{6,71(g)}{1,008(g / mol)} = 6,66 mol H$$

$$O : \frac{53,29(g)}{15,999(g / mol)} = 3,331 mol O$$

Normalize etmek için mol sayıları içerisinde en küçük sayı olan 3,33'e her bir elementin mol sayıları bölüldüğünde;



elde edilir.

**CH<sub>2</sub>O** amprik formülündeki katsayılar uygun sayılarla çarpılarak (mesela 6 ile çarpılarak glikoz) karbonhidratların molekül formülleri belirlenebilir.





Bakteri hücresinin analizi için numune içerisindeki su önce buharlaştırılır ve akabinde 24 saat kadar 150 °C'de kurutulur. Daha sonra 550 °C'de yakılarak organik kısmı ve inorganik kısmı belirlenir. Kül içerisindeki inorganik kısım fosfor, kükürt, demir ve diğer inorganik elementleri içerir.

Buna göre aşağıdaki sonuçlar için C, H, O ve N içeren hücrenin organik kısmının basit ampirik formülünü bulunuz. (Bruce E. Rittmann and Perry L. McCarty *Environmental Biotechnology: Principles and Applications, McGraw-Hill Series, p130*)

▪ C: %48,9

▪ H: %5,2

▪ O: %24,8

▪ N: %9,46

**Toplam: %88,36**

▪ Kül: %9,2

▪ Diğer %2,44 (CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub> ?)

$$T = 48,9/12 + 5,2/1 + 24,8/16 + 9,46/14 = 11,5$$

$$n = 48,9/(12 \times 11,5) = 0,354$$

$$a = 5,2/(1 \times 11,5) = 0,452$$

$$b = 24,8/(16 \times 11,5) = 0,135$$

$$c = 9,46/(14 \times 11,5) = 0,0588$$

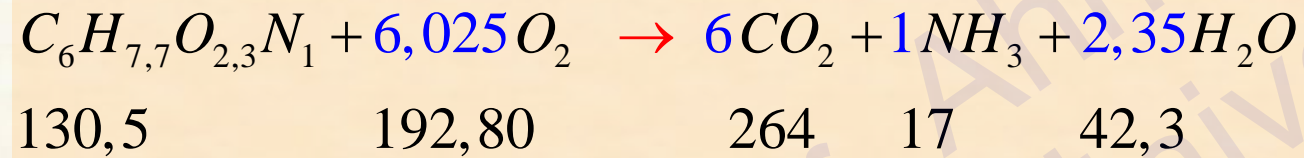
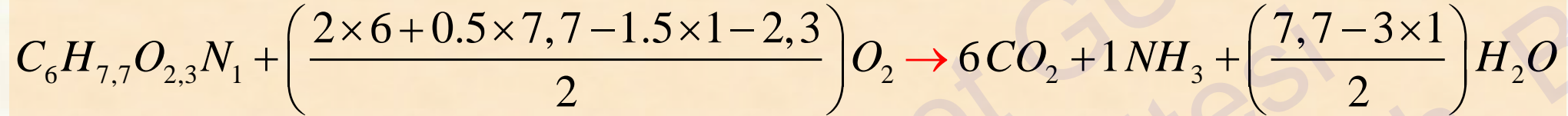
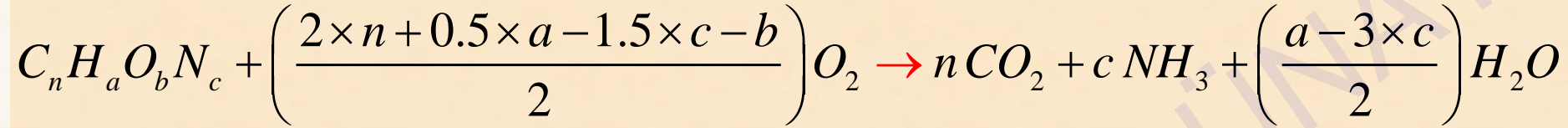
Azota göre normalize etmek için c=1 olmalıdır ve değerler 0,0588'e bölünmelidir. Sonuç formül **C<sub>6</sub>H<sub>7,7</sub>O<sub>2,3</sub>N** şeklinde olmalıdır.

Bu ampirik formülün organik kısmı için MW=6\*12+7,7\*1+2,3\*16+14\*1= **130,5 g/mol**, inorganiklerle birlikte **147,7 g/mol** olacaktır.

▪ Buna göre; C: (6\*12)/147,7=**%48,8**; H:7,7/147,7=**% 5,2**; O: **%24,91**; N: **% 9,48** (verileri karşılar)

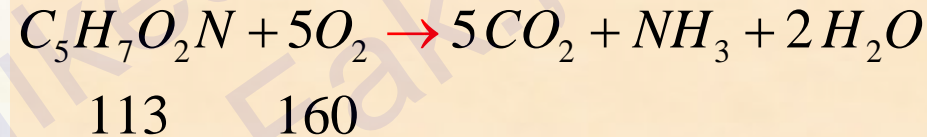


Ampirik formülü  $C_6H_{7,7}O_{2,3}N$  şeklinde olan bakteri hücresinin KOİ'si,



$$KOİ = \frac{192,80}{130,5} = 1,48 \text{ gKOİ / g hücre } (C_6 H_{7,7} O_{2,3} N)$$

Atıksu arıtma tesislerindeki fazla biyolojik çamurlar için hücre-KOİ ampirik ilişkisi;

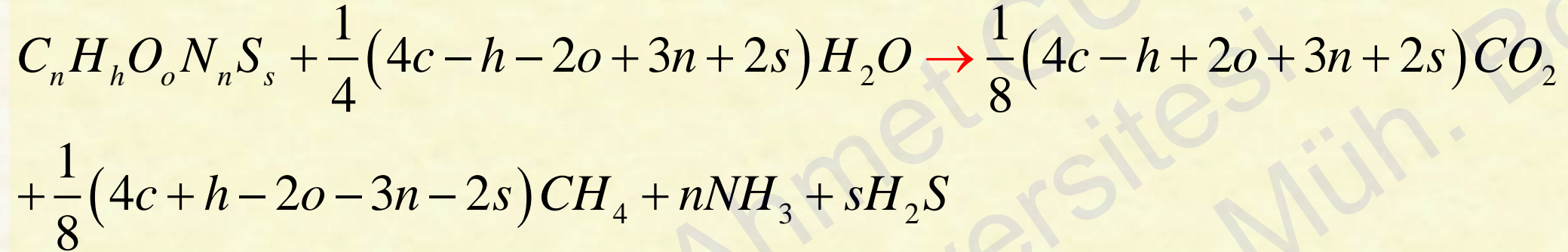


$$KOİ = \frac{160}{113} = 1,42 \text{ gKOİ / g hücre } (C_5 H_7 O_2 N)$$

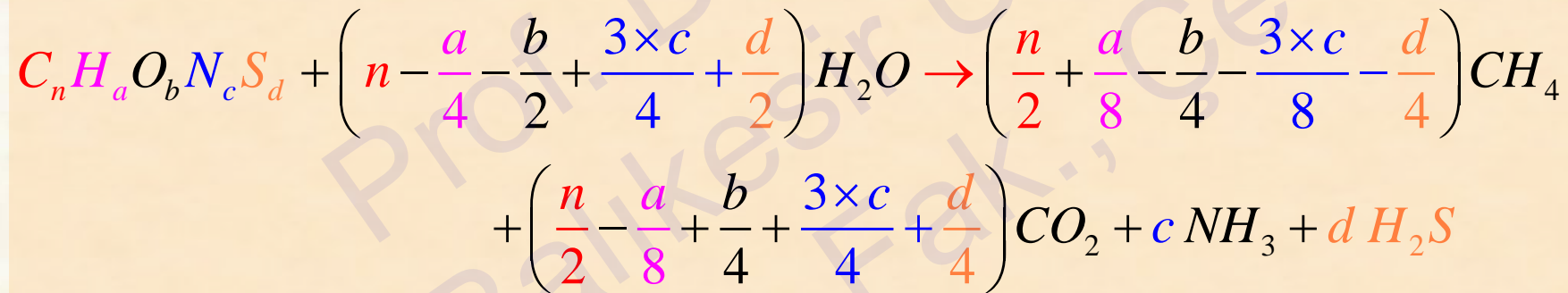


Organik maddelerin anaerobik ve aerobik ayrışması (Buswell eşitliği) sırasıyla aşağıdaki teorik denklemlere göre gerçekleşir:

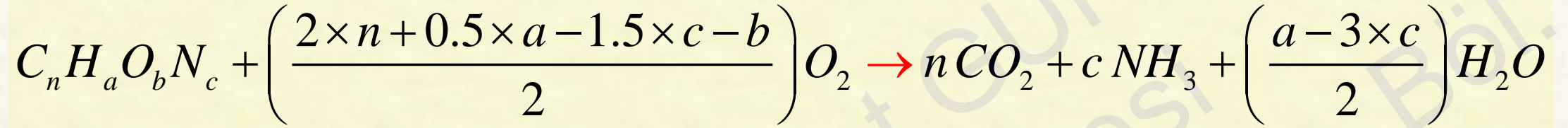
*Anaerobik;*



Denklemin farklı bir formu;



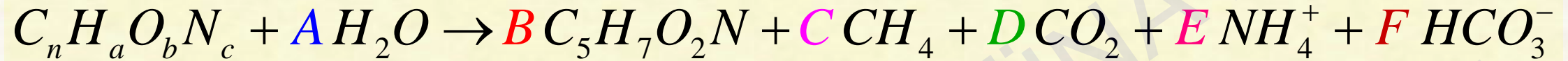
*Aerobik;*



Bu iki reaksiyonda da mikroorganizma oluşumu (çamur üretimi) yer almaz. Anaerobik sistemlerdeki çamur üretimi düşük olmakla birlikte mikrobiyal reaksiyonlar sonucu mutlaka bir miktar mikroorganizma oluşur. Aerobik sistemlerdeki çamur oluşumu ise, ayrı çamur bertaraf prosesleri tatbik etmeyi gerektirecek düzeyde fazladır.



## Mikroorganizma çoğalmasında içine alan anaerobik fermantasyon



$$A = 2n + c - b - \frac{9d fs}{20} - \frac{d fe}{4}$$

$$B = \frac{d fs}{20}$$

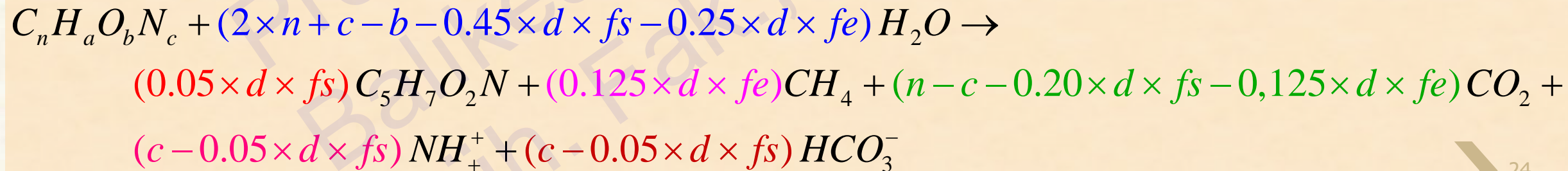
$$C = \frac{d fe}{8}$$

$$D = n - c - \frac{d fs}{5} - \frac{d fe}{8}$$

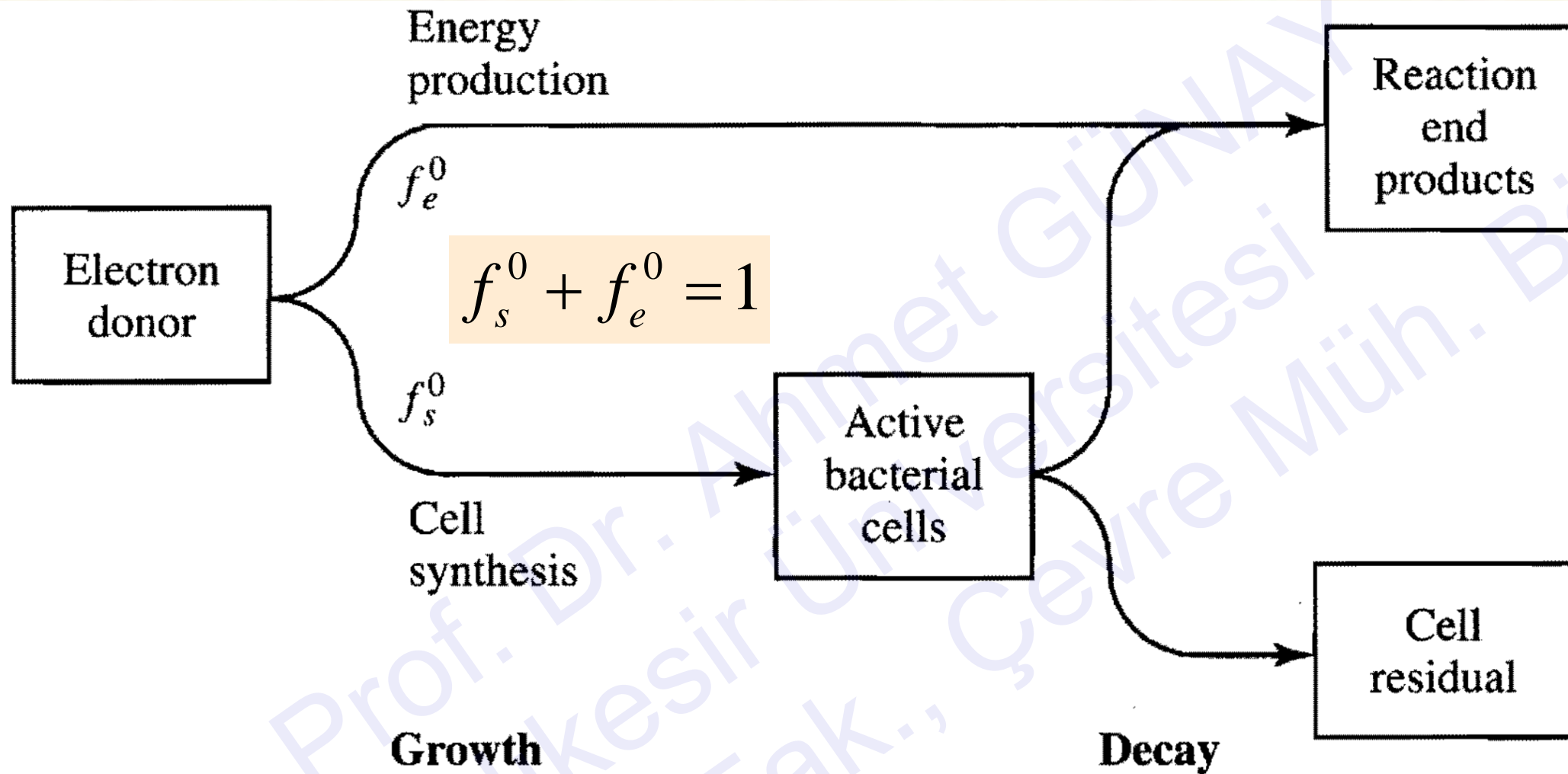
$$E = c - \frac{d fs}{20}$$

$$F = c - \frac{d fs}{20}$$

$$d = 4n + a - 2b - 3c$$







**Figure 2.1**

Utilization of electron donor for energy production and synthesis.

**Table 13.2**

Coefficients for stoichiometric equations for anaerobic treatment of various organic materials

Waste Component	Typical Chemical Formula	$f_s^0$	$Y$ g VSS <sub>a</sub> per g BOD <sub>L</sub> removed	$b$ d <sup>-1</sup>
Carbohydrates	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	0.28	0.20	0.05
Proteins	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	0.08	0.056	0.02
Fatty acids	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.06	0.042	0.03
Municipal sludge	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	0.11	0.077	0.05
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.11	0.077	0.05
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	0.15	0.11	0.05
Benzoic acid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	0.11	0.077	0.05

## Yarı reaksiyonların denkleştirilmesi: aminoasit alanin örneği

Aminoasit alanin ( $C_3H_7NO_2$ ) yarı reaksiyonunun denkleştirilmesi;



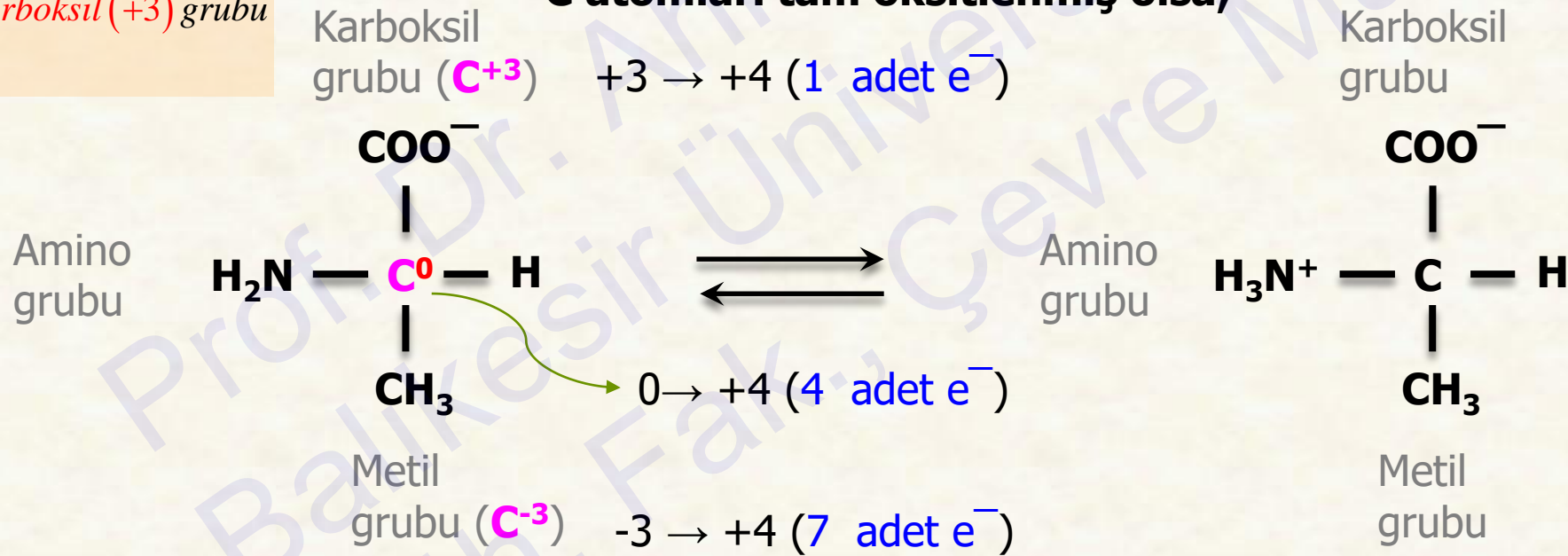
Yarı reaksiyonlarda sadece bir elementin oksidasyon basamağı değişir. Bu element aminoasit alaninde karbondur. Amino asitler yapılarında hem amino grubu ( $-NH_2$ ) hem de karboksil grubu ( $-COOH$ ) içeren bileşiklerdir. Diğer elementlerin (O, H, N) oksidasyon seviyeleri aynıdır ve sırasıyla -2, +1, ve -3'tür. Organik bileşenlerin yarı reaksiyonlarında oksitlenmiş ürün daima  $CO_2$ 'dir, aynı zamanda  $CO_3^{-2}$  ve  $HCO_3^-$  de olabilir.

Asetikasit

metil (-3) ve karboksil (+3) grubu



**C atomları tam oksitlenmiş olsa;**



**Toplam (12 adet  $e^-$ )**

## Farklı bir yöntemle;

Aminoasit alanin ( $C_3H_7NO_2$ ) oksidasyonu



89

96

KOİ=96 gO<sub>2</sub>/mol aminoasit alanin

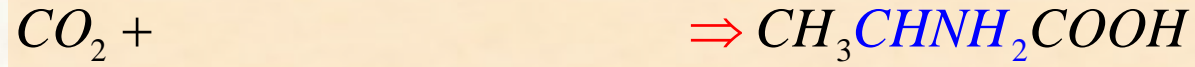
TOK=36 g C/mol aminoasit alanin

$$KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} = 4 - 1,5 \times \frac{96}{36} = 0$$

Aminoasit alanin molekülündeki 3 adet karbon atomunun ortalama oksidasyon basamağı (KOOB) 0 değerlikten CO<sub>2</sub>'deki +4'e değerliğe yükseltgenerek oksitlenecektir. Bu durumda bir mol aminoasit alaninde 3 adet C mevcut olduğundan, tamamı oksitlendiğinde **3\*4=12 adet elektron** verecektir.



**1. adım;** İlgili elementin oksitlenmiş formu sol tarafa, indirgenmiş formu sağ tarafa yazılır.



**2. adım;** reaksiyonda tüketilen ya da oluşan bileşenler ilave edilir. Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarında su çoğunlukla ürün ya da girendir (reaktant). Burada, organik maddedeki oksijeni denkleştirmek için reaktant olarak ilave edilecektir. İndirgenme yarı reaksiyonlarında elektron daima reaksiyonun sol tarafında yer almalıdır. Alaninin içindeki amino grubundaki azot indirgenmiş formda (-3 değerlikli) bulunduğundan, reaksiyonun sol tarafındaki azot indirgenmiş formu olan  $NH_3$  ya da  $NH_4^+$  formunda bulunmalıdır. Burada  $NH_3$  formunu seçelim.



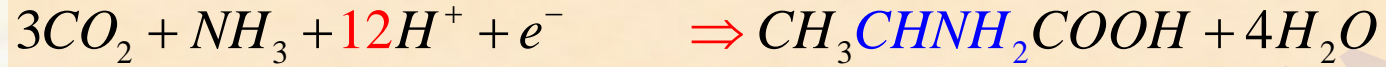
**3. adım;** İndirgenen elemente göre reaksiyon denkleştirilir. Bu denkleştirmede oksijen ve hidrojen hariç tutulur. Bu durumda karbon ve azot denkleştirilir.



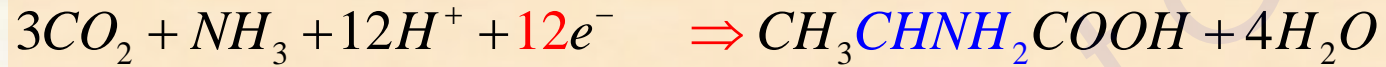
**4. adım;** Su ilave edilerek ya da çıkararak oksijen denkleştirilir. Bu denkleştirme elementel oksijen ile ya da sıfır değerlikli oksijen molekülü ile yapılmaz. Reaksiyonda oksijenin oksidasyon basamağı değişmemelidir. Su molekülündeki -2 değerlikli oksijen ile oksijen denkliği kurulur.



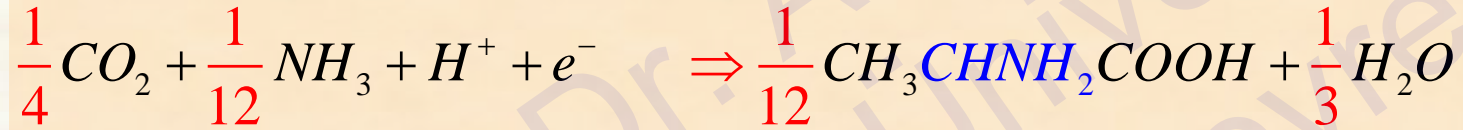
**5. adım;** H<sup>+</sup> ilave ederek hidrojen denkliği kurulur.



**6. adım;** Reaksiyonun sol tarafına yeterli elektron ilave ederek elektronlar denkleştirilir.

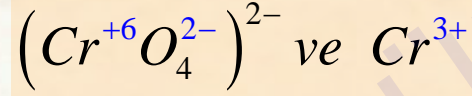


**7. adım;** reaksiyondaki elektron sayısına reaktantların ve ürünlerin mol sayıları bölünerek birim elektron başına reaksiyona giren ve çıkan bileşenler yazılır.



İnorganik bileşenlerin yarı reaksiyonları da aynı şekilde yazılabilir. Reaksiyona giren elementin reaksiyon öncesindeki ve sonrasındaki indirgenmiş ve yükseltgenmiş hali bilinmelidir.

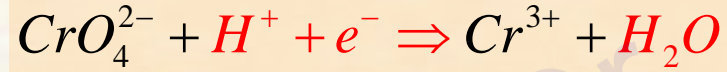
Başka bir örnek olarak kromun yarı indirgenme reaksiyonu yazılabilir. Krom sularda oksitlenmiş formda  $\text{Cr}^{6+}$  ya da indirgenmiş formda  $\text{Cr}^{3+}$  bulunur. pH nötr menzilde kromun su ortamındaki formu  $\text{CrO}_4^{2-}$  şeklinde iken asidik ortamdaki formu  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  şeklindedir.



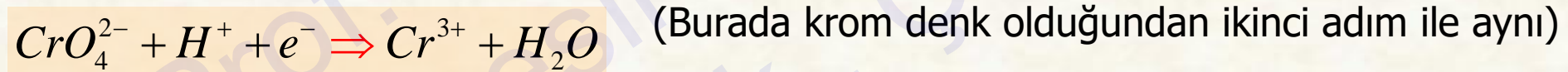
**1. adım;** İlgili elementin oksitlenmiş formu sol tarafa, indirgenmiş formu sağ tarafa yazılır.



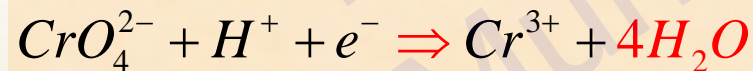
**2. adım;** reaksiyonda tüketilen ya da oluşan bileşenler ilave edilir. Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarında su çoğunlukla ürün ya da girendir (reaktant).



**3. adım;** İndirgenen elemente göre reaksiyon denkleştirilir. Bu denkleştirmede oksijen ve hidrojen hariç tutulur.

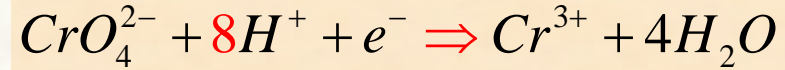


**4. adım;** Su ilave edilerek ya da çıkararak oksijen denkleştirilir. Bu denkleştirme elementel oksijen ile ya da sıfır değerlikli oksijen molekülü ile yapılmaz. Reaksiyonda oksijenin oksidasyon basamağı değişmemelidir. Su molekülündeki -2 değerlikli oksijen ile oksijen denkliği kurulur.

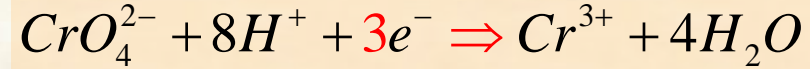




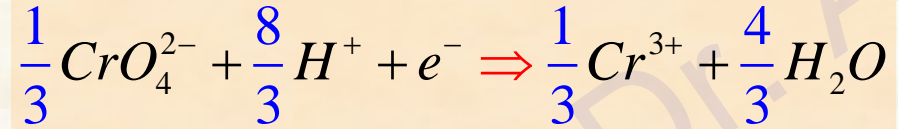
**5. adım;** H<sup>+</sup> ilave ederek hidrojen denkliği kurulur.



**6. adım;** Reaksiyonun sol tarafına yeterli elektron ilave ederek elektronlar denkleştirilir.

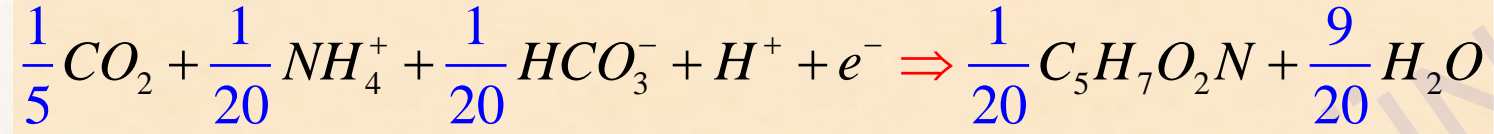


**7. adım;** reaksiyondaki elektron sayısına reaktantların ve ürünlerin mol sayıları bölünerek birim elektron başına reaksiyona giren ve çıkan bileşenler yazılır.

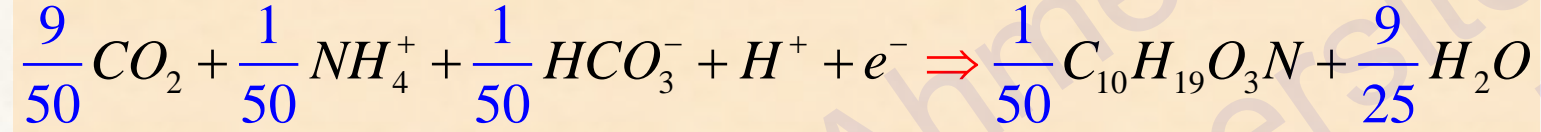




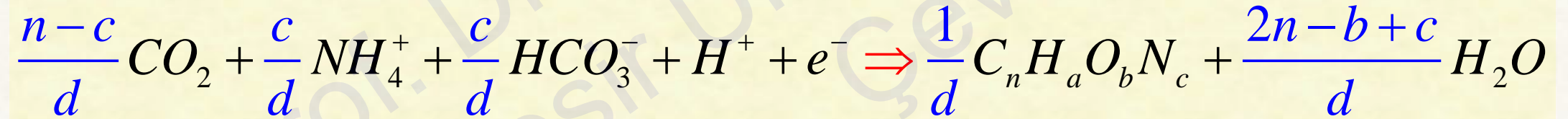
Bakteri hücreleri için yarı indirgenme reaksiyonu;



Evsel Atıksular için,



Organiklerin genel yarı indirgenme reaksiyonu;



$$d = 4n + a - 2b - 3c$$

Şeklindedir.



**Table 2.2** Inorganic half-reactions and their Gibb's standard free energy at pH = 7.0

Reaction Number	Reduced-oxidized Compounds	Half-reaction	$\Delta G^{0'}$ kJ/e <sup>-</sup> eq
I-1	Ammonium-Nitrate:	$\frac{1}{8} \text{NO}_3^- + \frac{5}{4} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{8} \text{NH}_4^+ + \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O}$	-35.11
I-2	Ammonium-Nitrite:	$\frac{1}{6} \text{NO}_2^- + \frac{4}{3} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{6} \text{NH}_4^+ + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$	-32.93
I-3	Ammonium-Nitrogen:	$\frac{1}{6} \text{N}_2 + \frac{4}{3} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{3} \text{NH}_4^+$	26.70
I-4	Ferrous-Ferric:	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	-74.27
I-5	Hydrogen-H <sup>+</sup> :	$\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{H}_2$	39.87
I-6	Nitrite-Nitrate:	$\frac{1}{2} \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-41.65
I-7	Nitrogen-Nitrate:	$\frac{1}{5} \text{NO}_3^- + \frac{6}{5} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{10} \text{N}_2 + \frac{3}{5} \text{H}_2\text{O}$	-72.20
I-8	Nitrogen-Nitrite:	$\frac{1}{3} \text{NO}_2^- + \frac{4}{3} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{6} \text{N}_2 + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$	-92.56

**Table 2.2** Inorganic half-reactions and their Gibb's standard free energy at pH = 7.0

Reaction Number	Reduced-oxidized Compounds	Half-reaction	$\Delta G^{0'}$ kJ/e <sup>-</sup> eq
I-8	Nitrogen-Nitrite:	$\frac{1}{3} \text{NO}_2^- + \frac{4}{3} \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{6} \text{N}_2 + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$	-92.56
I-9	Sulfide-Sulfate:	$\frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{19}{16} \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{16} \text{H}_2\text{S} + \frac{1}{16} \text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	20.85
I-10	Sulfide-Sulfite:	$\frac{1}{6} \text{SO}_3^{2-} + \frac{5}{4} \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{12} \text{H}_2\text{S} + \frac{1}{12} \text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	11.03
I-11	Sulfite-Sulfate:	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{SO}_3^{2-} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	50.30
I-12	Sulfur-Sulfate:	$\frac{1}{6} \text{SO}_4^{2-} + \frac{4}{3} \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{6} \text{S} + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$	19.15
I-13	Thiosulfate-Sulfate:	$\frac{1}{4} \text{SO}_4^{2-} + \frac{5}{4} \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{8} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \frac{5}{8} \text{H}_2\text{O}$	23.58
I-14	Water-Oxygen:	$\frac{1}{4} \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-78.72



**Table 2.3** Organic half-reactions and their Gibb's free energy

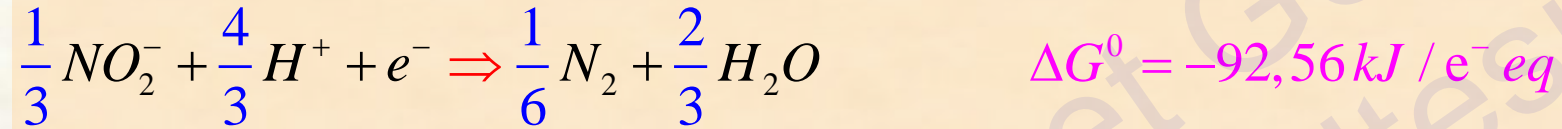
Reaction Number	Reduced Compounds	Half-reaction	$\Delta G^{0'}$ kJ/e <sup>-</sup> eq
O-1	Acetate: $\frac{1}{8} \text{CO}_2 + \frac{1}{8} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{8} \text{CH}_3\text{COO}^- + \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O}$	27.40
O-2	Alanine: $\frac{1}{6} \text{CO}_2 + \frac{1}{12} \text{HCO}_3^- + \frac{1}{12} \text{NH}_4^+ + \frac{11}{12} \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{12} \text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COO}^- + \frac{5}{12} \text{H}_2\text{O}$	31.37
O-3	Benzoate: $\frac{1}{5} \text{CO}_2 + \frac{1}{30} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{30} \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \frac{13}{30} \text{H}_2\text{O}$	27.34
O-4	Citrate: $\frac{1}{6} \text{CO}_2 + \frac{1}{6} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{18} (\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COH}(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COO}^- + \frac{4}{9} \text{H}_2\text{O}$	33.08
O-5	Ethanol: $\frac{1}{6} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{12} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	31.18
O-6	Formate: $\frac{1}{2} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{2} \text{HCOO}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	39.19
O-7	Glucose: $\frac{1}{4} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{24} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	41.35
O-8	Glutamate: $\frac{1}{6} \text{CO}_2 + \frac{1}{9} \text{HCO}_3^- + \frac{1}{18} \text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{18} \text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COO}^- + \frac{4}{9} \text{H}_2\text{O}$	30.93
O-9	Glycerol: $\frac{3}{14} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{14} \text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH} + \frac{3}{14} \text{H}_2\text{O}$	38.88
O-10	Glycine: $\frac{1}{6} \text{CO}_2 + \frac{1}{6} \text{HCO}_3^- + \frac{1}{6} \text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{6} \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	39.80



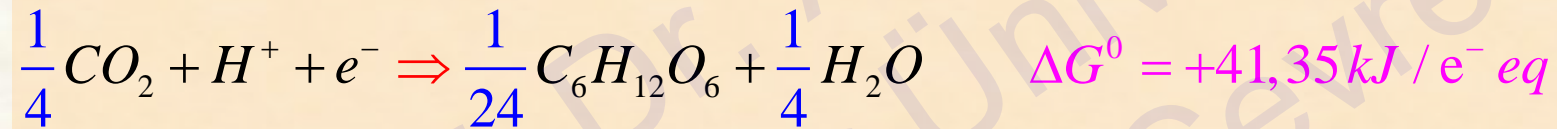


## Yarı reaksiyon tabloları;

**1.** -3 değerlikli nitrit azotunun azot gazına yükseltgenmesinde birim elektron transferi başına açığa çıkan enerji diğer yarı reaksiyonlara göre fazla olduğu için sularda nitrit mevcut ise, nitrit elektron alıcısı olarak **öncelikli** kullanıldığından, genellikle sularda nitrit bulunmaz ya da düşük konsantrasyonlarda bulunur.



**2.** Organik maddelerin oksidasyonunda birim elektron transferi başına açığa çıkan en fazla enerji glikozdadır. Bu yüzden, glikoz ile beslenen reaktörlerdeki çamur üretimi daha fazla olur.



**Table 13.2**

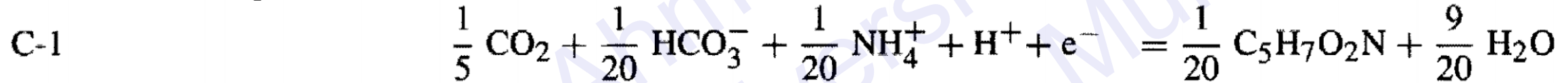
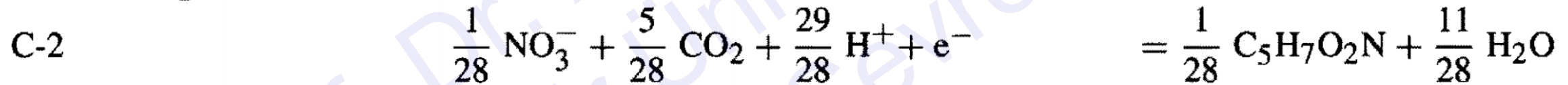
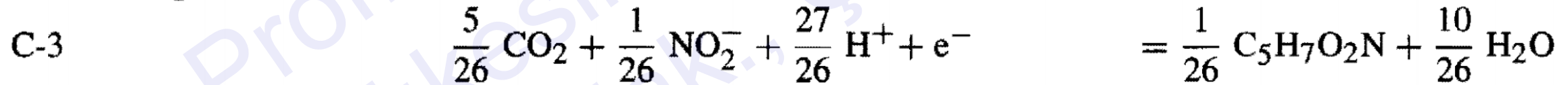
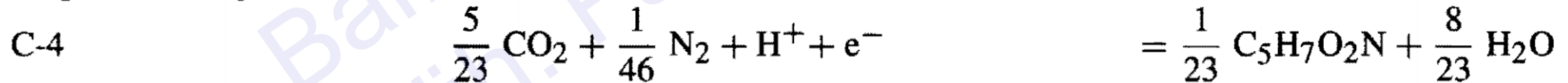
Coefficients for stoichiometric equations for anaerobic treatment of various organic materials

Waste Component	Typical Chemical Formula	$f_s^0$	$Y$ g VSS <sub>a</sub> per g BOD <sub>L</sub> removed	$b$ d <sup>-1</sup>
Carbohydrates	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	0.28	0.20	0.05
Proteins	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	0.08	0.056	0.02
Fatty acids	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.06	0.042	0.03
Municipal sludge	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	0.11	0.077	0.05
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.11	0.077	0.05
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	0.15	0.11	0.05
Benzoic acid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	0.11	0.077	0.05

**Table 2.3** Organic half-reactions and their Gibb's free energy

Reaction Number	Reduced Compounds	Half-reaction	$\Delta G^{\theta'}$ kJ/e <sup>-</sup> eq
O-11	Lactate:	$\frac{1}{6} \text{CO}_2 + \frac{1}{12} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{12} \text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$	32.29
O-12	Methane:	$\frac{1}{8} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{8} \text{CH}_4 + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	23.53
O-13	Methanol:	$\frac{1}{6} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{6} \text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{6} \text{H}_2\text{O}$	36.84
O-14	Palmitate:	$\frac{15}{19} \text{CO}_2 + \frac{1}{92} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{92} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^- + \frac{31}{92} \text{H}_2\text{O}$	27.26
O-15	Propionate:	$\frac{1}{7} \text{CO}_2 + \frac{1}{14} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{14} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \frac{5}{14} \text{H}_2\text{O}$	27.63
O-16	Pyruvate:	$\frac{1}{5} \text{CO}_2 + \frac{1}{10} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{10} \text{CH}_3\text{COCOO}^- + \frac{2}{5} \text{H}_2\text{O}$	35.09
O-17	Succinate:	$\frac{1}{7} \text{CO}_2 + \frac{1}{7} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{14} (\text{CH}_2)_2(\text{COO}^-)_2 + \frac{3}{7} \text{H}_2\text{O}$	29.09
O-18	Domestic Wastewater:	$\frac{9}{50} \text{CO}_2 + \frac{1}{50} \text{NH}_4^+ + \frac{1}{50} \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{50} \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} + \frac{9}{25} \text{H}_2\text{O}$	*



**Table 2.4** Cell formation ( $R_c$ ) and common electron acceptor half-reactions ( $R_d$ )**Reaction  
Number****Half-reaction*****Cell Synthesis Equations ( $R_c$ )*****Ammonium as Nitrogen Source****Nitrate as Nitrogen Source****Nitrite as Nitrogen Source****Dinitrogen as Nitrogen Source**



Rd: elektron vericisi yarı reaksiyonu (elektron vericisi oksitlendiğinden  $R_d < 0$ )

Ra: Elektron alıcısı yarı reaksiyonu

Rc: hücre yarı reaksiyonu

Re: enerji reaksiyonu

Rs: sentez reaksiyonu

$$R_e = R_a - R_d$$

$$R_s = R_c - R_d$$

$$R = f_e(R_a - R_d) + f_s(R_c - R_d)$$

$$f_e + f_s = 1$$

$$R_d(f_s + f_e) = R_d$$

$$R = f_e R_a + f_s R_c - R_d$$



# ÖRNEK-1

# BİYOKİMYASAL

# DÖNÜŞÜM



## ÖRNEK

Bir endüstriyel atıksu numunesinde yapılan analiz sonuçları şu şekilde bulunmuştur.

■ UKM	12 578	mg/l
■ KOİ	23 000	mg/l
■ Org-N	1 006	mg/l
■ TOK	6 900	mg/l

- Debisi: 150 m<sup>3</sup>/gün
- Arıtma verimi KOİ cinsinden %95
- $f_s=0,08$  ve  $f_e=0,92$

I- Bu atıksuyun ampirik formülünü bulunuz.

II- Bu atıksuyun anaerobik olarak arıtılması halinde biyogaz debisini ve metan debisini hesaplayınız.



# ÇÖZÜM

## I- Atıksuyun ampirik formülü

I-1. TOK parametresinden karbonun atom sayısı hesaplanır.

$$TOK = 6\,900 \text{ mg / l} \Rightarrow n = \frac{TOK}{12} = \frac{6\,900}{12} = 575$$

I-2. Org-N parametresinden azotun atom sayısı hesaplanır.

$$Org - N = 1000 \text{ mg / l} \Rightarrow c = \frac{Org - N}{14} = \frac{1006}{14} = 71,86$$

I-3. UKM dengesi yazılır. UKM 550 °C'de yakılarak hesaplanır ve  $C_nH_aO_bN_c$  bileşenindeki tüm atomlar gaza dönüşür, diğer bir ifade ile uçucudur.



$$\begin{aligned} UKM &= n \times 12 + a \times 1 + b \times 16 + c \times 14 \\ &= 575 \times 12 + a \times 1 + b \times 16 + 1006 = 12578 \text{ mg / l} \end{aligned}$$

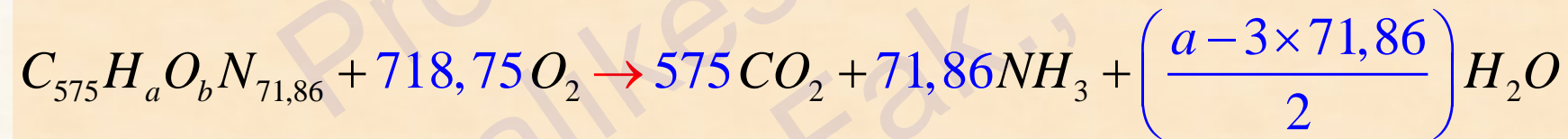
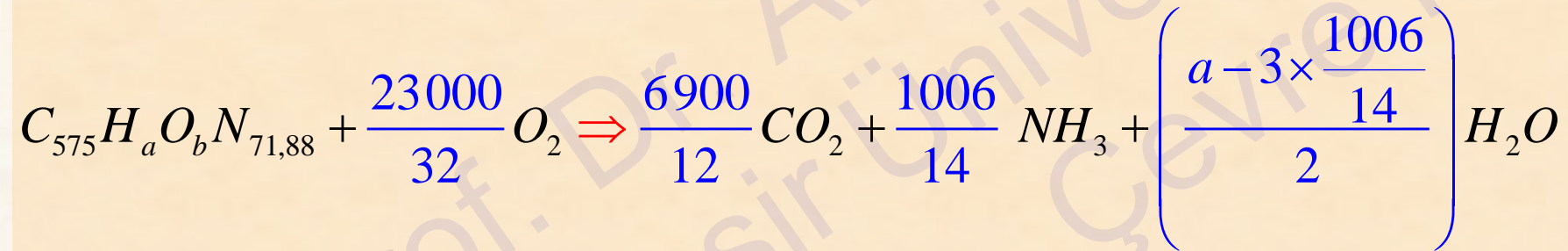
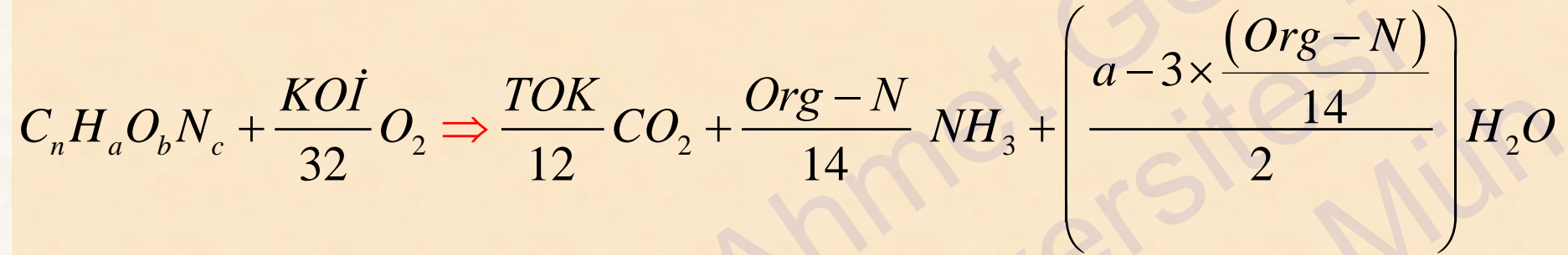
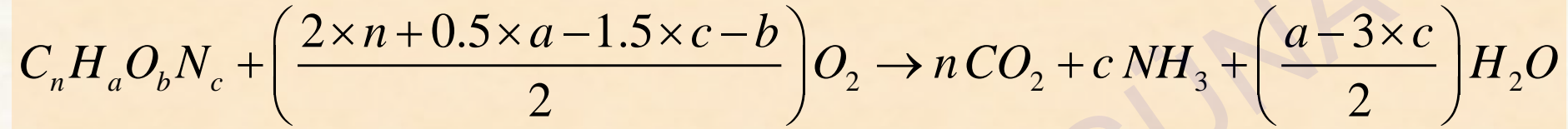
1. Eşitlik

$$a + 16b = 4671,9$$





**I-4. O-H Dengesini sağlamak için organik maddenin oksijen ile reaksiyonu yazılır.**



$$O_2: \quad b + \quad 1437,5 \quad = \quad 1150 \quad + \quad \frac{a - 3 \times 71,86}{2}$$

#### I-4. O-H dengesinden ikinci eşitlik elde edilir (devamı).

##### 2. Eşitlik

$$-a + 2b = -790,63$$

#### I-5. İki bilinmeyenli iki denklem çözülür.

$$a + 16b = 4671,9$$

$$\underline{-a + 2b = -790,63}$$

$$18b = 3881,25 \Rightarrow b = 215,625 \quad \text{ve} \quad a = 1221,875$$

#### I-6. Organik maddenin ampirik formülü yazılır.



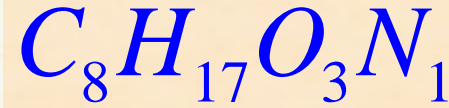
**I-7. Normalize etmek için tüm elementler en küçük değer olan 71,86 ile bölünür.**

$$n = 575 / 71,86 = 8$$

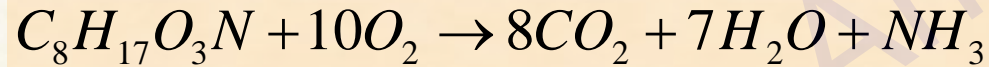
$$a = 1221,88 / 71,86 = 17$$

$$b = 215,63 / 71,86 = 3$$

$$c = 71,86 / 71,86 = 1$$



**I-8. Organik maddenin aerobik oksidasyonu**



$$175 \quad 320$$

$$KOİ = 320 \text{ g KOİ} / \text{mol } C_8H_{17}O_3N$$

$$TOK = 96 \text{ g} / \text{mol } C_8H_{17}O_3N$$

**I-9. Karbonun ortalama oksidasyon basamağı hesaplanır.**

$$KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} = 4 - 1,5 \times \frac{23000}{6900} = -1$$

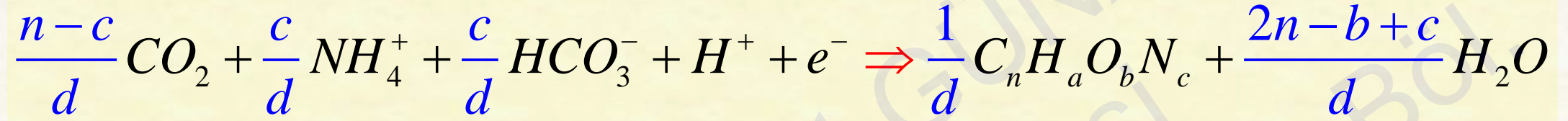
$$KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} = 4 - 1,5 \times \frac{320}{96} = -1$$

$$KOOB = -1$$



## II- Biyokimyasal reaksiyon

### II-1. Elektron vericisi yarı reaksiyonu;



$$d = 4n + a - 2b - 3c$$

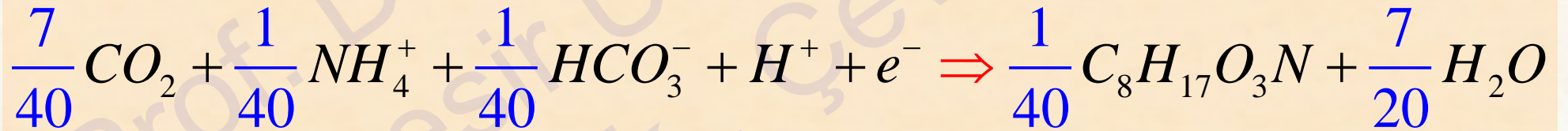
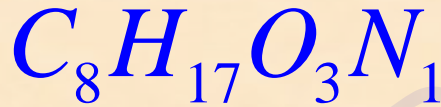
$$n = 8$$

$$a = 17$$

$$b = 3$$

$$c = 1$$

$$d = 40$$

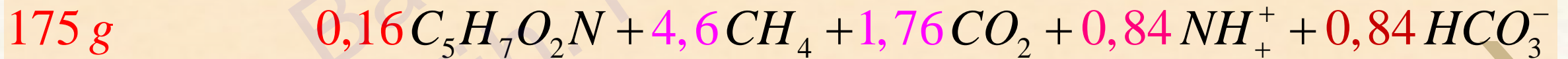
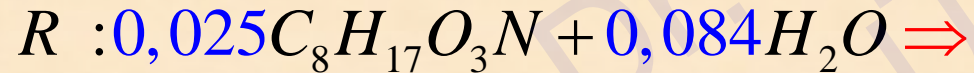
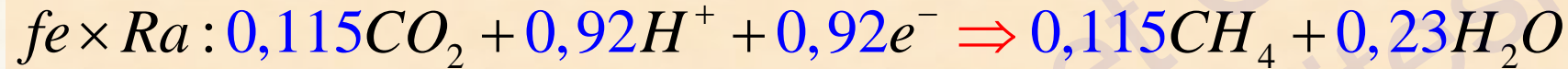




## II-2. Günlük giderilen organik madde miktarı;

$$L = 0,95 \times 23 \text{ kg} / \text{m}^3 \times 150 \text{ m}^3 / \text{gün} = 3280 \text{ kg} / \text{gün}$$

## II-3. Yarı reaksiyonalar ( $fs=0,08$ ve $fe=1-fs=1-0,08=0,92$ );



$$Re = Ra - Rd$$

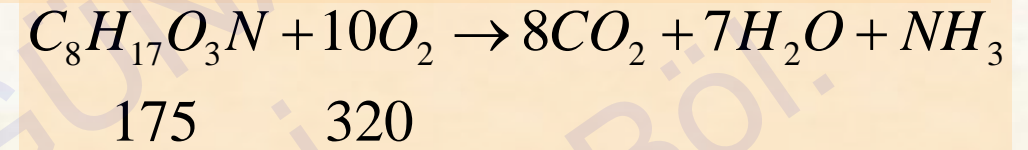
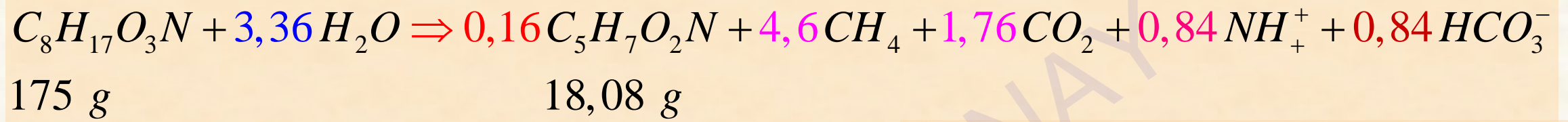
$$Rs = Rc - Rd$$

$$R = fe(Ra - Rd) + fs(Rc - Rd)$$

$$fe + fs = 1$$

$$Rd(fs + fe) = Rd$$

$$R = feRa + fsRc - Rd$$



#### II-4. 0 °C'de metan oluşumu;

$$\text{Metan üretimi (STP)} = \frac{3280}{320} \times (4,6 \times 22,4) = 1056 \text{ m}^3 / \text{gün}$$

$$\frac{273,15 + 35}{273,15} \times 1056 = 1191 \text{ m}^3 / \text{gün} (35^\circ C)$$

#### II-6. 0 °C'de biyogaz hacmi;

$$\text{Metan üretimi (STP)} = \frac{3280}{320} \times (4,6 + 1,76) \times 22,4 = 1460 \text{ m}^3 / \text{gün (STP)}$$

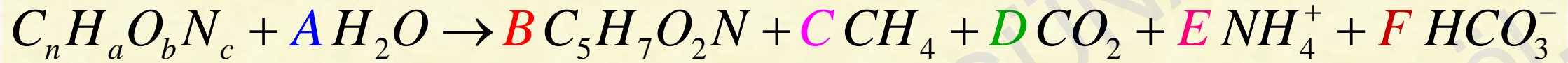
$$\frac{273,15 + 35}{273,15} \times 1460 = 1647 \text{ m}^3 / \text{gün} (35^\circ C)$$

#### II-6. Biyogazın metan oranı;

$$\text{Metan oranı} = 100 \times \frac{4,6}{4,6 + 1,76} = \%72$$

## PROBLEMİN FARKLI BİR YÖNTEMLE ÇÖZÜMÜ

Organik maddelerin anaerobik fermantasyonundaki yarı reaksiyonlar toplanarak şu şekilde de ifade edilebilir.



$$A = 2n + c - b - \frac{9d fs}{20} - \frac{d fe}{4}$$

$$B = \frac{d fs}{20}$$

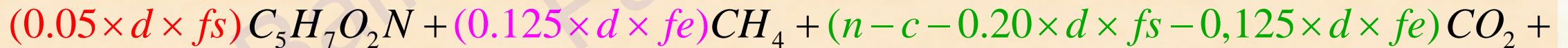
$$C = \frac{d fe}{8}$$

$$D = n - c - \frac{d fs}{5} - \frac{d fe}{8}$$

$$E = c - \frac{d fs}{20}$$

$$F = c - \frac{d fs}{20}$$

$$d = 4n + a - 2b - 3c$$





$$C : n = 8$$

$$H : a = 17$$

$$O : b = 3$$

$$N : c = 1$$

$$d = 40$$

$$fe = 0,92$$

$$fs = 0,08$$

$$A = 2n + c - b - \frac{9d fs}{20} - \frac{d fe}{4} = 3,36$$

$$B = \frac{d fs}{20} = 0,16$$

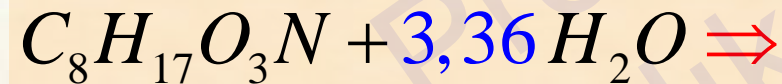
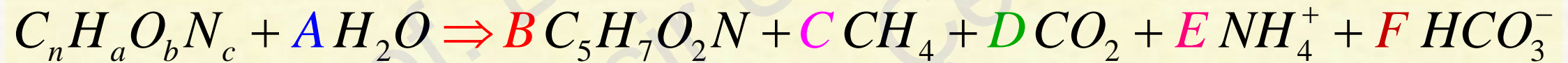
$$C = \frac{d fe}{8} = 4,6$$

$$d = 4n + a - 2b - 3c$$

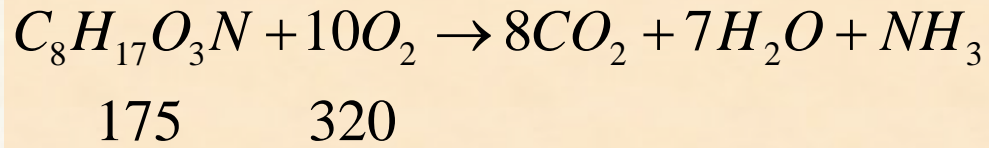
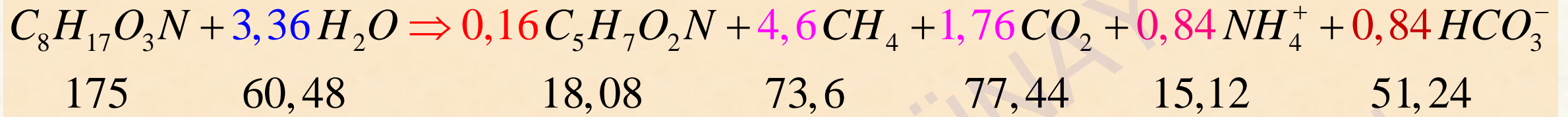
$$D = n - c - \frac{d fs}{5} - \frac{d fe}{8} = 1,76$$

$$E = c - \frac{d fs}{20} = 0,84$$

$$F = c - \frac{d fs}{20} = 0,84$$







$Y_{x/s}$	$18,08/175=0,103$	kg UKM/kg $C_8H_{17}O_3N_{gid.}$
$Y_{CH_4/S}$	$4,6*22,4/175=0,589$	L $CH_4/g$ $C_8H_{17}O_3N_{gid.}$
$Y_{CH_4/KOİ}$	$4,6*22,4/320=0,322$	L $CH_4/g$ $KOİ_{gid.}$
$Y_{x/KOİ}$	$18,08/320=0,057$	kg UKM/kg $KOİ_{gid.}$
$X_{KOİ}$	$3280*0,057=185,18$	kg UKM/gün
$Y_{x/TOK}$	$18,08/96=0,188$	kg UKM/kg $TOK_{gid.}$
$Y_{CH_4/TOK}$	$4,6*22,4/96=1,073$	L $CH_4/g$ $TOK_{gid.}$

x indisi çamur, s indisi substrat, Y dönüşüm

**Metan oranı**= $4,6/(4,6+1,76)= \% 72,33$

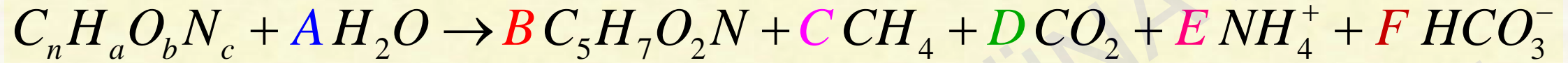
**1 atm ve 0 °C'de**  $Q_{CH_4}= 1.929.792$  L  $CH_4/gün$

35 °C'de	2.177.065 L $CH_4/gün$
	2.177 m <sup>3</sup> $CH_4/gün$

**1 atm ve 0 °C'de Biyogaz Debisi**  
=2.668.147 L Biyogaz/gün

35 °C'de 3.010.030 L Biyogaz/gün  
**3.010 m<sup>3</sup> biyogaz/gün**





$$A = 2n + c - b - \frac{9d fs}{20} - \frac{d fe}{4}$$

$$B = \frac{d fs}{20}$$

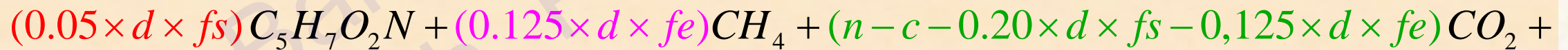
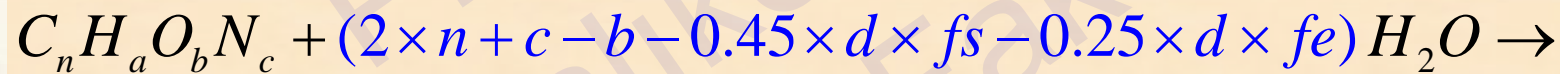
$$C = \frac{d fe}{8}$$

$$D = n - c - \frac{d fs}{5} - \frac{d fe}{8}$$

$$E = c - \frac{d fs}{20}$$

$$F = c - \frac{d fs}{20}$$

$$d = 4n + a - 2b - 3c$$



**Acetate ( $\Delta G_d^{0'} = 27.40 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$ ;  $\Delta G_p = 7.69 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$ ;  $n = +1$ ):**

<b>Electron Acceptor</b>	$\Delta G_a^{0'}$	$\Delta G_r$	<b>A</b>	$f_s^0$
Oxygen	-78.72	-106.12	0.69	0.59
Nitrate	-72.20	-99.60	0.74	0.57
Sulfate	+20.85	-6.55	11.2	0.08
CO <sub>2</sub>	+23.53	-3.87	19.0	0.05

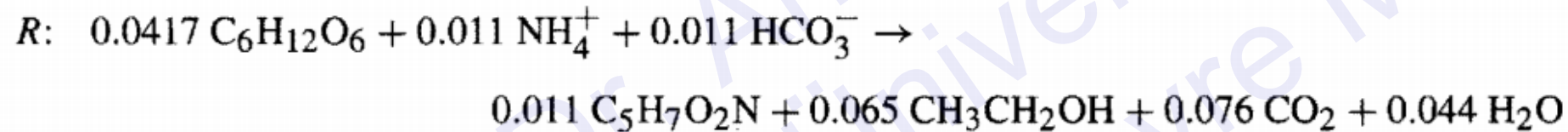
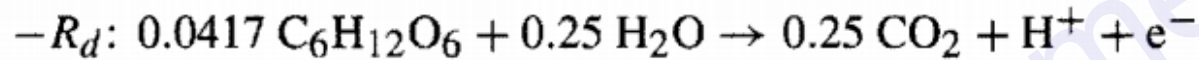
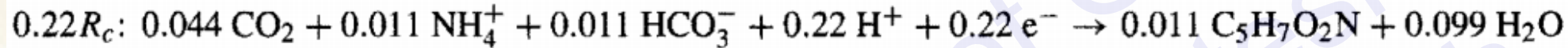
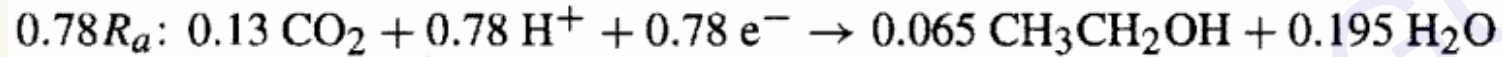
**Glucose ( $\Delta G_d^{0'} = 41.35 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$ ;  $\Delta G_p = -6.26 \text{ kJ/e}^- \text{ eq}$ ;  $n = -1$ ):**

<b>Electron Acceptor</b>	$\Delta G_a^{0'}$	$\Delta G_r$	<b>A</b>	$f_s^0$
Oxygen	-78.72	-120.07	0.38	0.72
Nitrate	-72.20	-113.55	0.40	0.71
Sulfate	+20.85	-20.50	2.24	0.31
CO <sub>2</sub>	+23.53	-17.82	2.58	0.28

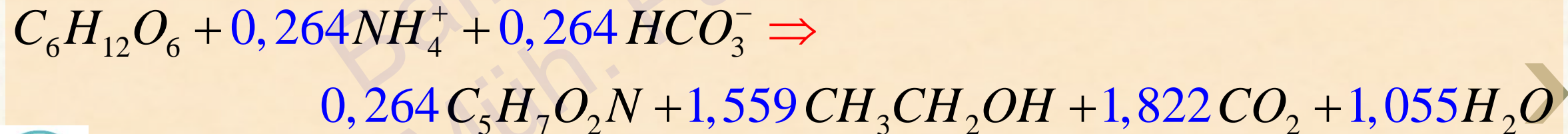


**SIMPLE FERMENTATION STOICHIOMETRY** Write the overall biological reaction for ethanol fermentation from glucose, assuming that  $f_s$  equals 0.22.

Using the preceding ethanol and glucose half-reactions, coupled with the cell synthesis reaction from Table 2.3, and  $f_e = 1 - f_s = 0.78$ :



This reaction indicates that for every equivalent of glucose fermented, 0.065 mol ethanol is formed. Also, 0.011 mol ammonium is required to produce 0.011 empirical mol of microbial cells. Carbon dioxide is also produced in the process, which, if the fermentation is carried out in a closed bottle, will provide carbonation, if that is desired!





# ÖRNEK-2

# BİYOKİMYASAL

# DÖNÜŞÜM



## ÖRNEK

Bir evsel atıksu arıtma tesisinin ön çöktürme havuzu çamurları yoğunlaştırıldıktan sonra yoğunlaştırılmış çamurlarda (primer çamur) yapılan analiz sonuçları şu şekilde bulunmuştur.

■ UKM	10 000	mg/l
■ KOİ	20 000	mg/l
■ Org-N	700	mg/l
■ TOK	6 000	mg/l

- Çamur debisi: 1000 m<sup>3</sup>/gün
- Çamur stabilizasyonu KOİ cinsinden %55
- $f_s=0,11$  ve  $f_e=0,89$

I- Bu evsel atıksu arıtma ön çöktürme çamurlarının ampirik formülünü bulunuz.

II- Bu atıksuyun anaerobik olarak arıtılması halinde biyogaz debisini ve metan debisini hesaplayınız.

# ÇÖZÜM

## I- Primer çamurun ampirik formülü

I-1. TOK parametresinden karbonun atom sayısı hesaplanır.

$$TOK = 6000 \text{ mg / l} \Rightarrow n = \frac{TOK}{12} = \frac{6000}{12} = 500$$

I-2. Org-N parametresinden azotun atom sayısı hesaplanır.

$$Org - N = 700 \text{ mg / l} \Rightarrow c = \frac{Org - N}{14} = \frac{700}{14} = 50$$

I-3. UKM dengesi yazılır. UKM 550 °C'de yakılarak hesaplanır ve  $C_n H_a O_b N_c$  bileşenindeki tüm atomlar 550 °C'de gaza dönüşür.

$$\begin{aligned} UKM &= n \times 12 + a \times 1 + b \times 16 + c \times 14 \\ &= 500 \times 12 + a \times 1 + b \times 16 + 700 = 10000 \text{ mg / l} \end{aligned}$$

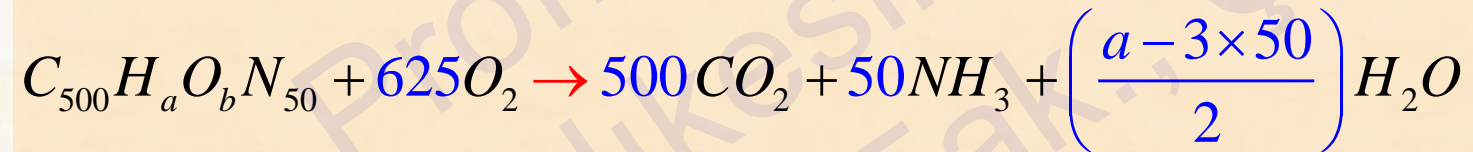
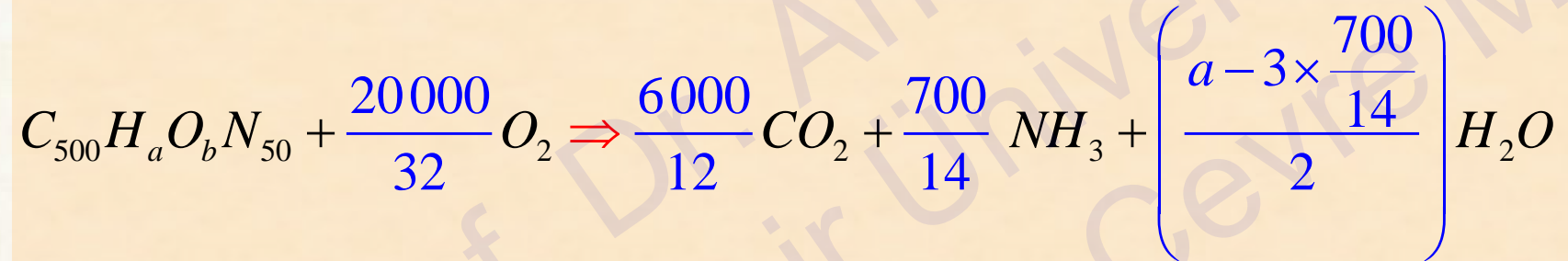
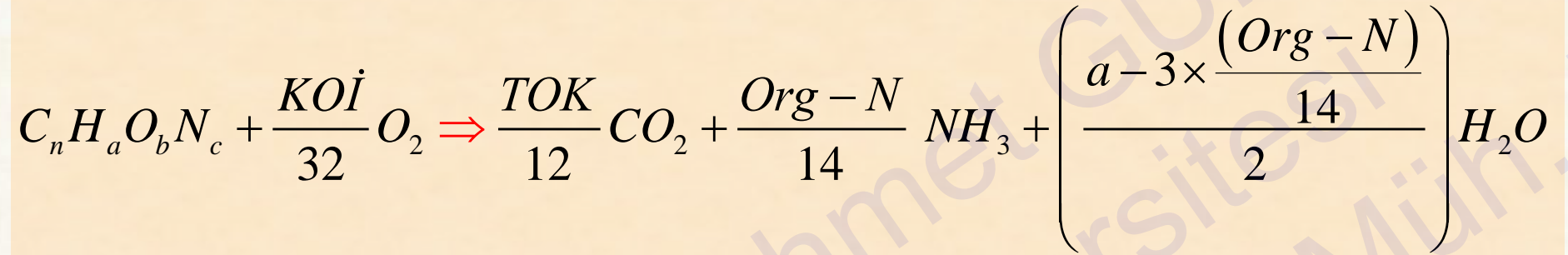
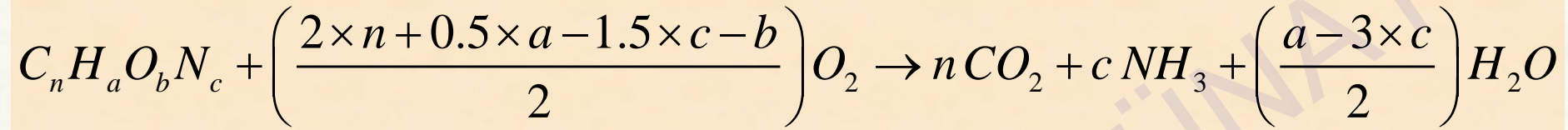


1. Eşitlik

$$a + 16b = 3300$$



#### I-4. O-H Dengesini sağlamak için organik maddenin oksijen ile reaksiyonu yazılır.



Oksijen dengesi;

$$b + 1250 = 1000 + \frac{a - 3 \times 50}{2}$$





## I-5. O-H dengesinde ikinci eşitlik elde edilir (devamı).

### 2. Eşitlik

$$-a + 2b = -650$$

## I-6. İki bilinmeyenli iki denklem çözülür.

$$1.\text{eşitlik; } \quad \underline{a + 16b = 3300}$$

$$2.\text{eşitlik; } \quad \underline{-a + 2b = -650}$$

$$18b = 2650 \Rightarrow b = 147,22 \quad \text{ve} \quad a = 944,44$$

## I-7. Organik maddenin ampirik formülü yazılır.



Bu ampirik formül evsel atıksuların formülü olarak kabul edilmektedir.

**I-8. Tüm elementlerin atom sayıları en küçük atom sayısı olan 50 ile bölünür (azota göre normalize edilir).**

$$n = 500 / 50 = 10$$

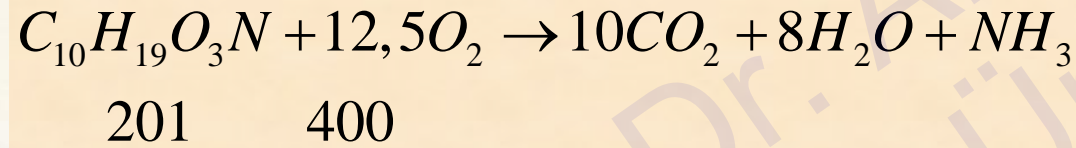
$$a = 944,44 / 50 = 18,89 \cong 19$$

$$b = 147,22 / 50 = 2,94 \cong 3$$

$$c = 50 / 50 = 1$$



**I-9. Organik maddenin aerobik oksidasyonu**



$$KOİ = 400 \text{ g KOİ} / \text{mol } C_8H_{17}O_3N$$

$$TOK = 120 \text{ g} / \text{mol } C_8H_{17}O_3N$$

**I-10. Karbonun ortalama oksidasyon basamağı hesaplanır.**

$$KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} = 4 - 1,5 \times \frac{20000}{6000} = -1$$

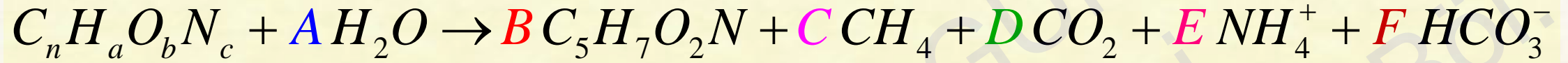
$$KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} = 4 - 1,5 \times \frac{400}{120} = -1$$

$$KOOB = -1$$



## II- Biyokimyasal reaksiyon

II-1. Organik maddelerin anaerobik fermantasyonunda biyokimyasal reaksiyon aşağıdaki denkleme göre yazılabilir.



$$A = 2n + c - b - \frac{9d fs}{20} - \frac{d fe}{4}$$

$$B = \frac{d fs}{20}$$

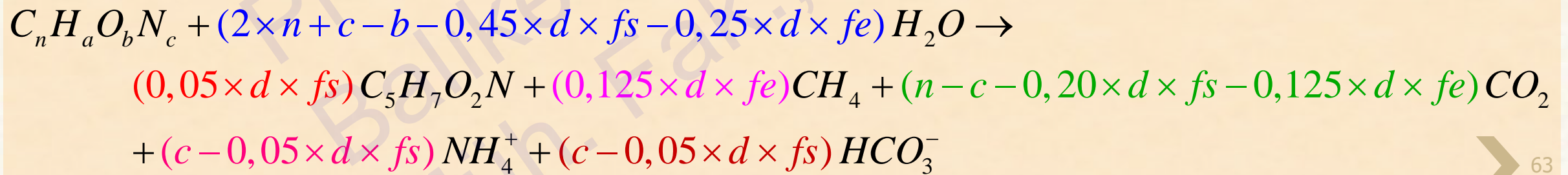
$$C = \frac{d fe}{8}$$

$$D = n - c - \frac{d fs}{5} - \frac{d fe}{8}$$

$$E = c - \frac{d fs}{20}$$

$$F = c - \frac{d fs}{20}$$

$$d = 4n + a - 2b - 3c$$



$$C : n = 10$$

$$H : a = 19$$

$$O : b = 3$$

$$N : c = 1$$

$$d = 50$$

$$fe = 0,89$$

$$fs = 0,11$$

$$A = 2n + c - b - \frac{9d fs}{20} - \frac{d fe}{4} = 4,40$$

$$B = \frac{d fs}{20} = 0,275$$

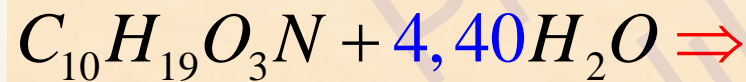
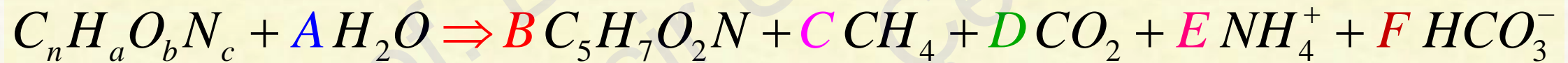
$$C = \frac{d fe}{8} = 5,563$$

$$d = 4n + a - 2b - 3c$$

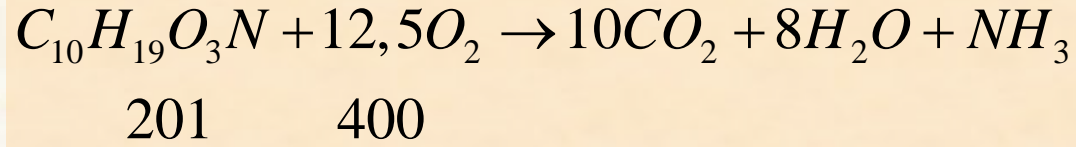
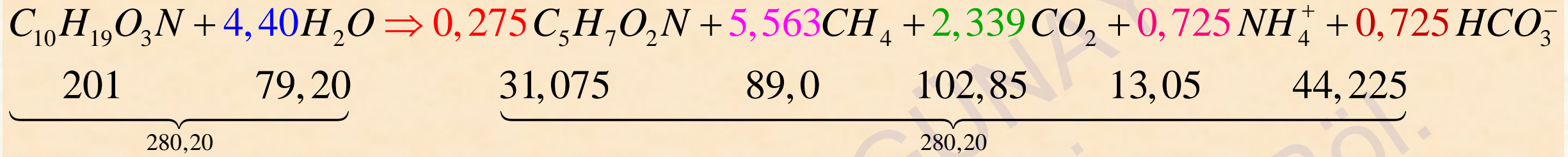
$$D = n - c - \frac{d fs}{5} - \frac{d fe}{8} = 2,338$$

$$E = c - \frac{d fs}{20} = 0,725$$

$$F = c - \frac{d fs}{20} = 0,725$$







$$Y_{x/s} = 31,075/201 = \mathbf{0,155} \text{ kg } C_5H_7NO_2/\text{kg } C_{10}H_{19}O_3N_{\text{gid.}}$$

$$Y_{CH_4/s} = 5,563 * 22,4 / 201 = \mathbf{0,620} \text{ L } CH_4/\text{g } C_{10}H_{19}O_3N_{\text{gid.}}$$

$$Y_{\text{biyogaz}/KOI} = (5,563 + 2,339) * 22,4 / 400 = \mathbf{0,443} \text{ L biyogaz/g } KOI_{\text{gid.}}$$

$$Y_{CH_4/KOI} = 5,563 * 22,4 / 400 = \mathbf{0,312} \text{ L } CH_4/\text{g } KOI_{\text{gid.}}$$

$$Y_{x/KOI} = 31,075 / 400 = \mathbf{0,078} \text{ kg UKM/kg } KOI_{\text{gid.}}$$

$$Y_{\text{biyogaz}/s} = (5,563 + 2,339) * 22,4 / 201 = \mathbf{0,881} \text{ L biyogaz/g } C_{10}H_{19}O_3N_{\text{gid.}}$$

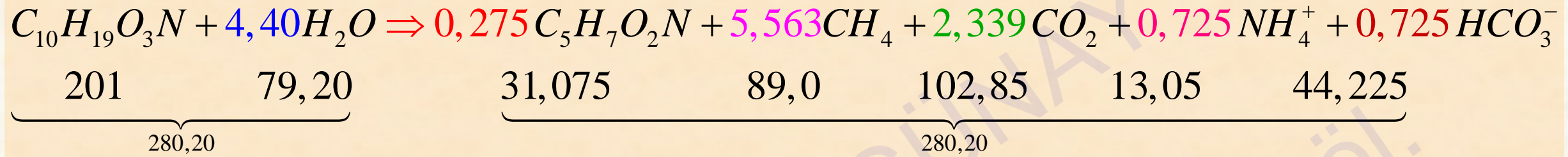
$$X_{KOI} = 11\ 000 * 31,075 / 400 = \mathbf{854,6} \text{ kg } KOI/\text{gün}$$

$$Y_{x/TOK} = 31,075 / 120 = \mathbf{0,259} \text{ kg UKM/kg TOK}_{\text{gid.}}$$

$$Y_{CH_4/TOK} = 5,563 * 22,4 / 120 = \mathbf{1,038} \text{ L } CH_4/\text{g } TOK_{\text{gid.}}$$

x indisi çamur, s indisi substrat, Y dönüşüm





	5,563mol CH <sub>4</sub>
	≡ 124,6L CH <sub>4</sub>
	11.000 kg KOİgid. /gün için
1 atm ve 0 °C'de Q <sub>CH<sub>4</sub></sub> =	3.426 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /gün
35 °C'de	3.865 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /gün
1 atm ve 0 °C'de Biyogaz Debisi	4.866 m <sup>3</sup> Biyogaz/gün
35 °C'de	5.490 m <sup>3</sup> Biyogaz/gün
Metan oranı, %	<b>70,411</b>
	<b>70,411</b>

$$L_{UKM} =$$

$$L_{KOi} =$$

$$UKM_{gid.} =$$

$$KOi_{gid.} =$$

$$KOOB = -1$$

Biyogaz debisi:

Metan debisi:

$$\%CH_4 = 19 \times COD/TOC = 19 \times 400/120 = \%63,3$$

$$\%CH_4 = (4 - MOC)/8 \times 100 = [4 - (-1)]/8 \times 100 = \%62,5$$



1. Arıtma işleminden sonra arıtmaya tabi tutulan organik maddenin ampirik formülü ve KOOB değeri değişir mi?
2. Primer çamurların anaerobik stabilizasyonunda hız kısıtlayıcı safha nedir?
3. Primer çamur ile sekonder çamur arasında ne gibi farklar vardır?
4. Hangi çamurlar daha hızlı hidroliz olur? Primer çamur mu yoksa sekonder çamur mu?
5. Çamurların anaerobik stabilizasyonunda hız kısıtlayıcı safha hangi safhadır?
6. Atıksu arıtma tesislerinde çamur bertaraf ünitesi olmasa ne olur?
7. Biyokimyasal proseslerin parametrelerini bu düzeyde detaylı belirlemek gerekli midir?
8. Biyokimyasal proseslerde çamur oluşumunu etkileyen en önemli hususlar nelerdir?
9. Biyogaz kompozisyonu neye bağlıdır?
10. Devreye alma aşamasında daha fazla çamur oluşumunu sağlamak için anaerobik reaktör ne tür bir sübstrat ile beslenmelidir ve nelere dikkat edilmelidir?
11. Anaerobik reaktörün devreye alınması aşamasında makro ve mikro nütrientler nasıl sağlanabilir?
12. Anaerobik reaktörlerde çamur oluşumu aerobik reaktörlere göre niçin düşüktür?
13. Anaerobik reaktörlerde işletme stabilitesi nasıl sağlanabilir? Anaerobik reaktörlerin performansı en etkin şekilde nasıl takip edilebilir?





# ÖRNEK-3

# BİYOKİMYASAL

# DÖNÜŞÜM



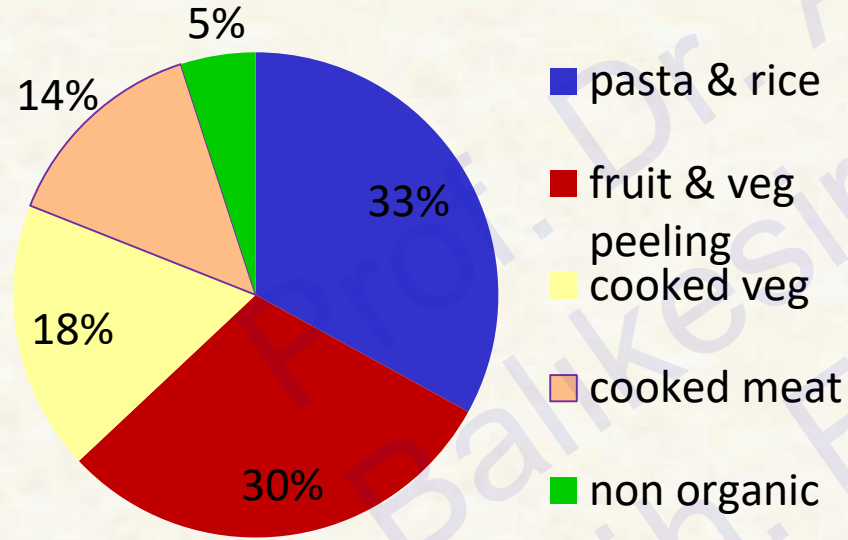
## ÖRNEK

Kimyasal kompozisyonu ekteki tabloda verildiği gibi olan yiyecek atıklarının anerobik ayrışmasından açığa çıkacak biyogaz debisini hesaplayınız.

Atık miktarı: **500 kg/gün**

Ayrışma performansı: **%80**

Hücre sentezi için kullanılabilen enerji fraksiyonu,  $f_s = 0,08$   
Isı enerjisi olarak açığa çıkan ve hücre tarafından kullanılamayan enerji fraksiyonu  $f_e = 0,92$



Composition of UCC Food Waste (percentage mass)

Table 1. Characteristics of Food Waste from UCC canteen

Parameters	Unit	Value
pH		4.05
Total Solids (dry solids)	% total mass	29.4 ± 1.1
Total Volatile Solids	% DS (Dry solids)	95.3 ± 0.4
Proteins	% DS	18.1 ± 1.5
Carbohydrates	% DS	59.0 ± 3.0
Lipids (fats)	% DS	19.0 ± 0.8
% C	% DS	49.6 ± 1.2
% H	% DS	7.3 ± 0.2
% N	% DS	3.5 ± 0.4
% Ash	% DS	4.7 ± 0.4



# ÇÖZÜM

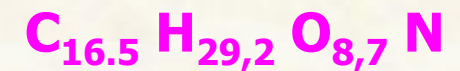
## I- Yiyecek atıklarının ampirik formülü

### 500 kg yiyecek atıkları için;

- Kuru katı madde= $29,4 \times 500 = 147$  kg/gün
- Su miktarı= $(1-0,294) \times 500 = 353$  kg/gün
- Organik kuru katı madde (OKKM) = $95,3 \times 147 = 140,09$  kg UKM/gün
  - %C=49,6 → C= $147 \times 0,496 = 72,91$  kg/gün
  - %H=7,3 → H= $147 \times 0,073 = 10,73$  kg/gün
  - %N=3,5 → N= $147 \times 0,035 = 5,145$  kg/gün
  - %O= $147 - (72,91 + 10,73 + 5,145) = 51,303$  kg/gün (KKM'ye göre kütle dengesi)

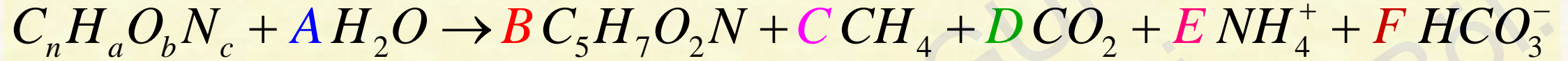
Q	500 kg/gün
Nem	353 kg/gün
Kül	6,91 kg/gün
S <sub>0</sub>	140,09 kg UKM/gün
E	80%
S <sub>e</sub>	28,02 kg UKM /gün
S <sub>e</sub>	34,93 kg KKM /gün
Giderilen	112,07 kg UKM /gün
Giderilen	117,60 kg KKM/gün

Element	KKM'nin %'si	Kütlece Miktar	Mol sayısı	Normalize mol sayısı
C	49,6	72,91	6,08	16,53
H	7,3	10,73	10,73	29,18
O		51,30	3,21	8,72
N	3,5	5,15	0,38	1,00
Kül	4,7			



## II- Biyokimyasal reaksiyon

1. Organik maddelerin anaerobik fermantasyonundaki Biyokimyasal reaksiyon aşağıdaki denkleme göre yazılabilir.



$$A = 2n + c - b - \frac{9d fs}{20} - \frac{d fe}{4}$$

$$B = \frac{d fs}{20}$$

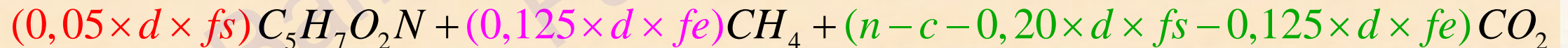
$$C = \frac{d fe}{8}$$

$$D = n - c - \frac{d fs}{5} - \frac{d fe}{8}$$

$$E = c - \frac{d fs}{20}$$

$$F = c - \frac{d fs}{20}$$

$$d = 4n + a - 2b - 3c$$





$C_{16,5} H_{29,2} O_{8,7} N$

$$C : n = 16,5$$

$$H : a = 29,2$$

$$O : b = 8,7$$

$$N : c = 1$$

$$d = 74,8$$

$$fe = 0,92$$

$$fs = 0,08$$

$$A = 2n + c - b - \frac{9d fs}{20} - \frac{d fe}{4} = 5,403$$

$$B = \frac{d fs}{20} = 0,2992$$

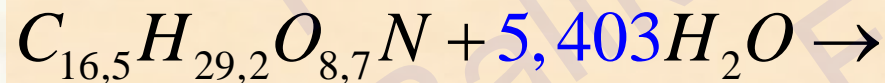
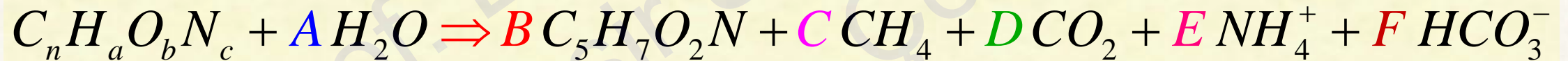
$$C = \frac{d fe}{8} = 8,602$$

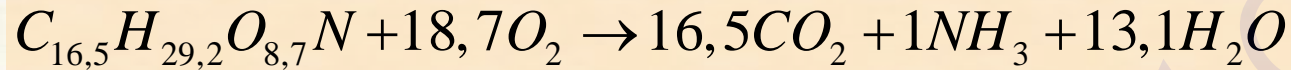
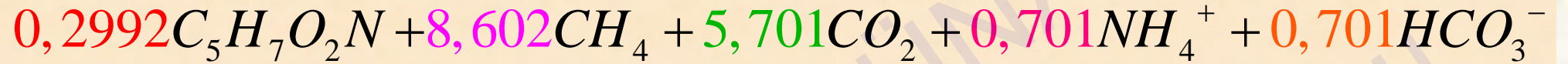
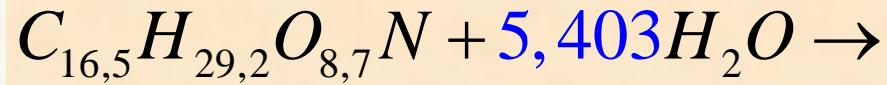
$$d = 4n + a - 2b - 3c$$

$$D = n - c - \frac{d fs}{5} - \frac{d fe}{8} = 5,701$$

$$E = c - \frac{d fs}{20} = 0,701$$

$$F = c - \frac{d fs}{20} = 0,701$$





380,4 g

598,4 g

Giderilen 112,07 kg UKM /gün

$Y_{x/s}$ (UKM/OM)	0,089	kg $C_5H_7NO_2$ /kg $C_{10}H_{19}O_3N$ gid.		
$Y_{CH_4/S}$ (CH <sub>4</sub> /OM)	0,507	L CH <sub>4</sub> /g $C_{10}H_{19}O_3N$ gid.		8,602 mol CH <sub>4</sub>
				≡ 192,6848 L CH <sub>4</sub>
$Y_{CH_4/KOI}$	X	L CH <sub>4</sub> /g KOİ <sub>gid.</sub>		112,07 kg UKMgid. /gün için
$Y_{x/KOI}$	X	kg UKM/kg KOİ <sub>gid.</sub>	1 atm ve 0 °C'de $Q_{CH_4} =$	56 768 L CH <sub>4</sub> /gün
$X_{KOI}$	X	kg KOİ/gün	20 °C'de	64 042 L CH <sub>4</sub> /gün
<i>Katı maddelerde KOİ nasıl gerçekleştirilir?</i>				64,042 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /gün
$Y_{x/TOK}$	0,171	kg UKM/kg TOKgid.	1 atm ve 0 °C'de Biyogaz Debisi	94 393 L Biyogaz/gün
$Y_{CH_4/TOK}$	0,973	L CH <sub>4</sub> /g TOK <sub>gid.</sub>	20 °C'de	106 488 L Biyogaz/gün
x indisi çamur, s indisi substrat, Y dönüşüm				106,5 m <sup>3</sup> biyogaz/gün
				%CH <sub>4</sub> %60,14



Karbonun ortalama oksidasyon basamağı;

$$KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} = 4 - 1,5 \times \frac{598,4}{16,5 \times 12} = -0,533$$

$$KOOB = -0,533$$

$$\%CH_4 = 19 \times COD/TOC = 19 \times 598,4 / (12 \times 16,5) = \%57,42$$

$$\%CH_4 = (4 - MOC) / 8 \times 100 = [4 - (-0,533)] / 8 \times 100 = \%56,66$$



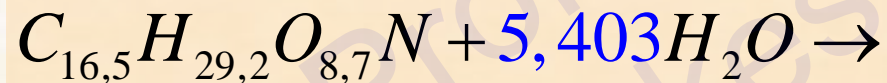
## KARBON (Kütle) Dengesi

### I-Giren Karbon

- **Organik atıklardaki C cinsinden;**  
 $\%C=49,6 \rightarrow \text{Giderilen C}=147 \text{ kg KKM} \times 0,8 \times 0,496 = \mathbf{58,33 \text{ kg/gün}}$
- **Biyokimyasal reaksiyona giren C cinsinden;**  
 $C=(16,5 \times 12) \times 112,07/380,4 = \mathbf{58,33 \text{ kg/gün}}$

### II-Çıkan Karbon

- **Biyogazda;**  $(8,602+5,701) \times 12 \times (112,07/380,4) = 15,799 \times 12 \times 0,2946 = \mathbf{50,566 \text{ kg/gün}}$
- **Biyokütledeki C;**  $(5 \times 0,2992) \times (112,07/380,4) = \mathbf{0,295 \text{ kg/gün}}$
- **Alkalinite ( $\text{HCO}_3^-$ );**  $(0,701) \times 12 \times (112,07/380,4) = \mathbf{2,48 \text{ kg/gün}}$
- **Toplam**  $\mathbf{50,566 \text{ kg/gün} + 0,295 \text{ kg/gün} + 2,48 \text{ kg/gün} = \mathbf{58,34 \text{ kg/gün}}$



### ENERJİ Dengesi ???





$$L_{UKM} =$$

$$L_{KOi} =$$

$$UKM_{gid.} =$$

$$KOi_{gid.} =$$

$$KOOB = -1$$

Biyogaz debisi:

Metan debisi:

$$\%CH_4 = 19 \times COD/TOC = 19 \times 400/120 = \%63,3$$

$$\%CH_4 = (4 - MOC)/8 \times 100 = [4 - (-1)]/8 \times 100 = \%62,5$$



# SINIF ÇALIŞMASI

# BİYOKİMYASAL

# DÖNÜŞÜM



## ÖRNEK

Peyniraltı atıksuları proteinleri, yağları ve şekerleri içerir. Atıksu karakterizasyonu süt bileşenlerine bağlıdır:

1 kg süt yağı=3 kg KOİ; 1 kg laktoz=1,13 kg KOİ; 1 kg protein=1,36 KOİ

Bir gıda sanayi-süt ürünleri atıksularında yapılan analiz sonuçları şu şekilde bulunmuştur.

■ UKM	7 500	mg/l
■ KOİ	13 000	mg/l
■ Org-N	70	mg/l
■ TOK	4 500	mg/l

- Atıksu debisi: 1000 m<sup>3</sup>/gün
- Arıtma verimi KOİ cinsinden %80
- $f_s=0,10$  ve  $f_e=0,90$

**I- Bu gıda sanayi-süt ürünleri atıksularının ampirik formülünü bulunuz.**

**II- Bu atıksuyun anaerobik olarak arıtılması halinde biyogaz debisini ve metan debisini hesaplayınız.**



# ÇÖZÜM

## I- Atıksuyun ampirik formülü

I-1. TOK parametresinden karbonun atom sayısı hesaplanır.

$$TOK = 4500 \text{ mg / l} \Rightarrow n = \frac{TOK}{12} = \frac{4500}{12} = 375$$

I-2. Org-N parametresinden azotun atom sayısı hesaplanır.

$$Org - N = 70 \text{ mg / l} \Rightarrow c = \frac{Org - N}{14} = \frac{70}{14} = 5$$

I-3. UKM dengesi yazılır. UKM 550 °C'de yakılarak hesaplanır ve  $C_nH_aO_bN_c$  bileşenindeki tüm atomlar 550 °C'de gaza dönüşür.

$$\begin{aligned} UKM &= n \times 12 + a \times 1 + b \times 16 + c \times 14 \\ &= 375 \times 12 + a \times 1 + b \times 16 + 70 = 7500 \text{ mg / l} \end{aligned}$$



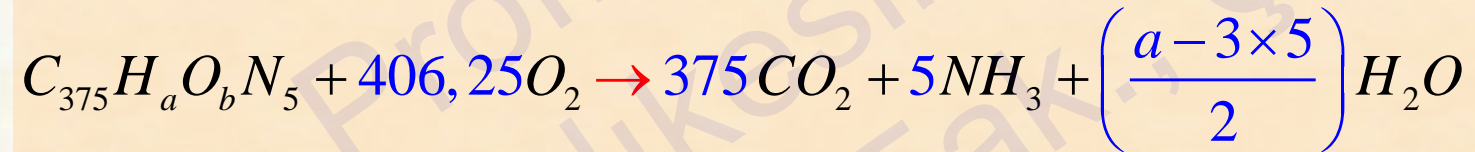
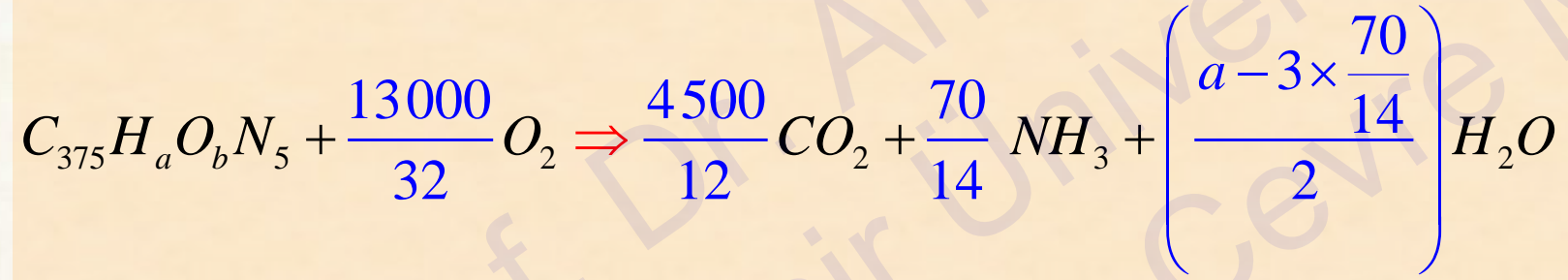
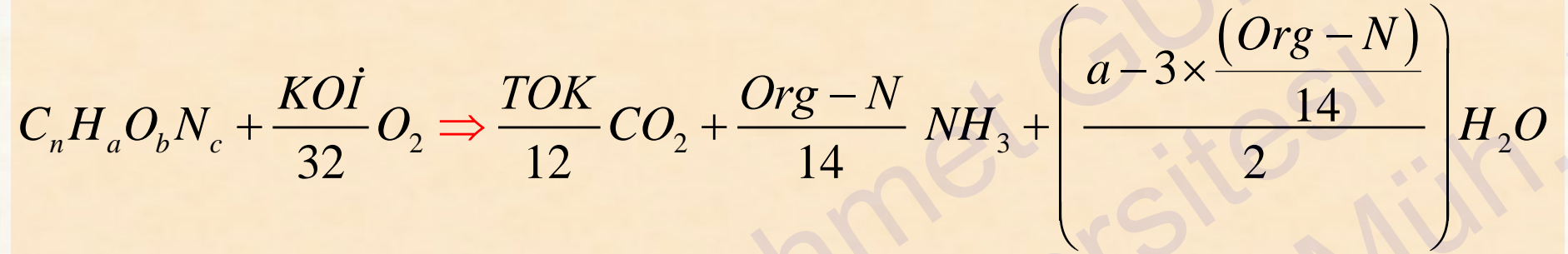
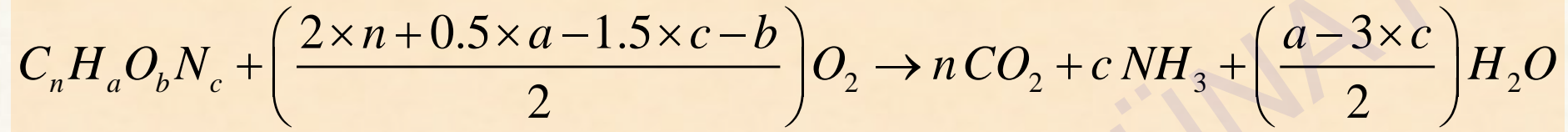
1. Eşitlik

$$a + 16b = 2930$$





#### I-4. O-H Dengesini sağlamak için organik maddenin oksijen ile reaksiyonu yazılır.



Oksijen dengesi;

$$b + 812,5 = 750 + \frac{a - 3 \times 5}{2}$$



#### I-4. O-H dengesinden ikinci eşitlik elde edilir (devamı).

##### 2. Eşitlik

$$-a + 2b = -140$$

#### I-5. İki bilinmeyenli iki denklem çözülür.

$$1.\text{eşitlik; } \quad \underline{a + 16b = 2930}$$

$$2.\text{eşitlik; } \quad \underline{-a + 2b = -140}$$

$$18b = 2790 \Rightarrow b = 155 \quad \text{ve} \quad a = 450$$

#### I-6. Organik maddenin ampirik formülü yazılır.



Bu ampirik formül süt işleme atıksuların formülü olarak kabul edilebilir.

**I-7. Tüm elementlerin atom sayıları en küçük atom sayısı olan 5 ile bölünür (azota göre normalize edilir).**

$$n = 375 / 5 = 75$$

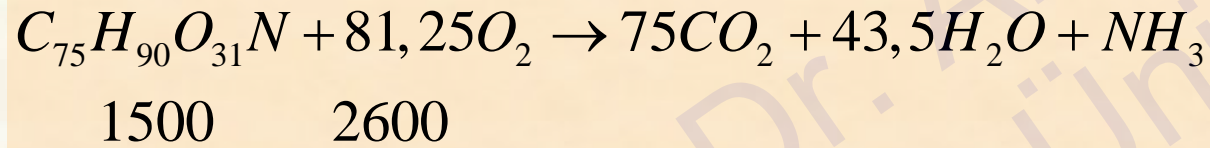
$$a = 450 / 5 = 90$$

$$b = 155 / 5 = 31$$

$$c = 5 / 5 = 1$$



**I-8. Organik maddenin aerobik oksidasyonu**



$$KOİ = 1,733 \text{ g KOİ} / \text{g } C_{75}H_{90}O_{31}N$$

$$TOK = 0,6 \text{ g} / \text{g } C_{75}H_{90}O_{31}N$$

$$KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} = 4 - 1,5 \times \frac{1,733}{0,6} = -0,333$$

**I-9. Karbonun ortalama oksidasyon basamağı hesaplanır.**

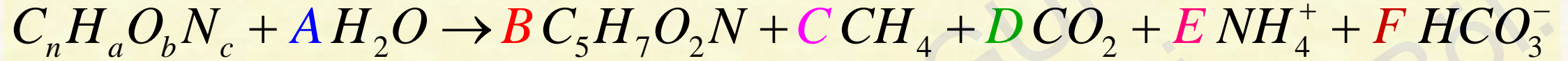
$$KOOB = 4 - 1,5 \times \frac{KOİ}{TOK} = 4 - 1,5 \times \frac{13000}{4500} = -0,333$$

$$KOOB = -0,333$$



## II- Biyokimyasal reaksiyon

II-1. Organik maddelerin anaerobik fermantasyonundaki Biyokimyasal reaksiyon aşağıdaki denkleme göre yazılabilir.



$$A = 2n + c - b - \frac{9d fs}{20} - \frac{d fe}{4}$$

$$B = \frac{d fs}{20}$$

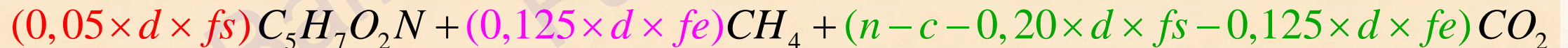
$$C = \frac{d fe}{8}$$

$$D = n - c - \frac{d fs}{5} - \frac{d fe}{8}$$

$$E = c - \frac{d fs}{20}$$

$$F = c - \frac{d fs}{20}$$

$$d = 4n + a - 2b - 3c$$





$$C : n = 75$$

$$H : a = 90$$

$$O : b = 31$$

$$N : c = 1$$

$$d = 325$$

$$fe = 0,90$$

$$fs = 0,10$$

$$A = 2n + c - b - \frac{9d fs}{20} - \frac{d fe}{4} = 32,25$$

$$B = \frac{d fs}{20} = 1,625$$

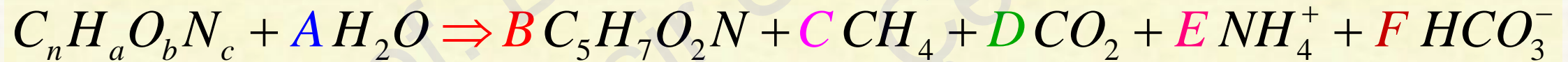
$$C = \frac{d fe}{8} = 36,563$$

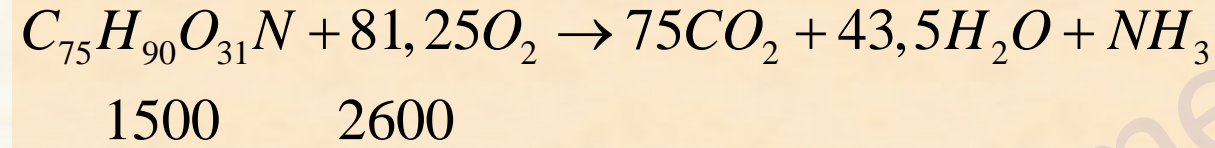
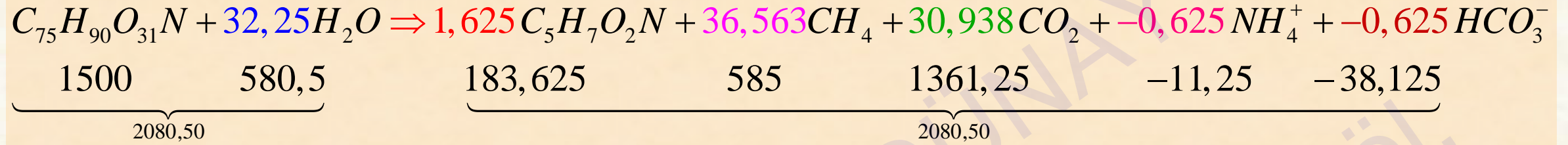
$$d = 4n + a - 2b - 3c = 325$$

$$D = n - c - \frac{d fs}{5} - \frac{d fe}{8} = 30,938$$

$$E = c - \frac{d fs}{20} = -0,625$$

$$F = c - \frac{d fs}{20} = -0,625$$

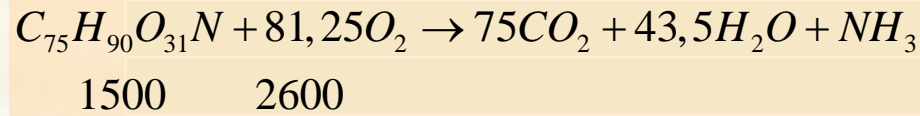
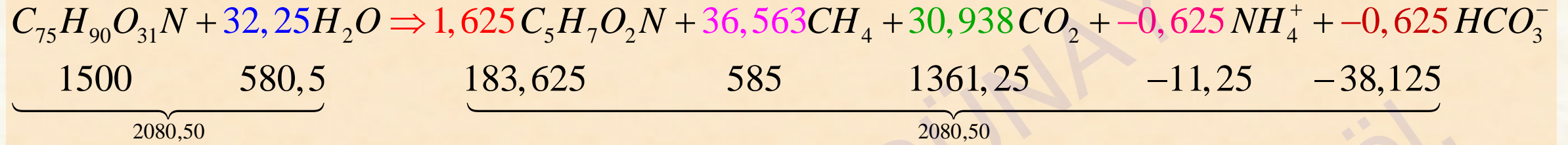




$Y_{x/s}$	0,122	kg $C_5H_7NO_2$ /kg $C_{75}H_{90}O_{31}N$ gid.
$Y_{CH_4/s}$	0,546	L $CH_4$ /g $C_{75}H_{90}O_{31}N$ gid.
$Y_{CH_4/KOİ}$	0,315	L $CH_4$ /g $KOİ$ gid.
$Y_{x/KOİ}$	0,071	kg UKM/kg $KOİ$ gid.
$X_{KOİ}$	423,75	kg $KOİ$ /gün
$Y_{x/TOK}$	0,204	kg UKM/kg TOK gid.
$Y_{CH_4/TOK}$	0,910	L $CH_4$ /g TOK gid.

x indisi çamur, s indisi substrat, Y dönüşüm





36,563 mol CH<sub>4</sub>  
819 L CH<sub>4</sub>

10 400 kg KOİ<sub>gid.</sub> /gün için

1 atm ve 0 °C'de (STP) Q<sub>CH4</sub>=

3276 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/gün

35 °C'de

3696 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/gün

1 atm ve 0 °C'de (STP) Biyogaz Debisi

6048 m<sup>3</sup> Biyogaz/gün

35 °C'de

6823 m<sup>3</sup> Biyogaz/gün

Metan oranı, %

54,167

54,167



$L_{KOi} =$

$UKM_{gid.} =$

$KOI_{gid.} =$

$KOOB = -0,333$

Biyogaz debisi:

Metan debisi:

$$\%CH_4 = 19 \times COD/TOC = 19 \times 13000/4500 = \%54,9$$

$$\%CH_4 = (4 - MOC)/8 \times 100 = [4 - (-0,333)]/8 \times 100 = \%54,1$$





## ÖRNEK SORULAR-1:

1. Anaerobik arıtmanın avantajlarını ve dezavantajlarını izah ediniz. Anaerobik ve aerobik prosesleri karşılaştırınız.

2. Primer çamurların anaerobik çürütülmesi;



reaksiyonuna göre gerçekleşmektedir.

a) Primer çamurlardaki karbonun ortalama oksidasyon basamağını (KOOB) hesaplayınız .

b) Primer çamurların çürütüldüğü anaerobik çürütücüye ait biyogazın metan içeriği hesaplayınız .

c) Giderilen bir kg KOİ başına açığa çıkan metan miktarını  $m^3CH_4/kg KOİ_{gid.}$  cinsinden hesaplayınız .

$$\%CH_4 = 19 \times COD/TOC = (4 - KOOB)/8 \times 100$$

$$KOOB = 4 - 1.5 \frac{KOİ (mg / l)}{TOK (mg / l)}$$



## ÖRNEK SORULAR-2:

3. Bir gıda sanayi atıksularının karakterizasyonu aşağıdaki gibidir:

■ UKM	6 400	mg/l
■ KOİ	10 600	mg/l
■ Org-N	350	mg/l
■ TOK	3 600	mg/l

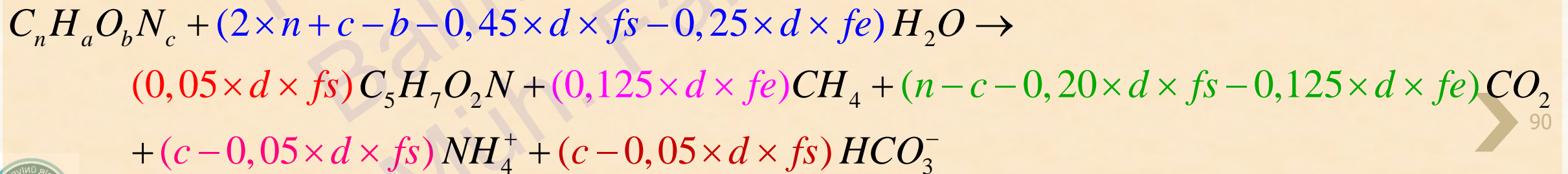
- Atıksu debisi: 2 000 m<sup>3</sup>/gün
- Arıtma verimi KOİ cinsinden %80
- $f_s=0,10$  ve  $f_e=0,90$

Bu atıksuyun sıcaklığını 18 °C'den 35 °C'ye yükseltmek için ne kadar enerji gerekir? Atıksuyun anaerobik arıtılmasıyla üretilecek metan yeterli olur mu?

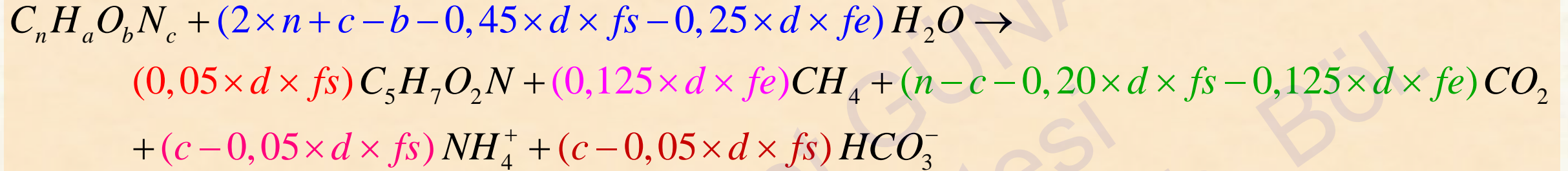
Bu atıksuyun anaerobik arıtılmasında ihtiyaç duyulan makro ve mikro nütrient ihtiyacını hesaplayınız.

**I- Bu atıksuyun  $C_nH_aO_bN_c$  şeklindeki ampirik formülünü bulunuz.**

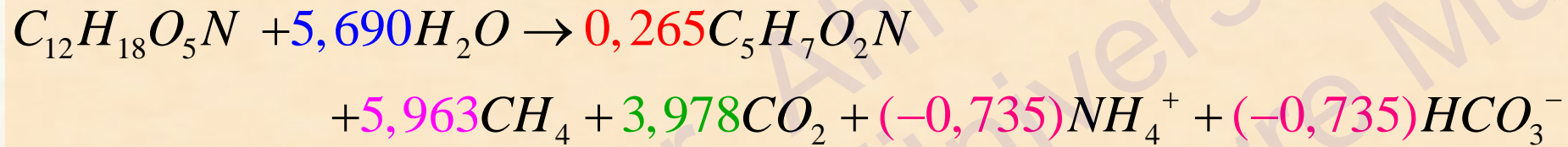
**II- Bu atıksuyun anaerobik olarak arıtılması halinde biyogaz debisini ve metan debisini hesaplayınız.**



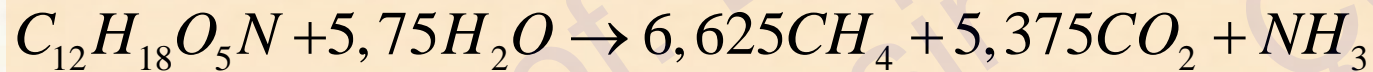
### CEVAP-3:



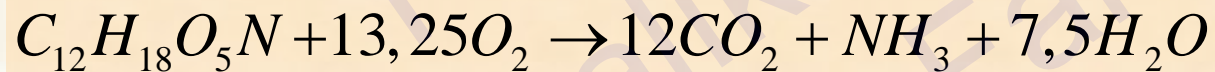
Biyokimyasal dönüşüm modeli;



Buswell modeli;

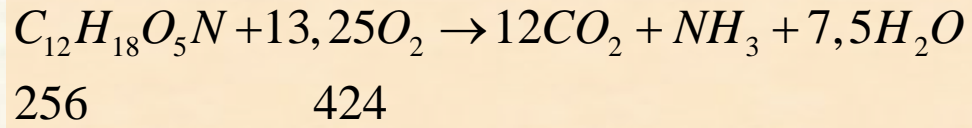
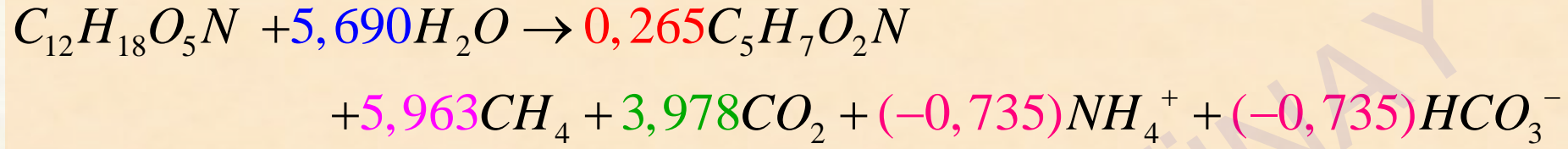


KOİ;



256

424



### Biyokimyasal dönüşüm parametreleri

$Y_{x/s}$	0,117	kg UKM/kg $C_5H_7O_2N_{gid.}$
$Y_{CH_4/S}$	0,522	L $CH_4/g$ $C_5H_7O_2N_{gid.}$
$Y_{CH_4/KOİ}$	0,315	L $CH_4/g$ $KOİ_{gid.}$
$Y_{x/KOİ}$	0,071	kg UKM/kg $KOİ_{gid.}$
$X_{KOİ}$	1717,60	kg UKM/gün
$Y_{x/TOK}$	0,208	kg UKM/kg $TOK_{gid.}$
$Y_{CH_4/TOK}$	0,928	L $CH_4/g$ $TOK_{gid.}$

<b>Biyogaz parametreleri</b>	5,963	mol $CH_4$
$\equiv$	133,56	L $CH_4$
	24.320.000	g $KOİ_{gid.}$ /gün için
1 atm ve 0 °C'de $Q_{CH_4} =$	7.660.800	L $CH_4/gün$
35 °C'de	8.642.414	L $CH_4/gün$
	8.642	$m^3$ $CH_4/gün$
1 atm ve 0 °C'de Biyogaz Debisi	12.771.212	L Biyogaz/gün
35 °C'de	14.407.648	L Biyogaz/gün
	14.408	$m^3$ biyogaz/gün
Metan oranı, %	59,985	





Atıksuyun sıcaklığını 18 °C'den 35 °C'ye yükseltmek için gerekli enerji;

$$\begin{aligned} \text{Gerekli ısı enerjisi} &= 2\,000\,000 \text{ kg/gün} \times ((35-18) \text{ °C}) \times (4\,200 \text{ J/kg °C}) \\ &= 142,8 \times 10^6 \text{ kJ/gün} \end{aligned}$$

Boilerde ve reaktördeki ısı kaçakları ile enerjinin %25'i kayıp olsa;

$$\text{Isı enerjisi} = \frac{100}{75} \times 142,8 \times 10^6 \text{ kJ / gün} = 190,4 \times 10^6 \text{ kJ / gün}$$

$$\text{Metanın net enerji muhtevası} = 35\,846 \text{ kJ/m}^3 \text{ (at STP)}$$

$$\begin{aligned} \text{Metanın günlük toplam enerji muhtevası} &= 35\,846 \text{ kJ/m}^3 \times 7\,660 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{gün} \\ &= 274,6 \times 10^6 \text{ kJ/gün} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fazla enerji} &= 274,6 \times 10^6 \text{ kJ/gün} - 190,4 \times 10^6 \text{ kJ/gün} \\ &= 84,2 \times 10^6 \text{ kJ/gün} \end{aligned}$$



1 kWh=3,6 MJ=3600 kJ

$$\text{Fazla enerji} = 84,2 \times 10^6 \text{ kJ/gün} \equiv \frac{84,2 \times 10^6 \text{ kJ/gün}}{3600 \text{ kJ / kWh}} = 23389 \text{ kWh}$$

$$23389 \text{ kWh/gün} \times 0,35 \text{ (verim)} \times 0,44 \text{ TL/kWh} \equiv \mathbf{3600 \text{ TL/gün}}$$
$$\equiv 3600 \text{ TL/gün} \times 330 \text{ gün/yıl} = \mathbf{1\ 188\ 000 \text{ TL/yıl ???}}$$

*Emre amadelik: 330 gün/yıl*

*Atıkların miktarı ve kuvvetliliği yeterli düzeyde olduğu zaman anaerobik arıtma enerji de üretebilir.*



## TERMİNOLOJİ

**Biyokütle:** Biyolojik materyal.

**Primer üreticiler:** Fotosentetik üretimden sorumlu olan organizmalar

**Tüketiciler** – fotosentez yapmayan ve enerjilerini diğer organizmalardan alan diğer organizmalarla beslenenler

**Abiyotik faktörler:** sıcaklık, su miktarı, oksijen gibi cansız ya da fiziksel faktörler

**Biyotik faktörler:** Yiyecek miktarı, yırtıcılar, rakipler gibi yaşayan faktörler

**Metabolizma:** Organizmalar bünyesinde hayatın devamlılığını sağlayan tüm kimyasal reaksiyonlar.

**Katabolizma (ayrışma):** enerji üretimi için organik bileşenler ayrıştırılır (kompleks organik bileşenlerin ayrıştığı biyokimyasal reaksiyon). Reaksiyon ekzotermiktir ve kinetik enerji kazanılır.

**Anabolizma (çoğalma):** yeni hücre teşkili için hücre bileşenlerinin sentezi (kompleks organik bileşenlerin üretildiği biyokimyasal reaksiyon).

**Fotosentez:** Işık enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşmesi.

**Hidroliz:** Suda çözünme reaksiyonudur. Hidroliz süresince, hidrolitik bakteriler büyük ve kompleks bileşenleri küçük ve basit sübstrat bileşenlerine çözündürür. **Hidroliz organik maddelerdeki karbonun oksidasyon seviyesini değiştirmez.** Hidroliz reaksiyonları oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu değildir.