



4181 Anaerobik Arıtma Sistemlerinde Proses Tasarımı

4. Ders

BİYOGAZ

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



BİYOĞAZ

Anaerobik arıtma sistemlerinde biyogaz üretimi

Biyokimyasal metan potansiyeli

Biyogaz kompozisyonu

Buswell eşitliği

Biyogaz enerjisi

Dulong formülü

Kalorifik değer

Üst ısıl değer

Alt ısıl değer

Anaerobik ayrışmada biyogazın metan içeriği iki açıdan önemlidir:

1. Gaz kullanma sistemlerinin tasarımı
2. Kütle dengesi

Biyogazın yoğunluğu yaklaşık olarak;

$$\frac{\%CH_4}{100} \times 0,71 \text{ kg / m}^3 + \frac{100 - \%CH_4}{100} \times 1,96 \text{ kg / m}^3$$

$$CH_4 = 0,71 \text{ kg / m}^3$$

$$CO_2 = 1,96 \text{ kg / m}^3$$

formülü ile hesaplanabilir.

%60 CH₄ içeren biyogazın yoğunluğu **1,21 kg/m³** mertebesindedir.



Oksitlenmiş karbon (inorganik karbon, +4 değerlikli)

Enerji değeri yoktur.



İndirgenmiş karbon

Yandığında enerji açığa çıkar

$$\text{ÜID} = 55 \text{ MJ/kg} = 40 \text{ MJ/m}^3 = 11,11 \text{ kcal /kg}$$

$$\text{AID} = 50 \text{ MJ/kg} = 36 \text{ MJ/m}^3 = 10,00 \text{ kcal/kg}$$

$$\text{Biyogaz} = 22 \text{ MJ/m}^3 = 6,11 \text{ kcal /m}^3$$



Anaerobik prosesin üç ürünü; (I) atık çamur, (II) arıtılmış atıksu ve (III) biyogazdır.

Biyogazın değerlendirilebilmesi için üç alternatif mevcuttur; (I) ısı üretimi maksadıyla yakmak, (II) elektrik enerjisi üretmek ve (III) araçlarda yakıt olarak kullanmak.

Biyogazı değerlendirebilmek için mutlaka temizleme ve depolama gibi ön işlemlere tabi tutmak gerekir.

Metan doğal gaz ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek kalorifik değere sahiptir.

Biyogaz (%35 CO₂+%65 CH₄)	Metan	Doğalgaz (metan, propan ve bütan karışımı)
23 MJ/m ³	35,8 MJ/m ³	37,3 MJ/m ³

Processing of Biogas?

- Storage
- Blower
- H₂S Removal System
- Flare and Related Accessories
- Heat Exchanger
- Filter
- Flow Meter
- Freeze Protection
- Safety Controls

Biyogaz sisteminin bileşenleri;

–Biyogaz ısıtma ve karıştırma için kullanılabilir ya da yakarak bertaraf edilebilir.

Biyogazın fazlası ile;

- Reaktör ya da işletme binaları ısıtılabilir.
- Isı eşanjöründe kullanılabilir.
- karıştırma enerjisi olarak değerlendirilebilir.

Biyogazın patlama özelliği;

–Hava metan karışımının patlama aralığı 20:1~5:1 (%15) mertebesindedir.

Biyogazın korozyif özelliği;

–Karbondiyoksit karboksilik asit üretir.



- Enerji değeri bazında biyogazın sıvılaştırılmış propan gazı (LPG) ve kerosin ile eşdeğer bir yakıt olduğu,
- Tezeğe göre 4,5, odun kömürüne göre 1,6 ve oduna göre 2,25 kat daha fazla ısı ürettiği görülecektir.

Kalorifik değeri daha düşük olmakla birlikte, anaerobik ayrışma sürecinde oluşan biyogaz, doğal gaza benzerlik gösteren bir yakıttır.

✓ Biyogaz doğal gaz için tasarlanmış her türlü uygulamada kullanılabilir.

✓ 1 m³ biyogazdan (20 MJ enerji/m³ biyogaz kabulü ile):

Sadece elektrik: 1,7 kWh elektrik (%30 dönüşüm verimi kabulü ile),

Sadece ısı: 2,5 kWh ısı (%70 dönüşüm verimi kabulü ile),

Kombine ısı ve enerji: 1,7 kWh elektrik ve 2 kWh ısı elde edilebilir.

COD is a measure of the **mean oxidation state of organic carbon** (MOC), it is evident that the methane yield also depends on the MOC. The relationship between COD and MOC is given by the equation:

$$MOC = 4 - 1.5 \frac{KOI (mg/l)}{TOK (mg/l)}$$

The MOC of the carbon in different organic substances varies from a value of -4 (of methane, CH₄) to +4 (of carbon dioxide, CO₂). **The closer the MOC is to -4, the higher the methane yield.** The values COD, TOC and MOC of the feed material can be used for an estimation of the theoretical concentration of methane in the biogas:

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

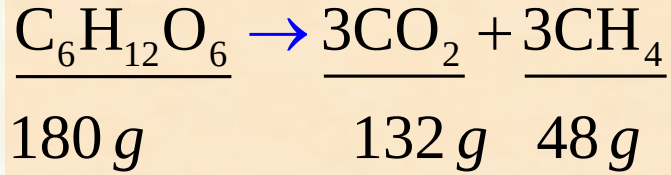
The prediction of CO₂ gas formation is more complex since some CO₂ remains dissolved in the digester liquor or is converted to bicarbonate as a function of alkalinity. The practical biogas yield in a digester will always be lower than the theoretical due to the following factors:

- a fraction of the substrate will be used to synthesize bacterial mass;
- a fraction of the organic material will be lost in the effluent;
- lignin-containing compounds will only be degraded to a limited degree.



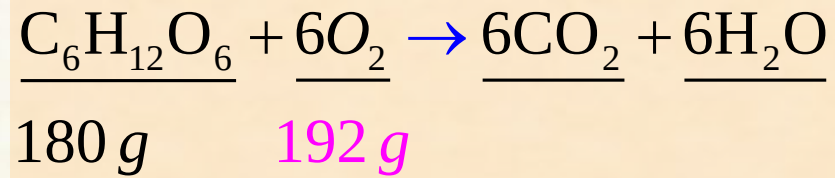
ÖRNEK-METAN ÜRETİMİ

Substrat kaynağı olarak glikoz kabul edip, giderilen 1 kg BOİ_u başına üretilebilecek metan gazı miktarını hesaplayınız.

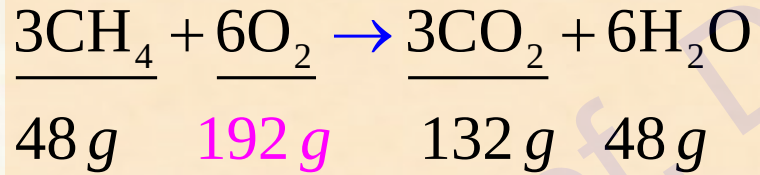


Bu ne reaksiyonudur?

6 adet C atomunun 3 tanesi tam olarak oksitlenirken, 3 tanesi tam olarak indirgenmiştir. Organik molekülün bir kısmı oksitlenirken, bir kısmı indirgenmiştir.



Bu ne reaksiyonudur?



Bu ne reaksiyonudur?

$$\text{m}^3 \text{CH}_4 / \text{kg KOİ}_{\text{gid.}} = \frac{3 \text{ mol} \times 22,4 \text{ L} / \text{mol}}{192 \text{ g KOİ}} = 0,35 \text{ LCH}_4 / \text{g KOİ}_{\text{gid.}}$$

(0 °C sıcaklık ve 1 atm basınçta)

**1 kg KOİ giderildiğinde
350 N l metan açığa
çıkarak.**



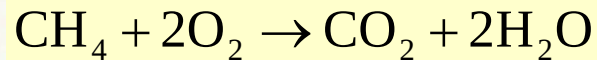
Example

How much methane gas could be generated through complete anaerobic degradation of 1 kg COD at STP?

Solution

Step 1: Calculation of COD equivalent of CH_4

It is necessary to calculate the COD equivalent of methane by considering its complete oxidation, as shown in the following chemical equations:



$$16 \text{ g} \quad 64 \text{ g}$$

$$16 \text{ g CH}_4 \equiv 64 \text{ g O}_2$$

$$1 \text{ g CH}_4 \equiv 64 \text{ g O}_2 / 16 = 4 \text{ g KOI}$$

Step 2: Conversion of CH_4 mass to equivalent volume

Based on ideal gas law, 1 mol of any gas at STP occupies a volume of 22.4 L.

$$1 \text{ mol CH}_4 \approx 22.4 \text{ L}$$

$$16 \text{ g CH}_4 \approx 22.4 \text{ L}$$

$$1 \text{ g CH}_4 \approx 22.4 \text{ L} / 16 \text{ g} = 1.40 \text{ L CH}_4$$



Solution (devamı)

Step 3: CH₄ generation rate per unit of COD removed

From Eqs (1) and (2), we have:

$$1\text{g CH}_4 \equiv 4\text{g KOI} \equiv 1.40\text{ L CH}_4$$

$$1\text{g KOI} \equiv 1.40/4 = 0.35\text{ L CH}_4$$

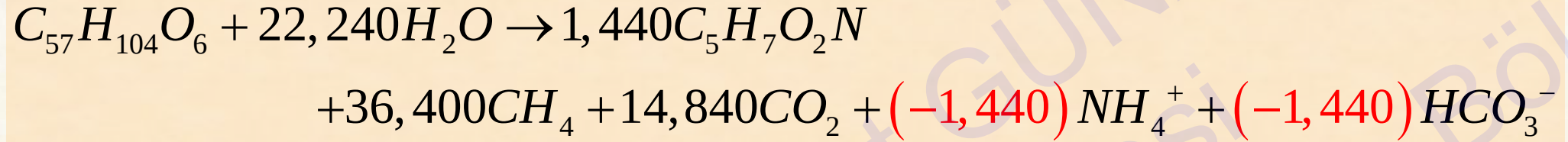
$$1\text{kg KOI} \equiv 0.35\text{ m}^3\text{ CH}_4$$

So, complete anaerobic degradation of 1 kg COD produces 0.35 m³ CH₄ at STP.

Waste Type	Reaction	CH ₄ in Biogas (%)
Carbohydrate	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3n\text{CH}_4 + 3n\text{CO}_2$	50
Protein	$4\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_4 + 58\text{H}_2\text{O} \rightarrow 33\text{CH}_4 + 15\text{CO}_2 + 19\text{NH}_4^+ + 16\text{HCO}_3^-$	69
Lipids	$4\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6 + 28\text{H}_2\text{O} \rightarrow 40\text{CH}_4 + 17\text{CO}_2$	70
Primary sludge	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} + 4.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6.25\text{CH}_4 + 3.75\text{CO}_2 + \text{NH}_3$	62.5
Waste-activated sludge	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2.5\text{CH}_4 + 2.5\text{CO}_2 + \text{NH}_3$	50

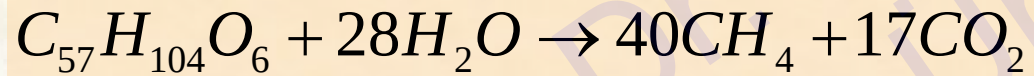
LİPİD için;

Biyokimyasal dönüşüm;



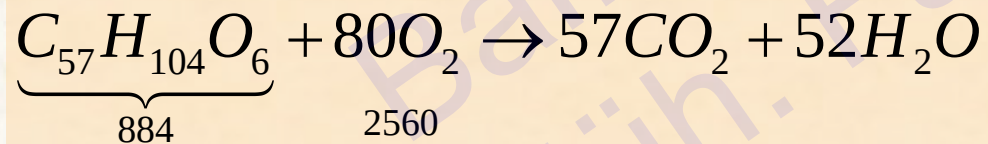
$$1. \%CH_4 = \frac{36,4}{36,4 + 14,84} = 71,04$$

Buswell eşitliği;



$$2. \%CH_4 = \frac{40}{40 + 17} = 70,18$$

Aerobik oksidasyon;



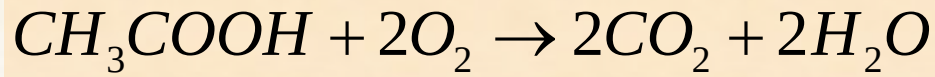
$$KOOB = 4 - 1,5 \frac{2560}{57 \times 12} = -1,614$$

$$3. \%CH_4 = [4 - (-1,614)] / 8 \times 100 \\ = 70,18$$



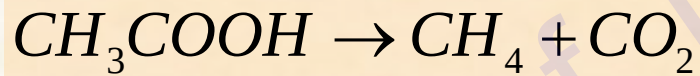
ÖRNEK: Substrat kaynağı asetik asit olduğunda giderilen KOİ başına standart basınçta ve şartlarda ne kadar metan açığa çıkar?

I. Asetik asitin aerobik oksidasyonu ve anaerobik fermantasyonu;



$$60\text{ g} \qquad 64\text{ g}$$

$$60\text{ g } CH_3COOH \equiv 64\text{ g KOİ}$$

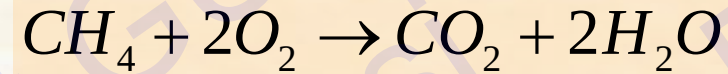


$$60\text{ g} \qquad 1\text{ mol}$$

$$64\text{ g KOİ} \equiv 1\text{ mol } CH_4 \equiv 22,4\text{ L } CH_4$$

$$1\text{ g KOİ} \equiv 0,35\text{ L } CH_4$$

II. Metanın KOİ eşdeğeri;



$$1\text{ mol} \quad 64\text{ g}$$

$$1\text{ mol } CH_4 (22,4\text{ L } CH_4) \equiv 64\text{ g KOİ}$$

$$1\text{ g KOİ} \equiv 0,35\text{ L } CH_4$$

1 mol metan açığa çıkmışsa 64 g KOİ giderilmiştir.

Anaerobik proseslerde giderilen KOİ başına açığa çıkan metan sabittir.

$$Y_{CH_4/KOİ_{gid.}} = 0,35\text{ L } CH_4 / \text{g KOİ}_{gid.}$$



ÖRNEK: Aktif çamurların anaerobik stabilizasyonunda giderilen KOİ başına standart basınçta ve şartlarda ne kadar metan açığa çıkar?

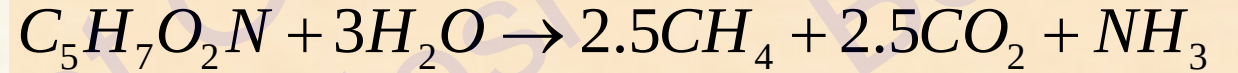
I. Aktif çamurun aerobik oksidasyonu



113 g 160 g

$113 \text{ g } C_5H_7NO_2 \equiv 160 \text{ g KOİ}$

II. Aktif çamurun anaerobik fermantasyonu;



113 g 2,5 mol

$160 \text{ g KOİ} \equiv 2,5 \text{ mol } CH_4 \equiv 2,5 \times 22,4 = 56 \text{ L } CH_4$

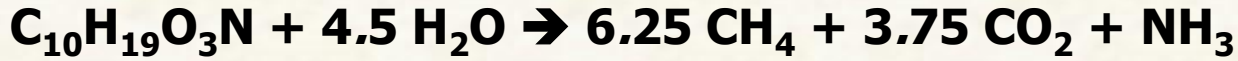
$$1 \text{ g KOİ} \equiv \frac{56 \text{ L } CH_4}{160 \text{ g KOİ}} = 0,35 \text{ L } CH_4$$

$$Y_{CH_4/KOİ_{gid.}} = 0,35 \text{ L } CH_4 / \text{ g KOİ}_{gid.}$$



ÖRNEK

Primer çamurların anaerobik çürütülmesi;



reaksiyonuna göre gerçekleşmektedir.

- Primer çamurlardaki karbonun ortalama oksidasyon basamağını (MOC) hesaplayınız .
- Primer çamurların çürütüldüğü anaerobik çürütücüye ait biyogazın metan içeriği hesaplayınız.
- Giderilen kg KOİ başına açığa çıkan metan miktarını $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kg KOİ}_{\text{gid.}}$ cinsinden hesaplayınız.

$$\% \text{CH}_4 = 19 \times \text{COD}/\text{TOC} = (4 - \text{MOC})/8 \times 100$$
$$\text{MOC} = 4 - 1.5 \times \text{KOİ}/\text{TOK}$$

ÇÖZÜM

a) MOC için, KOİ ve TOK hesaplanır.

Çamurun oksidasyon reaksiyonu

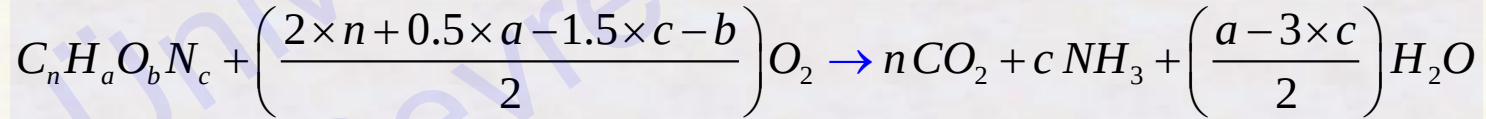
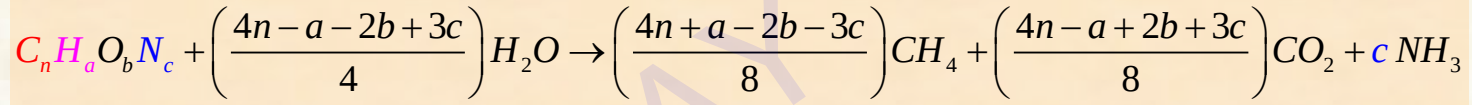


$$201 \text{ g/mol} \quad 25/2 \times 32 = 400 \text{ g O}_2$$

$$\text{KOİ} = 400 \text{ g O}_2/\text{mol primer çamur (C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N)}$$

$$\text{TOK} = 10 \times 12 = 120 \text{ g C/mol primer çamur (C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N)}$$

$$\text{MOC} = 4 - 1.5 \times \text{KOİ}/\text{TOK} \Rightarrow \text{MOC} = 4 - 1.5 \times 400/120 = -1$$



b) Biyogazın metan muhtevası;

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

$$\begin{aligned}\%CH_4 &= 19 \times 400/120 = [4 - (-1)]/8 \times 100 \\ &= 63.33 \qquad \qquad \qquad = 62.5\end{aligned}$$

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

Çamurun oksidasyon reaksiyonu



$$201 \text{ g/mol} \qquad 25/2 \times 32 = 400 \text{ g } O_2$$

$$X \qquad 1 \text{ kg KOİ} \qquad \Rightarrow \text{X} = 0,5025 \text{ kg KOİ/kg primer çamur}$$

Primer çamurun ($C_{10}H_{19}O_3N$) **0,5025 kg'ı, 1 kg KOİ'ye eşdeğerdır.**

Anaerobik çürüme reaksiyonu;



$$0,201 \text{ kg/mol} \qquad 6,25 \times 22,4 = 140 \text{ L } CH_4$$

$$0,5025 \text{ kg} \qquad \qquad \qquad X \Rightarrow \text{X} = 0,350 \text{ m}^3CH_4/kg KOİ_{gid.}$$

1 kg primer çamur giderildiğinde 0.35 m³ metan açığa çıkar.



Başka bir yöntemle; Açığa çıkan metanın KOİ eşdeğeri hesaplanır.



$$16 \text{ g CH}_4 \equiv 64 \text{ g KOİ}$$



$$6,25 \times 16 \text{ g CH}_4 \equiv 6,25 \times 64 \text{ g KOİ}$$

$$100 \text{ g CH}_4 \equiv 400 \text{ g KOİ}$$

$$250 \text{ g CH}_4 \equiv 1000 \text{ g KOİ}$$

$$250 \text{ g CH}_4 \equiv 1 \text{ kg KOİ}$$

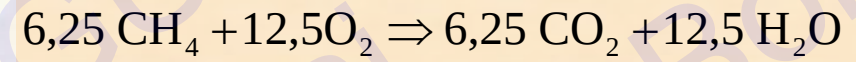
$$1 \text{ mol CH}_4 \equiv 22,4 \text{ L (0 °C ve 1 atm)}$$

$$16 \text{ g CH}_4 \equiv 22,4 \text{ L (0 °C ve 1 atm)}$$

$$1 \text{ g CH}_4 \equiv 22,4 \text{ L} / 16 = 1,4 \text{ L CH}_4$$

$$250 \text{ g CH}_4 \equiv 1 \text{ kg KOİ} \equiv 1,4 \text{ L} \times 250 \equiv 350 \text{ L CH}_4$$

$$1 \text{ kg KOİ} \equiv 0,350 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$$



$$100 \text{ g} \quad 400 \text{ g}$$

$$250 \text{ g} \quad 1000 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol CH}_4 = 22,4 \text{ L (0 °C ve 1 atm)}$$

$$16 \text{ g CH}_4 = 22,4 \text{ L (0 °C ve 1 atm)}$$

$$1 \text{ g CH}_4 = 22,4 \text{ L} / 16 = 1,4 \text{ L CH}_4$$

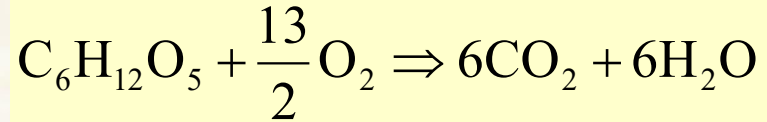
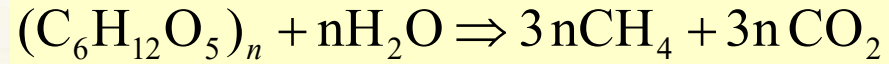
$$250 \text{ g CH}_4 = 1 \text{ kg KOİ} = 1,4 \text{ L} \times 250 = 350 \text{ L CH}_4$$

$$1 \text{ kg KOİ} = 0,350 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$$

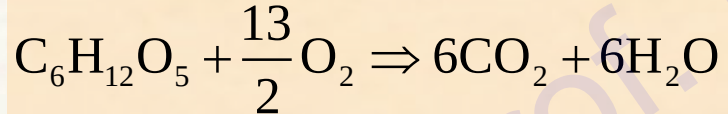
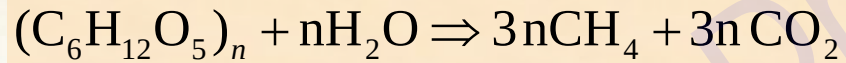


ÖRNEK

Aşağıdaki biyokimyasal reaksiyona göre karbonhidratlar için standart basınç (1 atm) ve sıcaklıkta (0 °C) **giderilen 1 kg KOİ** başına açığa çıkan metan gazı **litre CH₄/kg KOİ_{giderilen}** cinsinden ne kadardır?



ÇÖZÜM

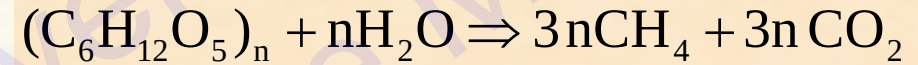


$$164 \text{ g} \quad 208 \text{ g}$$

$$\chi \text{ kg} \quad 1 \text{ kg}$$

$$\chi = 0.7885 \text{ kg } C_6H_{12}O_5 / \text{kg KOİ}$$

$$(0.7885 \text{ kg } C_6H_{12}O_5 \equiv 1 \text{ kg KOİ})$$



$$164 \text{ g} \quad 3 \text{ mol } CH_4$$

$$788.5 \text{ g } C_6H_{12}O_5 \quad \chi \text{ mol } CH_4$$

$$\chi = 14.42 \text{ mol } CH_4$$

$$1 \text{ mol } CH_4 \quad 22.4 \text{ litre (0 °C ve 1 atm basınç)}$$

$$14.42 \text{ mol } CH_4 \equiv 323.1 \text{ litre}$$

$$= 0.323 \text{ m}^3$$



ÖRNEK

Consider the treatment of a wastewater with the following characteristics:

- temperature: 26 °C
- flow: 500 m³/d
- composition of the wastewater:

Sucrose (C₁₂H₂₂O₁₁): C = 380 mg/L, Q = 250 m³/d

formic acid (CH₂O₂): C = 430 mg/L, Q = 100 m³/d

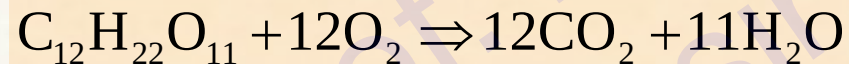
acetic acid (C₂H₄O₂): C = 980 mg/L, Q = 150 m³/d

Determine:

(a) The final concentration of the wastewater in terms of COD;

ÇÖZÜM

By balancing the oxidation reactions of each of the compounds of the waste-water: concentration of COD in the sucrose



342 g.....384 g

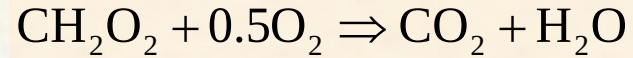
380 g..... χ gCOD $\Rightarrow \chi = 427$ mg COD/L

COD load due to the sucrose

$$250 \text{ m}^3/\text{d} \times 0.427 \text{ kg COD}/\text{m}^3 = 106.8 \text{ kg COD}/\text{d}$$



concentration of COD in the formic acid



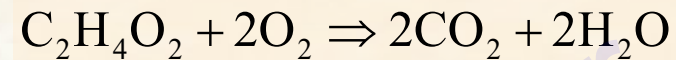
46 g.....16 g

430 mg / L... χ gCOD $\Rightarrow \chi = 150$ mg COD/L

COD load due to formic acid;

$$100 \text{ m}^3/\text{d} \times 0.15 \text{ kg COD}/\text{m}^3 = 15 \text{ kg COD}/\text{d}$$

concentration of COD in the acetic acid



60 g.....64 g

980 mg / L... χ gCOD $\Rightarrow \chi = 1045$ mg COD/L

COD load due to *acetic* acid;

$$150 \text{ m}^3/\text{d} \times 1045 \text{ kg COD}/\text{m}^3 = 156.8 \text{ kg COD}/\text{d}$$

final concentration of the waste in terms of COD

$$\begin{aligned} \text{Final concentration} &= \frac{\text{Total load}}{\text{total flow}} = \frac{106.8 + 15 + 156.8 \text{ kg COD}/\text{d}}{500 \text{ m}^3/\text{d}} = \frac{278,6 \text{ kg COD}/\text{d}}{500 \text{ m}^3/\text{d}} = 0.557 \text{ kg COD}/\text{m}^3 \\ &= 557 \text{ mg/L} \end{aligned}$$



(b) The maximum theoretical methane production, assuming the following yield coefficients for acidogenic and methanogenic organisms:

$$Y_{\text{acid}} = 0.15 \text{ and}$$

$$Y_{\text{methane}} = 0.03 \text{ g COD}_{\text{ce}}/\text{g COD}_{\text{removed}}.$$

The maximum theoretical production occurs when the removal efficiency of COD is 100%, and there is no sulphate reduction in the system

- COD load removed in the treatment system:

$$278.6 \text{ kg COD/d (100\% efficiency)}$$

- COD load converted into acidogenic biomass:

$$\text{COD}_{\text{acid}} = Y_{\text{acid}} \times 278.6 = 0.15 \times 278.6 = 41.2 \text{ kg COD/d}$$

- COD load converted into methanogenic biomass:

$$\text{COD}_{\text{methan}} = Y_{\text{methan}} \times (278.6 - 41.2) = 0.03 \times 237.4 = 7.1 \text{ kg COD/d}$$

COD load converted into methane,

$$\text{COD}_{\text{CH}_4} = \text{total load} - \text{load converted into biomass} = 278.6 - (41.2 + 7.1) = 230.3 \text{ kg COD/d}$$

Estimated production of methane;
 $0.35 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg KOI}_{\text{gid.}} \times 230.3 \text{ kg KOI/gün} = 80.6 \text{ m}^3/\text{gün (STP)}$

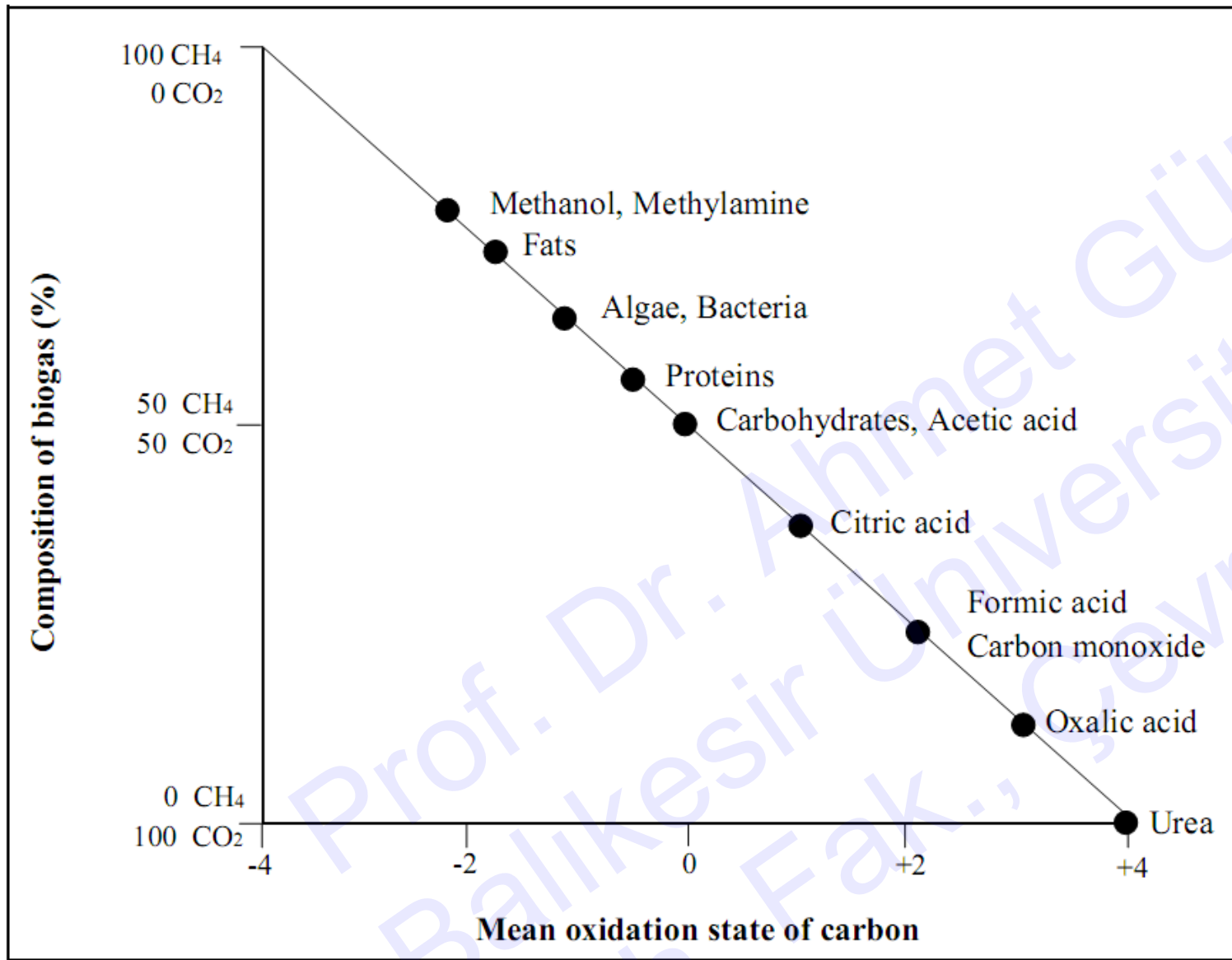
$$V_{\text{CH}_4} = \frac{COD_{\text{CH}_4}}{K(t)} \quad K(t) = \frac{P \times K}{R(273.15 + T \text{ } ^\circ\text{C})}$$

$R = 0.08206 \text{ atm-L/mol-K}$

K : 1 mol CH_4 'a eşdeğer KOİ (64 g KOİ/mol metan)

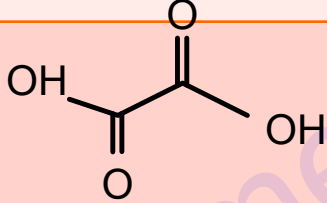
T : işletme sıcaklığı

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{230.3 \text{ kg KOI/gün}}{2.61 \text{ kg KOI/m}^3} = 88.2 \text{ m}^3/\text{gün}$$



OKM (ODM) içerisindeki C ve H oranı arttıkça biyogazın metan içeriği artarken, O atomu arttıkça düşer.

FIGURE 2.4 : Composition of the biogas depending on the mean oxidation state of the carbon in the substrate (After: Gujer and Zehnder, 1983).

Kimyasal bileşen	Formül	Molekül yapısı	MOC	%CH ₄
Oksalik Asit	HO ₂ CCO ₂ H C ₂ H ₂ O ₄ , (COOH) ₂ , HOOC-COOH		+3	12
Karbonhidrat	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n		0	50
Protein	C ₁₁ H ₂₄ O ₅ N ₄			69
Lipid	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆		-1,614	70
Yağlar	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ 256 g/mol			71,8
Metanol	CH ₃ OH		-2	77

Component	Formula	MOC	%CH ₄
Carbohydrates	C ₆ H ₁₀ O ₅		
Proteins	C ₁₆ H ₂₄ O ₅ N ₄		
Fatty acids	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		
Municipal sludge	C ₁₀ H ₁₉ O ₃ N		
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH		
Methanol	CH ₃ OH		
Benzoic acid	C ₆ H ₅ COOH		
WAS	C ₅ H ₇ O ₂ N		
Lipid	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆		
Carbohydrate	C ₆ H ₁₀ O ₅		
Lignin	C ₆ H ₁₀ O ₅		
Asetik asit	C ₂ H ₄ O ₂		

TABLE 19.2 Typical expected gas yields and methane content from the anaerobic digestion of various wastes

<i>Material</i>	<i>Gas yield ($m^3 kg^{-1} DS$)</i>	<i>Methane (% volume)</i>
Sewage sludge (municipal)	0.43	78
Dairy waste	0.98	75
Abattoir: paunch manure	0.47	74
blood	0.16	51
Brewery waste sludge	0.43	76
Potato tops	0.53	75
Beet leaves	0.46	85
Cattle manure	0.24	80
Pig manure	0.26	81

In practice, the methane potential in manure is assessed on the basis of the content of volatile solids in the manure and empirical standards for the production of methane per kg of VS. This has been 290 litres CH₄/kg of VS in pig manure and 210 litres of CH₄/kg of VS in cattle manure

Table Stoichiometry for biogas production based on available organic substrate as chemical oxygen demand

1 mole CH ₄	2 moles O ₂ on combustion equal to 64 g COD has a volume of 0.0224 m ³
1 kg COD	produces 0,35 m ³ of CH ₄
1 kg CH ₄	equal to 4 000 g of COD has a volume 1.4 m ³
1 m ³ CH ₄	equal to 2,850 g COD

TABLE 19.3 Gas yield and composition of biogas produced by the digestion of carbohydrates, proteins and lipids

<i>Substrate</i>	<i>Gas yield ($m^3 kg^{-1}$)</i>	<i>Composition</i>	
		% CH_4	% CO_2
Carbohydrates	0.8	50	50
Proteins	0.7	70	30
Lipids	1.2	67	33

$$Fat \text{ (based on } C_{57}H_{104}O_6) = 1014 \text{ m}^3 CH_4 / \text{ton VS} \quad (11)$$

$$Protein \text{ (based on } C_5H_7O_2N) = 496 \text{ m}^3 CH_4 / \text{ton VS} \quad (12)$$

$$Carbohydrate \text{ (based on } (C_6H_{10}O_5)_n = 415 \text{ m}^3 CH_4 / \text{ton VS} \quad (13)$$

A more accurate estimation of methane production per unit time can be obtained by using:

$$G = 0.35(L - 1.42S_t) \quad (19.9)$$

where G is the volume of methane produced ($\text{m}^3 \text{day}^{-1}$), L the mass of ultimate BOD removed (kg day^{-1}) and S_t the mass of volatile solids accumulated (kg day^{-1}).



ÖRNEK-1

BİYOGAZ ÜRETİMİ



ÖRNEK: Biyogaz üretimi

(**Kaynak:** Davide Dionisi, (2017) Biological Wastewater Treatment Processes: Mass and Heat Balances, CRC Press, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742, P. 417, Revize edilmiştir)

Bir anaerobik dolgulu yataklı reaktörde **10 000 m³/gün** debi arıtılmaktadır. Ham atıksuyun KOİ'si **20 kg/m³**'tür. Reaktör çıkışında arıtılmış atıksuyun toplam biyokütle konsantrasyonu (X_e) **80 mg/l** ve çözünmüş KOİ konsantrasyonu **3 kg/m³**'tür. Reaktör çıkışındaki biyogaz fazının sadece metan ve karbondioksit olduğunu ve biyogazın **%50 metan** oranına sahip olduğunu kabul ederek günlük metan ve biyogaz üretimini **0 °C** ve **20 °C** için hesaplayınız.

ÇÖZÜM

- i. Reaktör girişi KOİ yükü = $10\ 000\ \text{m}^3/\text{gün} \times 20\ \text{kg/m}^3 = \mathbf{200\ 000\ \text{kg KOİ/gün}}$
- ii. Reaktör çıkışı KOİ yükü = $10\ 000\ \text{m}^3/\text{gün} \times (3,0\ \text{kg/m}^3 + 0,08\ \text{kg/m}^3 \times 1,42) = \mathbf{31\ 136\ \text{kg KOİ/gün}}$
- iii. Metan üretime esas giderilen KOİ = $200\ 000\ \text{kg KOİ/gün} - 31\ 136\ \text{kg KOİ/gün} = \mathbf{168\ 864\ \text{kg KOİ/gün}}$

1 kg KOİ giderildiğinde 0,35 m³ metan oluşur.

- iv. $864\ \text{kg KOİ/gün} \times 0,35\ \text{m}^3\ \text{CH}_4/\text{kg KOİ}_{\text{gid.}} = \mathbf{59\ 102\ \text{m}^3/\text{gün}}\ (0\ ^\circ\text{C}\ \text{ve}\ 1\ \text{atm})$
 $\equiv \mathbf{63\ 429\ \text{m}^3/\text{gün}}\ (20\ ^\circ\text{C}\ \text{ve}\ 1\ \text{atm})$
- v. $Q_{\text{Biyogaz}} = 59\ 102\ \text{m}^3/\text{gün}\ (0\ ^\circ\text{C}\ \text{ve}\ 1\ \text{atm}) / 0,5 = \mathbf{118\ 204\ \text{m}^3/\text{gün}}\ (0\ ^\circ\text{C}\ \text{ve}\ 1\ \text{atm})$
 $\equiv \mathbf{126\ 859\ \text{m}^3/\text{gün}}\ (20\ ^\circ\text{C}\ \text{ve}\ 1\ \text{atm})$

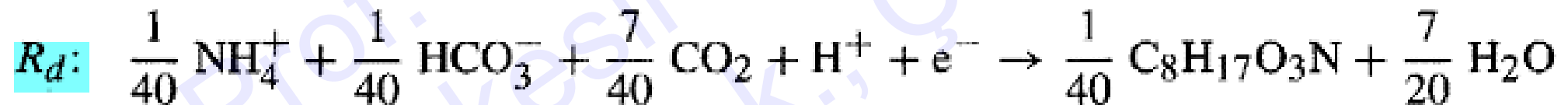


ÖRNEK: METHANOGENESIS STOICHIOMETRY (Environmental Biotechnology-Principles and Applications Bruce E Rittmann Perry L McCarty, p 145)

Based upon analysis of its organic carbon, hydrogen, oxygen, and nitrogen content, the representative empirical formula of $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ was developed for organic matter in an industrial wastewater, and, from the same analysis, the organic concentration was found to be **23,000 mg/l**. For a wastewater flow of **150 m³/d**, what is the daily methane production from the wastewater in m³ at 35°C and 1 atm and methane percentage in the gas produced if the waste were treated anaerobically by methane fermentation? **Assume f_s is 0.08, the process is 95 percent efficient at removal of organic matter**, and all gases formed evolve to the gas phase.

ÇÖZÜM:

First, an electron-donor half-reaction for the wastewater needs to be developed, Applying Equation O-19 of Table 2.3 and the empirical formula ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$) give R_d :



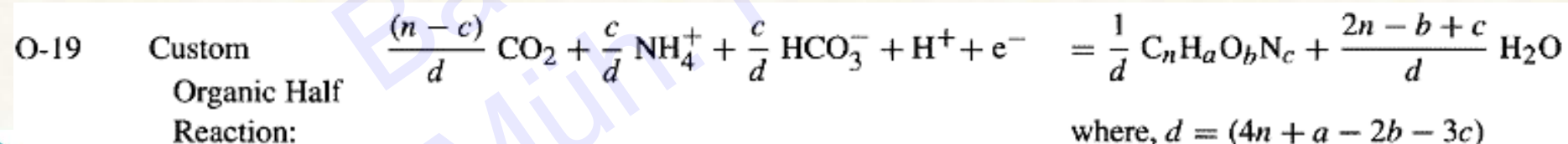
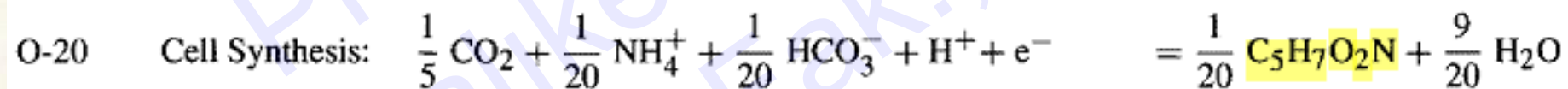
The quantity of organic matter removed per day = $0.95(23 \text{ kg/m}^3)(150 \text{ m}^3/\text{d}) = 3,280 \text{ kg/d}$.

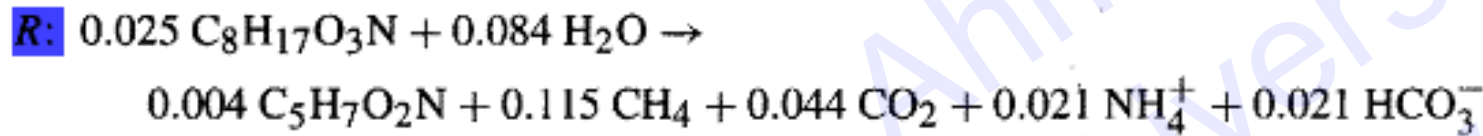
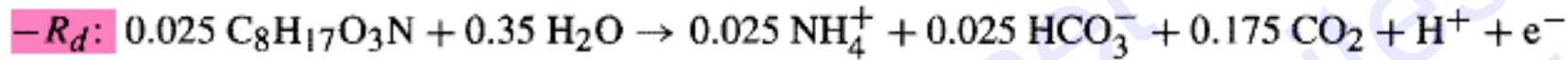
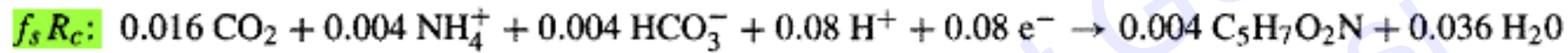
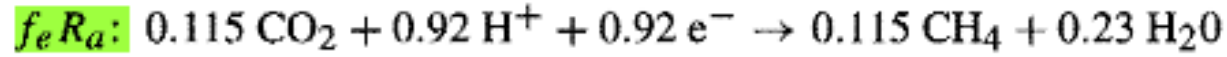
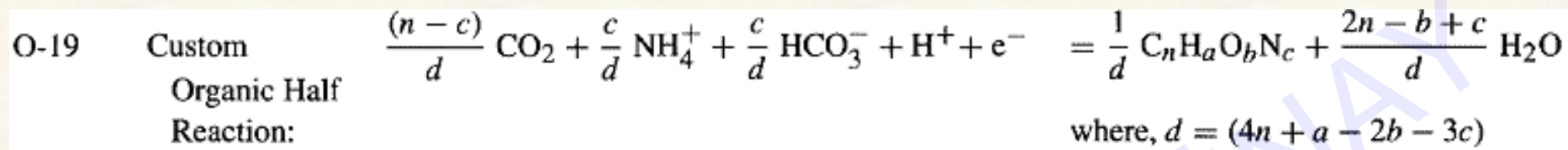
Using $f_e = 1 - f_s = 1 - 0.08 = 0.92$ and the half-reaction for CO_2 to CH_4 as the electron acceptor reaction O-12 from Table 2.3, we develop R :



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

Reaction Number	Reduced Compounds	Half-reaction	$\Delta G^{0'}$ kJ/e ⁻ 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



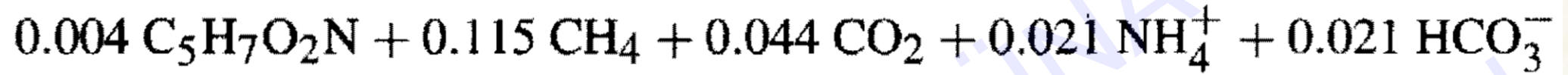


The formula weight of $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ is 175, and the equivalent weight is $0.025(175)$, or 4.375 g. Methane fermentation of one equivalent of organic matter produces 0.115 mol methane and 0.044 mol carbon dioxide. Thus,

$$\begin{aligned} \text{Methane produced} &= [(273 + 35)/273][0.0224 \text{m}^3 \text{ gas/mol}][3,280,000 \text{g/d}][0.115 \text{ mol}/4.375 \text{ g}] \\ &= 2,180 \text{ m}^3/\text{d} \end{aligned}$$

$$\text{Percent methane} = 100[0.115/(0.115 + 0.044)] = 72 \text{ percent}$$





$$1 \text{ mol C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} \equiv 175 \text{ g}$$

$$0,025 \text{ mol C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} \equiv 4,375 \text{ g}$$

$$4,375 \text{ g C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} \equiv 0,115 \text{ mol CH}_4$$

$$\left(23000 \text{ g} / \text{m}^3 \times 150 \text{ m}^3 / \text{gün} \times 0,95 \right) \text{ g C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} (3277500 \text{ g}) \equiv 86151,4 \text{ mol CH}_4$$

$$1 \text{ mol CH}_4 \equiv 22,4 \text{ l}$$

$$86151,4 \text{ mol CH}_4 \equiv 1929791,4 \text{ l CH}_4$$

$$\equiv 1930 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 (0^\circ \text{ C ve } 1 \text{ atm})$$

$$273,15 \text{ K} \equiv 1930 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 (0^\circ \text{ C ve } 1 \text{ atm})$$

$$(273,15 + 35^\circ \text{ C}) \text{ K} \equiv 2177,3 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 (35^\circ \text{ C ve } 1 \text{ atm})$$

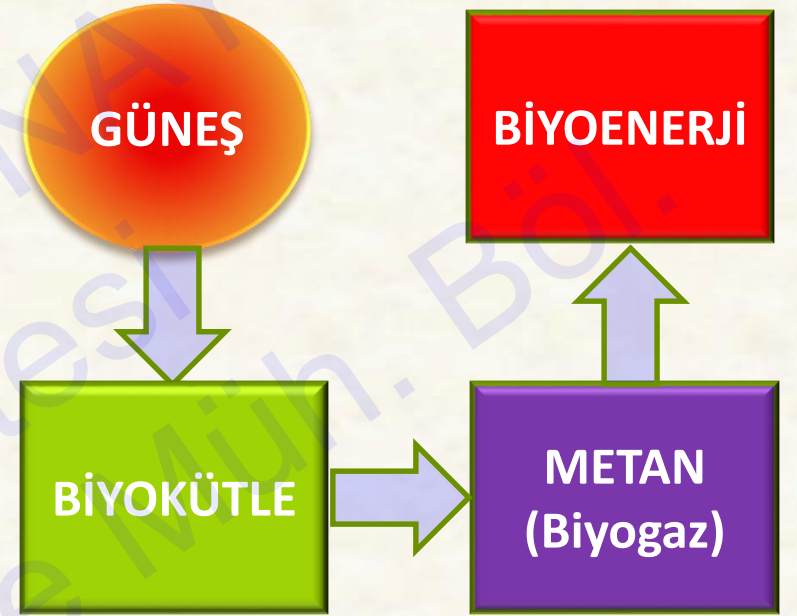
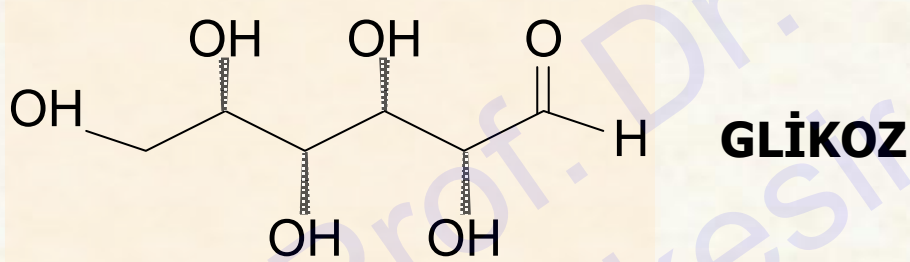


Biyokimyasal metan potansiyeli;

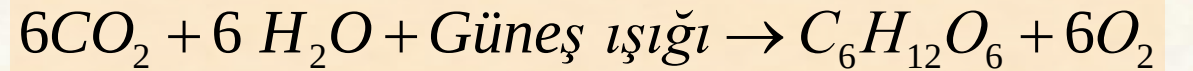
1. Enerji dengesi
2. Elementel analiz ve Buswell eşitliği
3. Biyokimyasal kompozisyon yaklaşımı
4. KOİ-UKM ilişkisi

5. Deneysel yöntemlerle ölçülerek

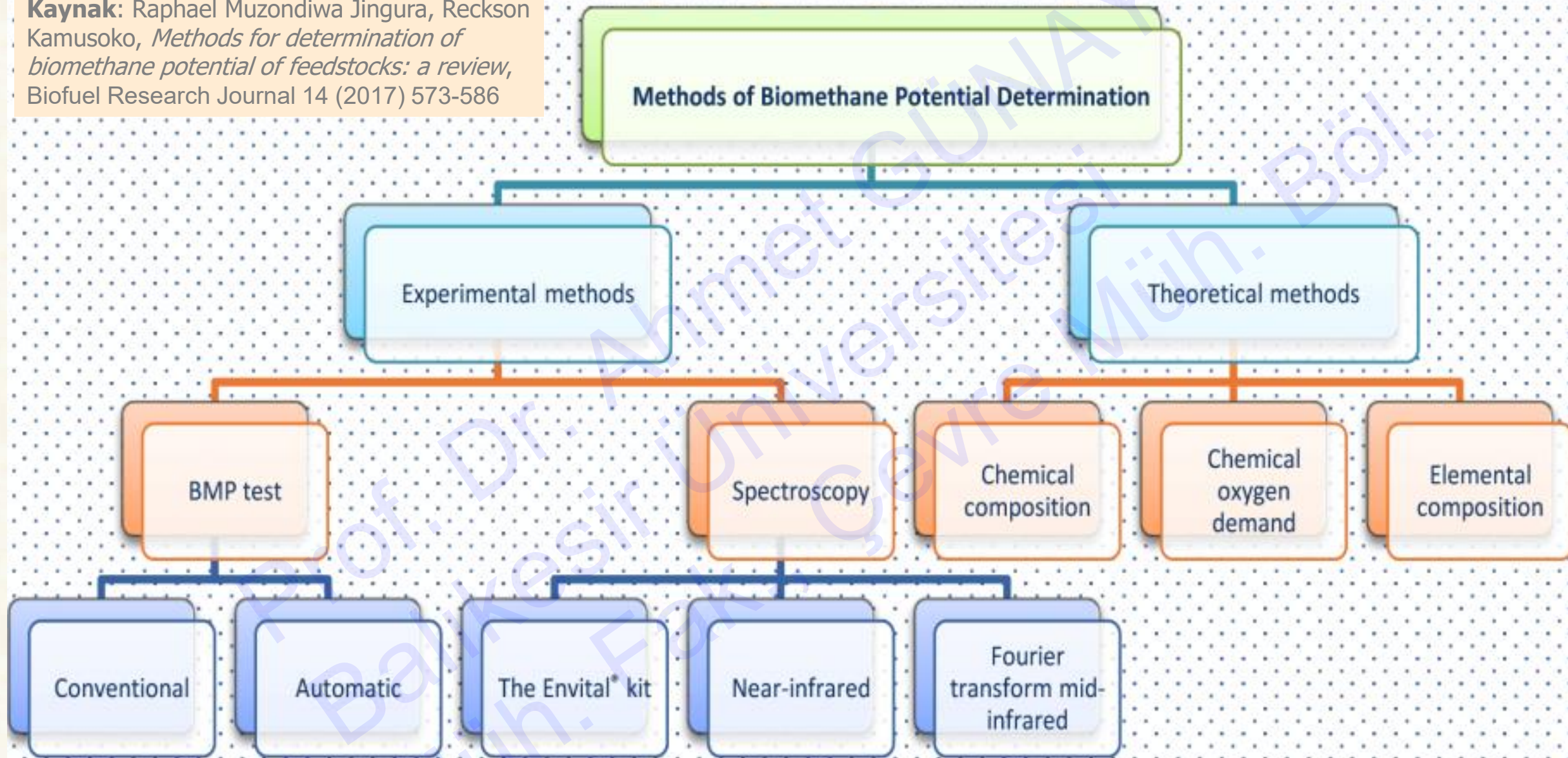
Yöntemlerinden biri veya birkaçı ile tesbit edilebilir.



Fotosentez yoluyla biyokütle üretimi: CO₂, H₂O, inorganik tuzlar ve güneş enerjisi kullanılarak kompleks organik maddelerin metabolik sentezidir.



Kaynak: Raphael Muzondiwa Jingura, Reckson Kamusoko, *Methods for determination of biomethane potential of feedstocks: a review*, Biofuel Research Journal 14 (2017) 573-586



Maksimum teorik metan üretimi (Yiyecek atıkları uygulaması: $C_{16,5}H_{31,2}O_{9,5}N$)

(1) Metan üretiminin enerji dengesine göre tahmini;

Yiyecek atıklarının enerji muhtevası $\sim 20,74 \text{ MJ/kg UKM} \approx 4953,43 \text{ kcal/kg}$

Metanın enerji muhtevası $\sim 37,8 \text{ MJ/m}^3 \approx 9027,94 \text{ kcal/kg}$

1 kg UKM $= 20.74 \text{ MJ}$

549 L CH_4 / kgVS

$$\frac{1 \text{ m}^3}{\chi} = \frac{37,80 \text{ MJ}}{20,74 \text{ MJ}}$$

$$\chi = \frac{20,74 \text{ MJ} \times 1 \text{ m}^3}{37,80 \text{ MJ}} = 0,5486 \text{ m}^3 = 549 \text{ l } CH_4 / \text{kg UKM}$$

$$\%CH_4 = ?$$

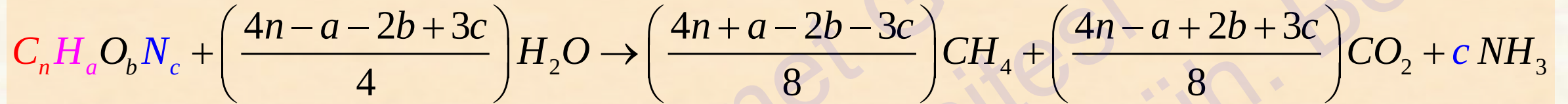
Maksimum teorik metan üretimi (Yiyecek atıkları uygulaması: $C_{16,5}H_{31,2}O_{9,5}N$) (devamı)

(2) Buswell eşitliğine göre metan üretimi;

Yiyecek atıklarının ampirik formülü: $C_{16,5}H_{31,2}O_{9,5}N$

Buswell eşitliği;

533 L CH_4 / kg UKM

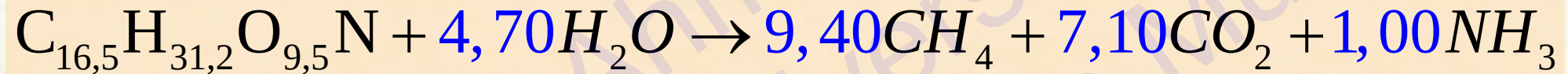


$$n = 16,5$$

$$a = 31,2$$

$$O = 9,5$$

$$N = 1$$



$$395,2\text{ g YA}$$

$$9,4\text{ mol } CH_4$$

$$\frac{1000\text{ g YA}}{\quad}$$

$$\chi$$

$$\chi = 23,7854\text{ mol } CH_4$$

$$= 23,7854\text{ mol} \times 22,4\text{ l/mol} = 533\text{ L } CH_4$$

$$\%CH_4 = \frac{9,40}{9,40 + 7,10} \times 100 = 56,97$$

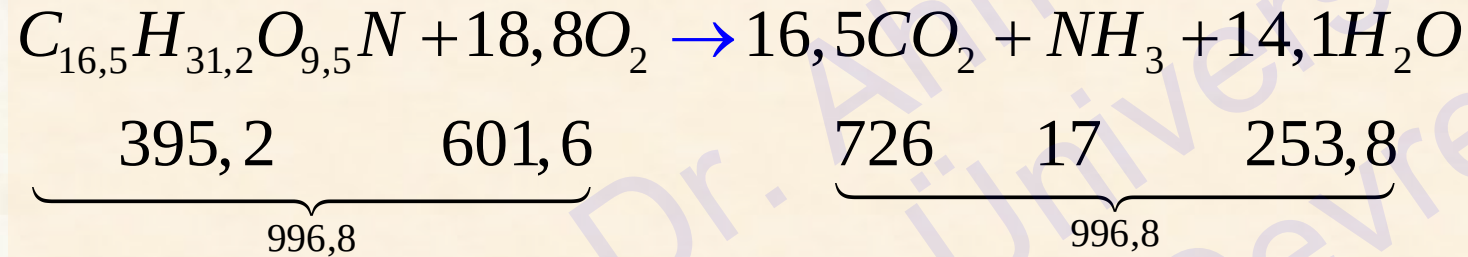
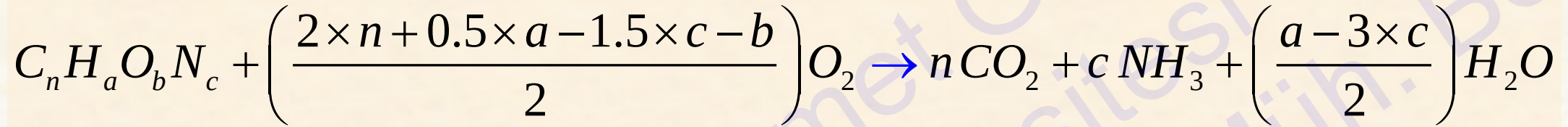


Maksimum teorik metan üretimi (Yiyecek atıkları uygulaması: $C_{16,5}H_{31,2}O_{9,5}N$) (devamı)

(3) Giderilen UKM ve KOİ ilişkisi ile biyogaz debisi;

1 kg KOİ $\equiv$ 350 L CH_4 ;

533 L CH_4 / kgVS



$$395,2 \text{ kgUKM } (C_{16,5}H_{31,2}O_{9,5}N) \equiv 601,6 \text{ kg KOİ}$$

$$1 \text{ kg kgUKM } (C_{16,5}H_{31,2}O_{9,5}N) \equiv 1,522 \text{ kg KOİ}$$

$$1 \text{ kg KOİ} \equiv 350 \text{ l } CH_4$$

$$1,522 \text{ kg KOİ} \equiv 533 \text{ l } CH_4$$

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

$$\%CH_4 = 19 \times 601,6 / (16,5 \times 12) = [4 - (-0,558)] / 8 \times 100$$

$$= 57,73$$

$$= 56,98$$

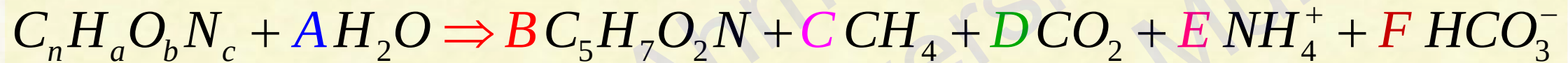
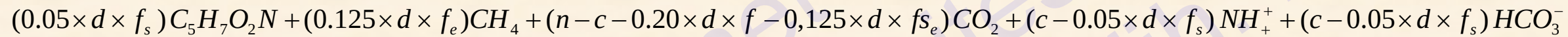
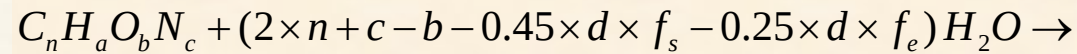
Glikoz için %CH₄=?



(4) Biyokimyasal Dönüşüm Modeli (Bruce E. Rittmann and Perry L. McCarty)

Environmental Biotechnology: Principles and Applications, McGraw-Hill Series

485 L CH_4 / kgVS



$$n = 16,5$$

$$a = 31,2$$

$$b = 9,5$$

$$c = 1$$

$$d = 75,2$$

$$f_e = 0,08$$

$$f_s = 0,92$$

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

$$A = 2n + c - b - \frac{9d f_s}{20} - \frac{d f_e}{4} = 4,497$$

$$B = \frac{d f_s}{20} = 0,3008$$

$$C = \frac{d f_e}{8} = 8,648$$

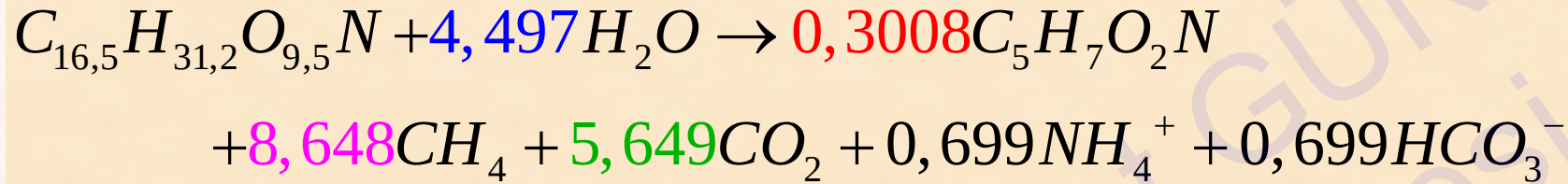
$$D = n - c - \frac{d f_s}{5} - \frac{d f_e}{8} = 5,649$$

$$E = c - \frac{d f_s}{20} = 0,699$$

$$F = c - \frac{d f_s}{20} = 0,699$$



Maksimum teorik metan üretimi (Yiyecek atıkları uygulaması: $C_{16,5}H_{31,2}O_{9,5}N$) (devamı)
(4) Biyokimyasal Dönüşüm Modeli (devamı)



$$395,2 \text{ gUKM } (C_{16,5}H_{31,2}O_{9,5}N) \equiv 8,648 \text{ mol } CH_4$$

$$8,648 \text{ mol } CH_4 \equiv 8,648 \times 22,4 = 193,72 \text{ l } CH_4$$

$$395,2 \text{ kgUKM } (C_{16,5}H_{31,2}O_{9,5}N) \equiv 193,72 \text{ l } CH_4$$

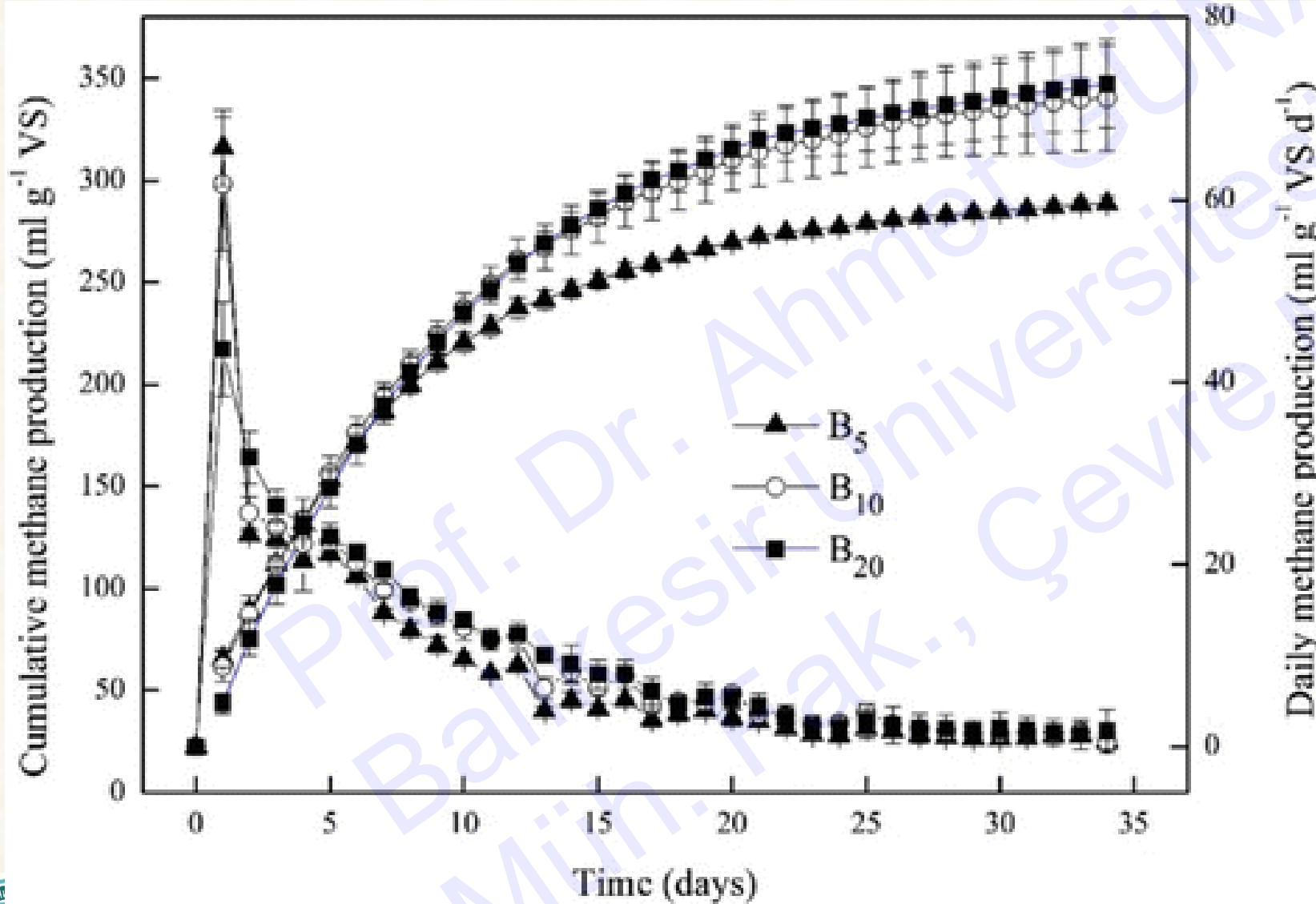
$$1 \text{ gUKM } (C_{16,5}H_{31,2}O_{9,5}N) \equiv 0,49 \text{ l } CH_4$$

$$1 \text{ kgUKM } (C_{16,5}H_{31,2}O_{9,5}N) = 490 \text{ l } CH_4$$

$$\%CH_4 = \frac{8,648}{8,648 + 5,649} \times 100 = \%60,50$$



(5) Deney yöntemi: Biyokimyasal metan potansiyeli



Chao LiEmail authorView
ORCID ID profile, Gangjin Liu,
Ivo A. Nges, Liangwei Deng,
Mihaela Nistor and Jing Liu,

Fresh banana pseudo-stems
as a tropical lignocellulosic
feedstock for methane
production, *Energy,
Sustainability and Society*
20166:27

<https://doi.org/10.1186/s13705-016-0093-9>

Tablo Farklı metodlara göre maksimum teorik metan üretimi (Yiyecek atıkları uygulaması: $C_{16,5}H_{31,2}O_{9,5}N$)

Metan Üretimi	L CH ₄ /kgUKM	%CH ₄	Reaksiyon
1. Enerji dengesine göre	549	-	
2. Buswell eşitliğine göre	533	56,97	$C_nH_aO_bN_c + \left(\frac{4n - a - 2b + 3c}{4}\right)H_2O \rightarrow \left(\frac{4n + a - 2b - 3c}{8}\right)CH_4 + \left(\frac{4n - a + 2b + 3c}{8}\right)CO_2 + cNH_3$
3. Giderilen UKM ve KOİ ilişkisi	533	57,73	$C_nH_aO_bN_c + \left(\frac{2 \times n + 0.5 \times a - 1.5 \times c - b}{2}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + cNH_3 + \left(\frac{a - 3 \times c}{2}\right)H_2O$
4. Biyokimyasal Dönüşüm	490	60,50	$C_nH_aO_bN_c + (2 \times n + c - b - 0.45 \times d \times f_s - 0.25 \times d \times f_e)H_2O \rightarrow$ $(0.05 \times d \times f_s)C_5H_7O_2N + (0.125 \times d \times f_e)CH_4 + (n - c - 0.20 \times d \times f_s - 0.125 \times d \times f_e)CO_2$ $+(c - 0.05 \times d \times f_s)NH_4^+ + (c - 0.05 \times d \times f_s)HCO_3^-$
5. BMP			Deney yaparak sonuçları raporlanır.

Bu reaksiyonların yorumu?

ÖRNEK: Biyogaz üretimi (**Kaynak:** Samir Kumar Khanal, (2008) Anaerobic biotechnology for bioenergy production: principles and applications, John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 978-0-813-82346-1, p276)

Debisi **7600 m³/gün** olan gıda sanayi atıksularının arıtıldığı bir anaerobik reaktörden **37 °C**'de **2500 m³/gün** biyogaz açığa çıkmaktadır. Biyogazın CH₄ içeriği **%65**'tir. KOİ cinsinden organik yükü hesaplayınız. Arıtma verimi **%83** olduğuna göre ham atıksuyun KOİ'sini hesaplayınız.

ÇÖZÜM:

1. Günlük üretilen CH₄ (**1 atm ve 37 °C**) = 2500 (m³/gün) × 0,65 = **1625 m³/gün**
2. Metan üretimi (**STP**); CH₄ = 1625 (m³/gün) × 273,15/(273,15+37) = **1431 m³/gün**
3. **Birim metan üretimi = 0,35 m³ CH₄/kg KOİ_{gid.}** (1 kg KOİ_{gid.} için 0,35 m³ CH₄ açığa çıkar)

$$\text{KOİ}_{\text{gid.}} = 1431 \text{ (m}^3\text{/gün)} / 0,35 \text{ (m}^3\text{ CH}_4\text{/kg KOİ}_{\text{gid.}}) = \mathbf{4089 \text{ kg KOİ}_{\text{gid.}}/\text{gün}}$$

4. Reaktöre beslenen organik yük;

$$4089 \text{ (kg KOİ}_{\text{gid.}}/\text{gün)} \times 100/83 = \mathbf{4926,48 \text{ kg KOİ/gün}}$$

$$\begin{Bmatrix} 100 & 83 \\ x & 4088 \end{Bmatrix}$$
$$x = 4925$$

Kontrol

Toplam KOİ = 4926,48 kg/gün

$$\text{KOİ}_{\text{gid.}} = 0,83 \times 4926,48 \text{ (kg/gün)} = \mathbf{4089 \text{ (kg KOİ}_{\text{gid.}}/\text{gün)}}$$

$$Q\text{-CH}_4 = 4089 \text{ (kg KOİ}_{\text{gid.}}/\text{gün)} \times 0,35 \text{ (m}^3\text{ CH}_4\text{/kg KOİ}_{\text{gid.}}) = \mathbf{1431 \text{ m}^3\text{/gün (STP)}}$$

$$= \mathbf{1625 \text{ m}^3\text{/gün (1 atm ve 37 °C)}}$$



Anaerobik proseslerde ;

1. Spesifik metan üretiminde maksimum bir üst limit var mıdır?
2. Biyokimyasal reaksiyonun maksimum hızı var mıdır?
3. Biyokimyasal reaksiyon hızı artırılabilir mi?
4. Biyokimyasal prosesin işletme parametreleri nasıl optimize edilebilir?
5. Biyokimyasal proseslerdeki mikrobiyal aktivite niçin sigmoidaldır?
6. Prosesin biyokimyası niçin önemlidir?



ISIL DEĞER

Başlıca Kaynak:

http://www.valorgas.soton.ac.uk/Pub_docs/JyU%20SS%202013/VALORGAS_JyU_2013_Lecture%202.pdf

Erişim: Ağustos 2017



Kalori (sembol: cal):

Bir kalori, 1 g suyun sıcaklığını 1 °C yükseltmek için gerekli ısı enerjisidir.

Joule (sembol: J):

Joule enerji birimi; $J = N \cdot m = W \cdot sn = C \cdot V$

Bir joule şu şekilde tanımlanır:

- 1 m mesafeye 1 N kuvvet uygulaması ile ortaya çıkan iş 1 J'dür.
- 1 sn süresince 1 W güç ile yapılan iş 1 J'dür.
- 1 C elektrik yükünü hareket ettirmek için 1 V elektrik potansiyeli ile yapılan iş 1 J'dür.

$$1 \text{ cal} = 4.187 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ W} \cdot \text{s}$$

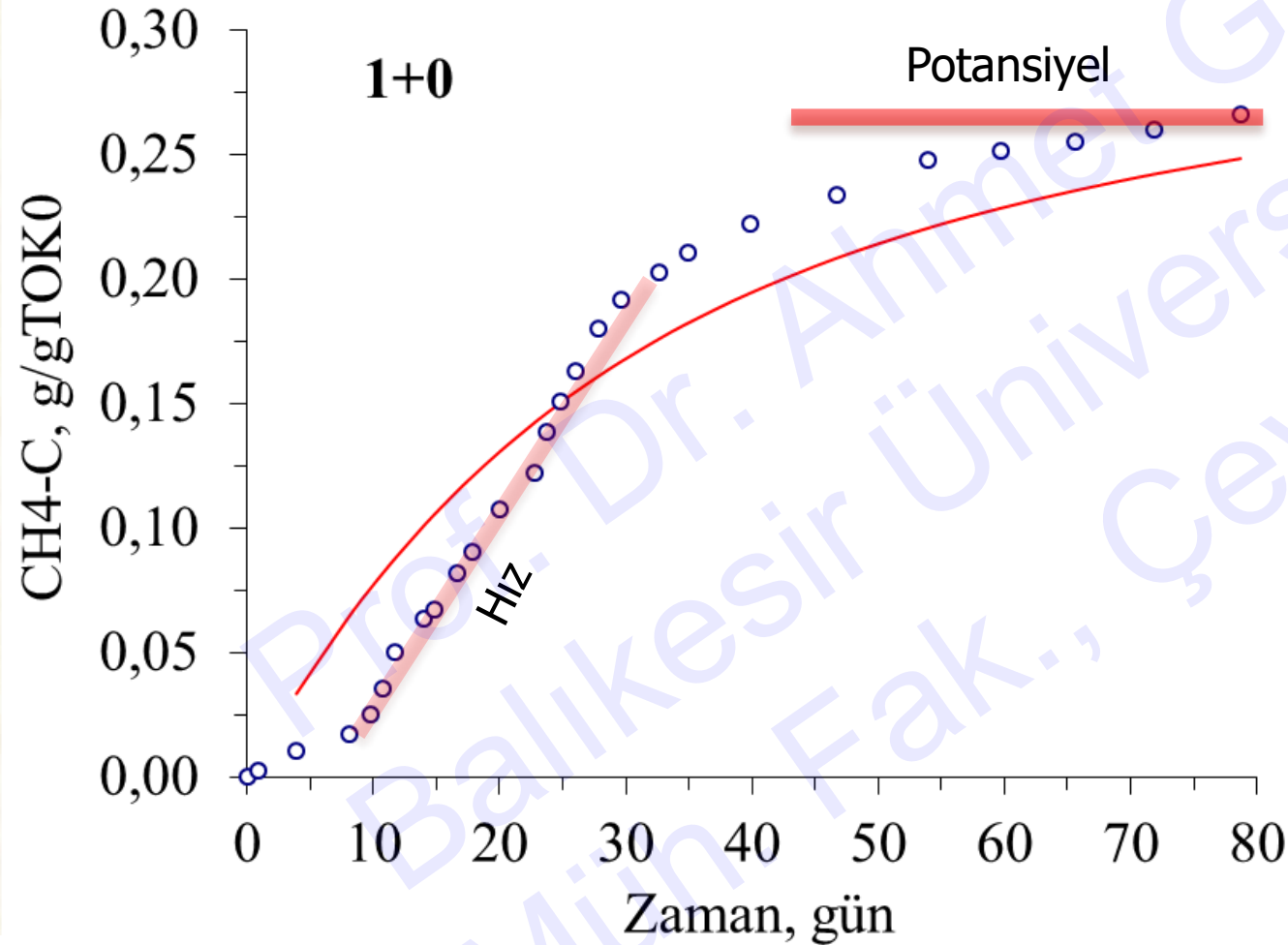
$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kW} \cdot \text{s} = 3600 \text{ kJ} = 3600000 \text{ J} = 3.6 \text{ MJ}$$

$$1 \text{ kJ} = 1 \times 10^3 \text{ J}; 1 \text{ MJ} = 1 \times 10^6 \text{ J}; 1 \text{ GJ} = 1 \times 10^9 \text{ J};$$



Anaerobik proseslerde ;

1. Kinetik (hız)
2. Termodinamik (potansiyel)



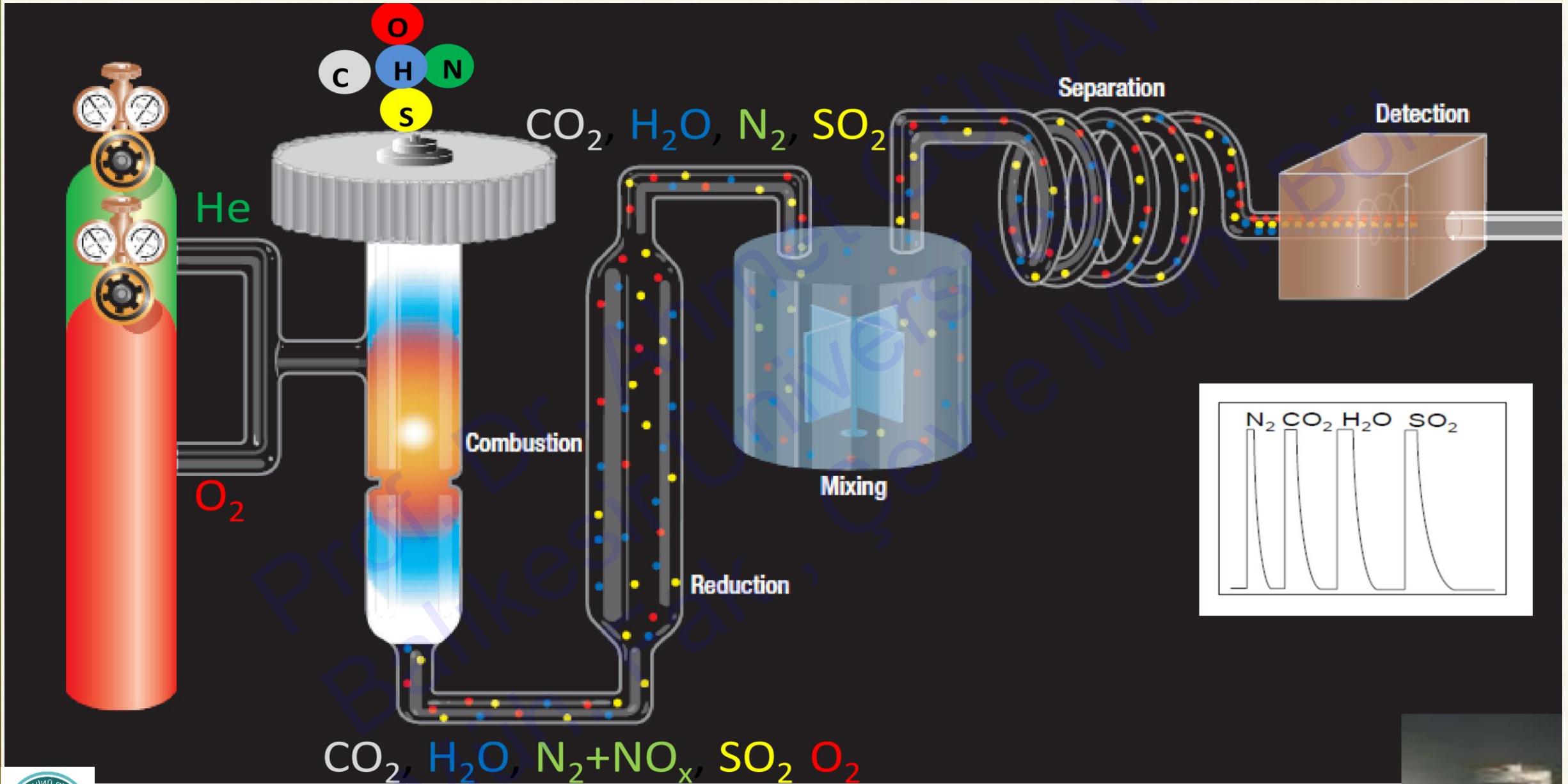
Kimyasal bağ enerjileri (kcal/mol, 298 K)

	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
H —	98,8	93,4	110,6	134,6	70,4	76,4	81,1	103,2	87,5	71,4
C —	83,1	69,7	84	105,4	69,3		62	78,5	65,9	57,4
C =	147	147	174				114			
C ≡	194	213								
N —	69,7	38,4		64,5				47,7		
N =	147	100								
N ≡	213	226								
O —	84		33,2	44,2	88,2			48,5		
O =	174		118,3							

Bu bağ enerjileri her molekül için tam temsil edici olmamakla birlikte, çoğu molekül için ortalama değerlerdir.



Elementel Analiz



Sadece organik kısım enerji ihtiva eder.

$$\begin{aligned} \text{kJ / kg (kuru bazda)} = & +33700 \times \%C \text{ (ağırlıkça karbon fraksiyonu)} \\ & +141900 \times \%H \text{ (ağırlıkça hidrojen fraksiyonu)} \\ & -17738 \times \%O \text{ (ağırlıkça oksijen fraksiyonu)} \\ & +23000 \times \%N \text{ (ağırlıkça kükürt fraksiyonu)} \\ & +9300 \times \%S \text{ (ağırlıkça kükürt fraksiyonu)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{kcal / kg (kuru bazda)} = & 8080 \times \%C \text{ (ağırlıkça karbon fraksiyonu)} \\ & +34460 \times \%H \text{ (ağırlıkça hidrojen fraksiyonu)} \\ & -4308 \times \%O \text{ (ağırlıkça oksijen fraksiyonu)} \\ & +549 \times \%N \text{ (ağırlıkça azot fraksiyonu)} \\ & +2250 \times \%S \text{ (ağırlıkça kükürt fraksiyonu)} \end{aligned}$$

It is assumed that the calorific values of

C: 8080 kcal

H: 34500 kcal

S: 2240 kcal.

ÖRNEK: Atıkların kalorifik değeri

(Walter R. Niessen, (2010) Combustion and Incineration Processes: Applications in Environmental Engineering, Marcel Dekker, Inc., 270 Madison Avenue, New York, NY 10016, p121)

Bir organik atık numunesinin kompozisyonu;

- Organik C: **%48,85**
- İnorganik C: **%0,83**
- H: **%6,61**
- O: **%35,94**
- N: **%1,03**
- S: **%0,1**
- Kül: **%9,4**

şeklindedir. Dulong formülüne göre organik atıkların üst ısı değerini hesaplayınız.

Dulong Formülü;

$$\begin{aligned}\ddot{U}ID, kJ / kg &= 33700 \times \frac{C}{100} + 141900 \times \left(\frac{H}{100} - 0,125 \times \frac{O}{100} \right) - 3545 \times \frac{C^{4+}(CO_3^{2-})}{100} + 2300 \times \frac{N}{100} + 9300 \times \frac{S}{100} \\ &= 33700 \times \frac{48,85}{100} + 141900 \times \left(\frac{6,61}{100} - 0,125 \times \frac{35,94}{100} \right) - 3545 \times \frac{0,83}{100} + 2300 \times \frac{1,03}{100} + 9300 \times \frac{0,1}{100} \\ &= 19470 \text{ kJ / kg} \equiv 4650 \text{ kcal / kg}\end{aligned}$$

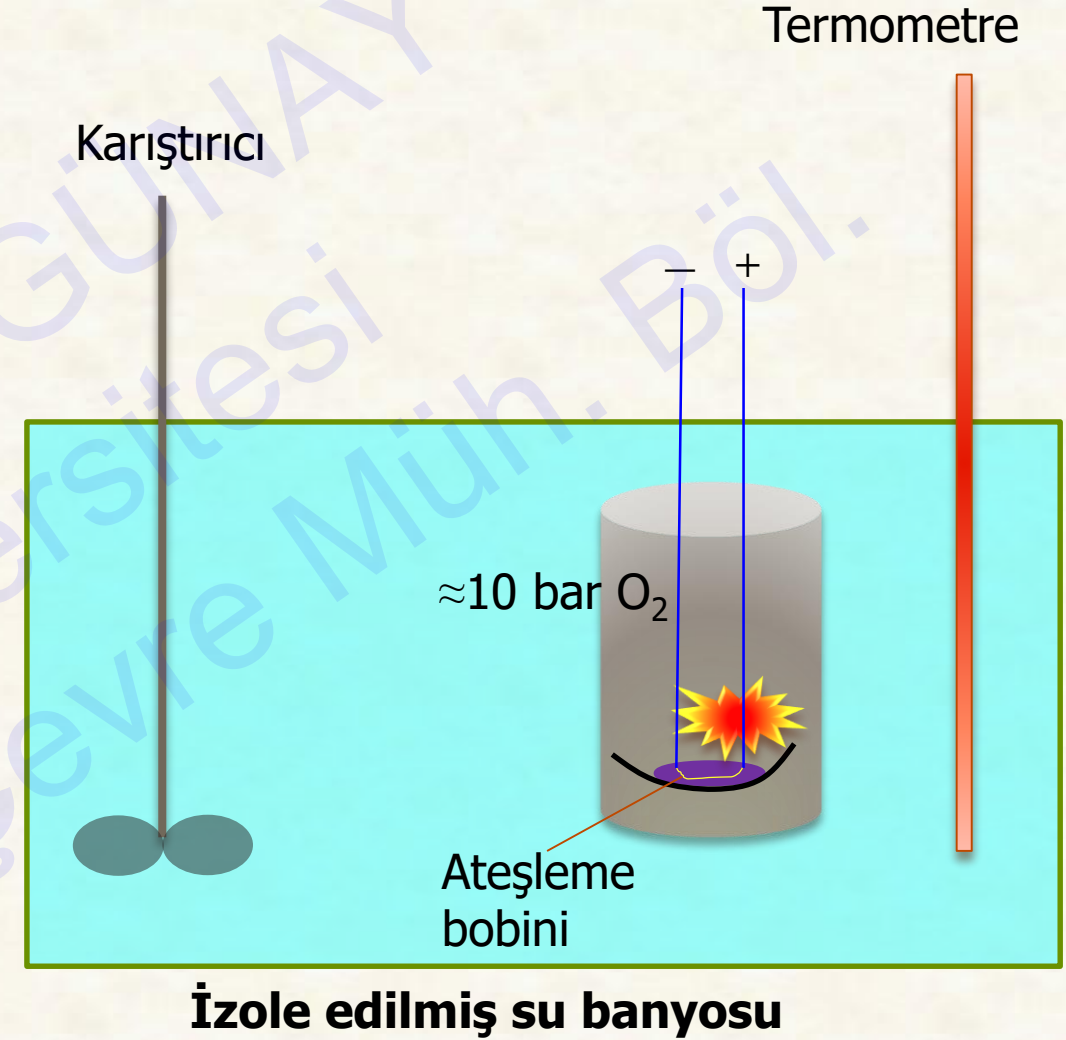
Kalorifik değer: yanma ısısı

Birim miktar maddede bulunan kimyasal enerjidir.

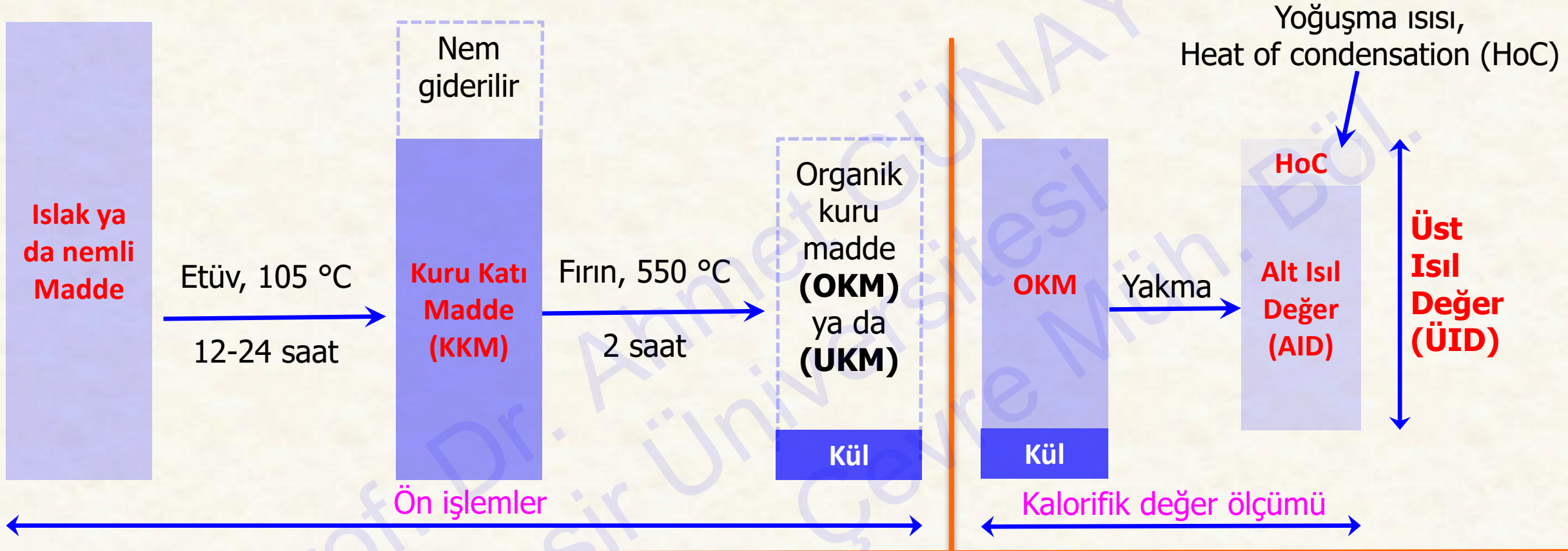
Maddenin oksijen ile yanması sonucu açığa çıkan ısınin ölçülmesi ile belirlenir.

Bomba kalorimetre cihazı ile ölçülür.

- Bomba kalorimetre ile ölçülen kalorifik değer, teorik olarak maddeden elde edilebilecek maksimum enerjidir.
- Kalorimetrede, yanma esnasında ortaya çıkan su buharı ölçümün sonunda yoğunlaşır ve buharın yoğunlaşmasıyla açığa çıkan gizli ısı, ısı değeri artırır. Bu yüzden kalorimetrede ölçülen ısı değeri «**üst ısı değeri**» ya da «**brüt ısı değeri**»dir.
- Biyoenerji proseslerinde su buharından kaynaklanan bu gizli ısı değeri genellikle kullanılamaz. Biyoenerji proseslerinde kullanılabilir enerji «**net kalorifik değeri**» ya da «**alt ısı değeri**» ile ifade edilir.
- **Üst ısı değeri > Alt ısı değeri**



Kalorifik değer: Alt ısıl değer (AID), üst ısıl değer (ÜİD), su buharı



Tablo: Biyokütlenin enerji muhtevası ve spesifik metan üretimi

Parametre	Nişasta	Protein	Lipid
Brüt kalorifik değer, MJ/kg	16,6	22,4	37,3
CH ₄ üretimi (N m ³ /kg)	0,415	0,496	1,014

Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) büyükbaş hayvan atıkları için **190 m³ CH₄/ton OKM** değerinden, bazı yiyecek atıkları için **450 m³ CH₄/ton OKM** aralığında değişir.

ÖRNEK: Kalorifik değer ölçümü

(Kaynak: P. AARNE VESILIND , ve diğ., (2010), INTRODUCTION TO ENVIRONMENTAL ENGINEERING, 200 First Stamford Place, Suite 400, Stamford, CT 06902, USA, Ch7, p196

Problem A calorimeter holds 4 L of water. Ignition of a 10-g sample of a waste-derived fuel of unknown energy value yields a temperature rise of 12,5 °C. What is the energy value of this fuel? Ignore the mass of the bomb.

Solution Making use of a material balance:

$$[\text{Energy IN}] = [\text{Energy OUT}]$$

$$\begin{aligned}\text{Energy out} &= (4,184 \text{ J/g/K}) mT \\ &= (4,184 \text{ J/g/K}) \rho VT \\ &= (4,184 \text{ J/g/K})(1 \text{ g/mL})(4\text{L})(10^3 \text{ mL/L})(12,5 \text{ °C}) \\ &= 209 \times 10^3 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\text{Energy IN} = \text{Energy OUT} = 209 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\text{Energy value of the fuel} = [209 \times 10^3 \text{ J}]/[10 \text{ g}] = 20,900 \text{ J/g}$$

ÖRNEK-1

ISIL DEĞER



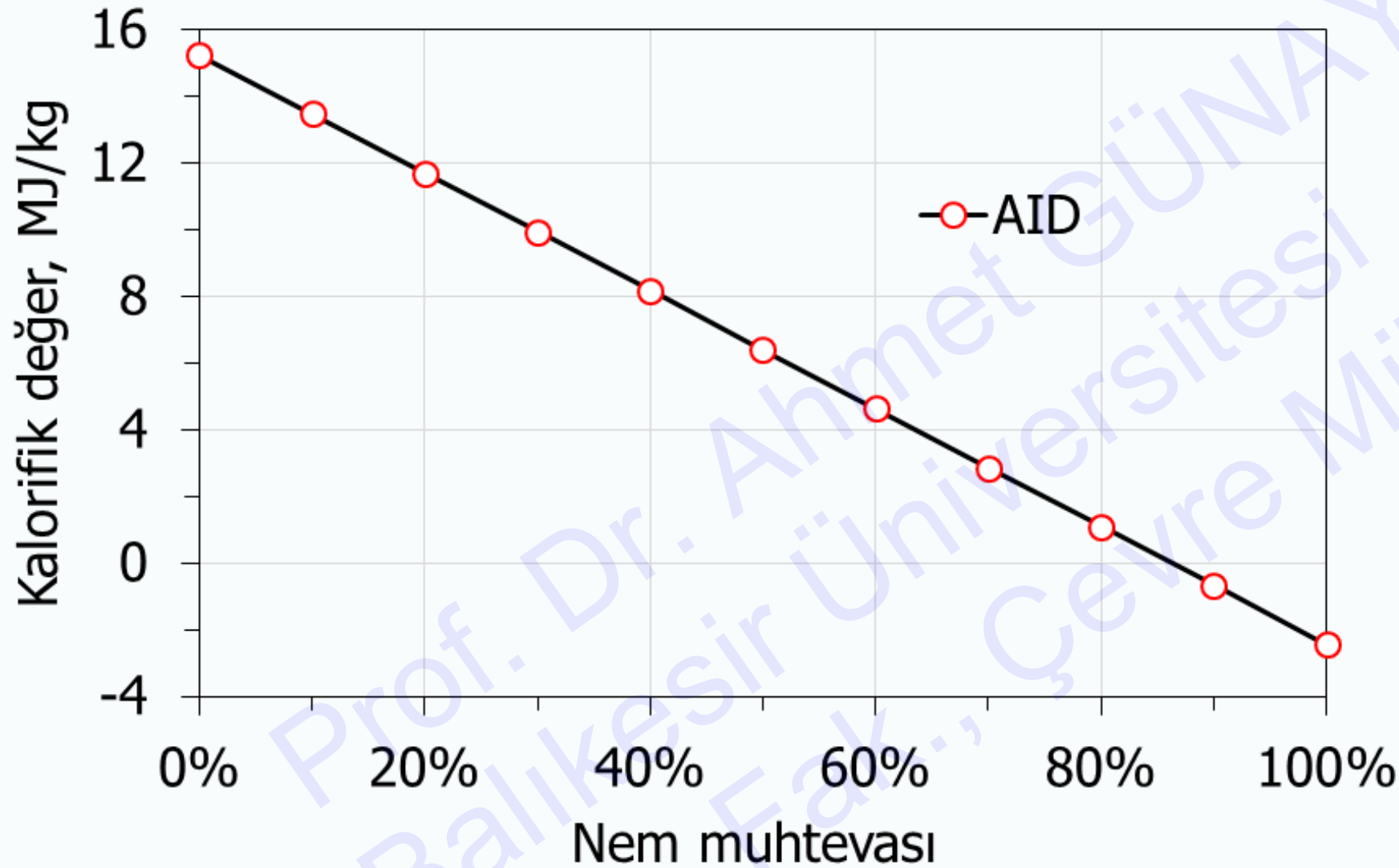
ÖRNEK: Nişastanın alt ve üst ısı değeri

Ağırlıkça **%10** ve **%80** nem içeren iki farklı nişasta $(C_6H_{10}O_5)_n$ numunesinin alt ısı değerini hesaplayınız.

- Nişastanın üst ısı değeri: **16,6 MJ**
- 55 °C'de suyun yoğunlaşma ısı: **2,445 MJ/kg**

ÇÖZÜM

1. Nişastanın yanma reaksiyonu; $C_6H_{12}O_5 + 6O_2 \Rightarrow 6CO_2 + 5H_2O$
2. Nişastanın üst ısı değeri: **16,6 MJ**
 - a. 1 mol nişasta yandığında 5 mol su açığa çıkar.
 - b. Nişastanın molekül ağırlığı 162 g ve suyun 18 g'dır.
 - c. 162 kg nişasta yandığında $5 \times 18 = 90$ kg su açığa çıkar.
 - d. 1 kg nişasta yandığında $90/162 = 0,556$ kg su açığa çıkar.
 - e. Nişastanın alt ısı değeri = $(16,6 \text{ MJ/kg nişasta}) - (0,556 \text{ kg su/kg nişasta} \times 2,445 \text{ MJ/kg su}) = \mathbf{15,2 \text{ MJ/kg}}$
3. %10 nem için alt ısı değeri = $15,2 \times 0,9 - 2,445 \times 0,1 = \mathbf{13,44 \text{ MJ/kg}}$
4. %80 nem için alt ısı değeri = $15,2 \times 0,2 - 2,445 \times 0,8 = \mathbf{1,08 \text{ MJ/kg}}$



Termo-kimyasal proseslerin fizibil olması için nem muhtevasının düşük olması gerekir. Biyokimyasal prosesler için asgari nem muhtevasının %50 olması gerekir.

Evsel katı atıkların ilave enerji harcamaksızın yanması için alt ısı değeri asgari ne olmalıdır?

Şekil Nişastanın nem muhtevasına bağlı olarak alt ısı değerleri

BİYOKÜTLENİN AMPİRİK ÜST ISIL DEĞERİ

- Biyokütlenin üst ısı değeri (ÜİD) elementel kompozisyonuna bağlıdır (Dulong formülü).

Dulong Formülü;

$$\text{ÜİD}, kJ / kg = 33700 \times \frac{C}{100} + 141900 \times \left(\frac{H}{100} - 0,125 \times \frac{O}{100} \right) + 2300 \times \frac{N}{100} + 9300 \times \frac{S}{100}$$

C, H, O, N ve S:

elementlerin KKM bazında ağırlıkça % kompozisyonlarıdır.

Ampirik formülü ile hesaplanabilir.

Elementlerin ağırlıkça % kompozisyonları						ÜİD (kJ/kg KKM)	HoC (kJ/kg KKM)	AİD (kJ/kg KKM)
C	H	O	N	S				
33700	141900	-17738	2300	9300				
Nişasta	44,40	6,20	49,40			14.998,3	1.360,0	13.638,3
Protein	53,10	6,20	28,30	12,40		21.958,0	1.400,0	20.558,0
Lipid	77,40	11,80	10,90			40.894,6	2.600,0	38.294,6
Elementlerin ağırlıkça % kompozisyonları						ÜİD (kcal/kg KKM)	HoC (kcal/kg KKM)	AİD (kcal/kg KKM)
C	H	O	N	S				
33700	141900	-17738	2300	9300				
Nişasta	44,40	6,20	49,40			3.582,1	324,8	3.257,3
Protein	53,10	6,20	28,30	12,40		5.244,3	334,4	4.910,0
Lipid	77,40	11,80	10,90			9.767,0	621,0	9.146,1

- Üst ısı değeri C ve H muhtevası arttıkça artarken, O muhtevası arttıkça azalmaktadır.
- ÜİD ile AİD arasındaki fark H muhtevasına bağlıdır.



ÖRNEK-2

ISIL DEĞER, AMPİRİK FORMÜL



ÖRNEK: Katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri

Bir bahçe ve yiyecek atıkları karışımının analizi aşağıdaki tablodaki gibi tesbit edilmiştir.

Atık bileşenleri	Islak/nemli ağırlık, (kg)	Kuru ağırlık, (kg)	C, kg	H, kg	O, kg	N, kg	S, kg	Kül, kg
Karışık atıkları	3,54	1,17	0,56	0,07	0,44	0,04	0,01	0,05

Atıkların üst ısı değerini (ÜİD) ve alt ısı değerini (AİD) Dulong formülüne göre hesaplayınız. Nemli haldeki atıkların kalorifik değeri ne kadardır?.

Atıkların anaerobik olarak %100 ayrışması halinde 1 kg atıktan üretilebilecek metan miktarını hesaplayınız (L CH₄/kg UKM ?).

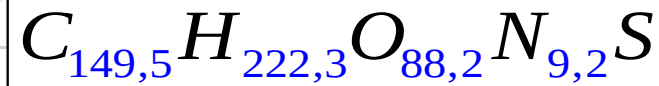
Bu atıkların (**C_nH_aO_bN_cS**) şeklindeki ampirik formülünü hesaplayınız.

Dulong Formülü;

$$\text{ÜİD, kJ / kg} = 33700 \times \frac{C}{100} + 141900 \times \left(\frac{H}{100} - 0,125 \times \frac{O}{100} \right) + 2300 \times \frac{N}{100} + 9300 \times \frac{S}{100}$$

ÇÖZÜM: Katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri

	Analiz Sonucu	Ham %	KKM %si	Organik kısım %'si	MW	Mol sayısı	Mol oranı	kJ / Element	kcal / Element	kJ/Bileşen	kcal/Bileşen
Parametre	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
	-	(1)/Topl.	(1)/KKM	(1)/ΣOKKM	-	(4) / (5)	(6) / S	-	(8) / 4,187	(4) × (8)/100	(10) / 4,187
Islak/nemli ağırlık (kg)	3,54			-	-	-	-	-	-	-	-
Kuru ağırlık (kg)	1,17	%	%	%	-	-	-	-	-	-	-
Nem/Su (kg)	2,37	66,95									
C (kg)	0,56	15,82	47,86	50,00	12,01	4,1632	149,5	33 700	8 049	16 850	4024
H (kg)	0,07	1,98	5,98	6,25	1,01	6,1881	222,3	141 900	33 891	8 869	2118
O (kg)	0,44	12,43	37,61	39,29	16,00	2,4554	88,2	-17 738	-4 236	-6 968	-1664
N (kg)	0,04	1,13	3,42	3,57	14,01	0,2549	9,2	2 300	549	82	20
S (kg)	0,01	0,28	0,85	0,89	32,07	0,0278	1,0	9 300	2 221	83	20
Kül (kg)	0,05	1,41	4,27	-	-	-	-	-	-	-	-
TOPLAM	3,54	100,00	100,00	100,00	-	-	-	-	-	18 916	4 518
Nem, %	66,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kül, %	4,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kuru katı madde %'si, %KKM	33,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kuru katı madde, KKM	1,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toplam organik kısım, (Toplam OKKM kg)	1,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



Dulong Formülü;

$$\dot{U}ID, kJ / kg = 33700 \times \%C + 141900 \times (\%H - 0,125 \times \%O) + 2300 \times \%N + 9300 \times \%S$$



ÇÖZÜM: Katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri (DEVAMI-1)

Dulong Formülü;

– Kül– Nem;

$$\begin{aligned}\ddot{U}ID, kJ / kg &= 33700 \times \%C + 141900 \times (\%H - 0,125 \times \%O) + 2300 \times \%N + 9300 \times \%S \\ &= 33700 \times \frac{50}{100} + 141900 \times \left(\frac{6,25}{100} - 0,125 \times \frac{39,29}{100} \right) + 2300 \times \frac{3,57}{100} + 9300 \times \frac{0,89}{100} \\ &= 18914 kJ / kg \equiv 4517 kcal / kg\end{aligned}$$

Kuru ağırlık (kg)	1,17	%	%	%
Nem/Su (kg)	2,37	66,95		
C (kg)	0,56	15,82	47,86	50,00
H (kg)	0,07	1,98	5,98	6,25
O (kg)	0,44	12,43	37,61	39,29
N (kg)	0,04	1,13	3,42	3,57
S (kg)	0,01	0,28	0,85	0,89
Kül (kg)	0,05	1,41	4,27	-
TOPLAM	3,54	100,00	100,00	100,00

– Kül– Nem;

$HoC = 9 \times H \times 2466$ (MJ / kg) suyun buharlaşma ısısı

$$= 9 \times \frac{6,25}{100} \times 2466 = 1375 kJ / kg$$

– Kül– Nem;

$AID = \ddot{U}ID - HoC$ (MJ / kg)

$$\begin{aligned}&= 18916 MJ / kg - 1375 MJ / kg \\ &= 17540 kJ / kg \equiv 4186 kcal / kg\end{aligned}$$

		kJ/kg	kcal/kg	kJ/kg	kcal/kg
Üst ısı değeri (ÜİD)	-Kül-Nem	18 916	4 518	-	-
HoC	-Kül-Nem	1 375	328	-	-
Alt ısı değeri (AİD)	-Kül-Nem	17 540	4189	-	-
Üst ısı değeri (ÜİD)	+Kül-Nem	18 107	4325	18 107	4 325
HoC	+Kül-Nem	1 317	314	1 317	314
Alt ısı değeri (AİD)	+Kül-Nem	16 791	4 010	16 791	4 010
Üst ısı değeri (ÜİD)	+Kül+Nem	5 985	1429	5 985	1 429
HoC	+Kül+Nem	2 072	495	2 072	495
Alt ısı değeri (AİD)	+Kül+Nem	3 913	934	3 913	934



ÇÖZÜM: Katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri (DEVAMI-2)

+Kül – Nem

$$\begin{aligned}\ddot{U}ID, kJ / kg &= \ddot{U}ID \times \left(1 - \frac{\%Kül}{100}\right) = \\ &= 18916 \times \left(1 - \frac{\%4,27}{100}\right) = 18108 kJ / kg \equiv 4324 kcal / kg\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ddot{U}ID, kJ / kg &= 33700 \times \%C + 141900 \times (\%H - 0,125 \times \%O) + 2300 \times \%N + 9300 \times \%S \\ &= 33700 \times \frac{47,86}{100} + 141900 \times \left(\frac{5,98}{100} - 0,125 \times \frac{37,61}{100}\right) + 2300 \times \frac{3,42}{100} + 9300 \times \frac{0,85}{100} \\ &= 18107 MJ / kg \equiv 4325 kcal / kg\end{aligned}$$

+Kül – Nem

$$\begin{aligned}HoC &= 1387 kJ / kg \times \left(1 - \frac{\%Kül}{100}\right) \\ &= 1387 kJ / kg \times \left(1 - \frac{\%4,27}{100}\right) = 1328 kJ / kg = 317 kcal / kg\end{aligned}$$

–Kül– Nem;

$$\begin{aligned}HoC &= 9 \times H \times 2466 + \frac{\%Nem}{100} \times 2445 \quad (kJ / kg) \\ &= 9 \times \frac{5,98}{100} \times 2466 + \frac{0}{100} \times 2445 = 1327 kJ / kg\end{aligned}$$

+Kül – Nem

$$\begin{aligned}AID &= \ddot{U}ID - HoC \quad (kJ / kg) \\ &= 18108 kJ / kg - 1328 kJ / kg \\ &= 16792 kJ / kg \equiv 4010 kcal / kg\end{aligned}$$

Kuru ağırlık (kg)	1,17	%	%	%
Nem/Su (kg)	2,37	66,95		
C (kg)	0,56	15,82	47,86	50,00
H (kg)	0,07	1,98	5,98	6,25
O (kg)	0,44	12,43	37,61	39,29
N (kg)	0,04	1,13	3,42	3,57
S (kg)	0,01	0,28	0,85	0,89
Kül (kg)	0,05	1,41	4,27	-
TOPLAM	3,54	100,00	100,00	100,00

	kJ/kg	kcal/kg	kJ/kg	kcal/kg
Üst ısı değeri (ÜID) -Kül-Nem	18 916	4 518	-	-
HoC -Kül-Nem	1 375	328	-	-
Alt ısı değeri (AID) -Kül-Nem	17 540	4189	-	-
Üst ısı değeri (ÜID) +Kül-Nem	18 107	4325	18 107	4 325
HoC +Kül-Nem	1 317	314	1 317	314
Alt ısı değeri (AID) +Kül-Nem	16 791	4 010	16 791	4 010
Üst ısı değeri (ÜID) +Kül+Nem	5 985	1429	5 985	1 429
HoC +Kül+Nem	2 072	495	2 072	495
Alt ısı değeri (AID) +Kül+Nem	3 913	934	3 913	934



ÇÖZÜM: Katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri (DEVAMI-3)

+ Kül + Nem

$$\begin{aligned}\ddot{U}ID, kJ / kg &= \ddot{U}ID \times \left(1 - \frac{\%Nem}{100}\right) = \\ &= 18107 \times \left(1 - \frac{\%66,95}{100}\right) = 5984 kJ / kg \equiv 1429 kcal / kg\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ddot{U}ID, kJ / kg &= 33700 \times \%C + 141900 \times (\%H - 0,125 \times \%O) + 2300 \times \%N + 9300 \times \%S \\ &= 33700 \times \frac{15,82}{100} + 141900 \times \left(\frac{1,98}{100} - 0,125 \times \frac{12,43}{100}\right) + 2300 \times \frac{1,13}{100} + 9300 \times \frac{0,28}{100} \\ &= 5985 kJ / kg \equiv 1429 kcal / kg\end{aligned}$$

+Kül + Nem

$$HoC = 1316 \times \left(\frac{\%33,05}{100}\right) + 2445 \times \frac{\%66,95}{100} = 2072 kJ / kg \equiv 495 kcal / kg$$

-Kül- Nem;

$$\begin{aligned}HoC &= 9 \times H \times 2445 + \frac{\%Nem}{100} \times 2445 \quad (kJ / kg) \\ &= 9 \times \frac{1,98}{100} \times 2445 + \frac{66,95}{100} \times 2445 = 2072 kJ / kg\end{aligned}$$

+Kül + Nem

$$\begin{aligned}AID &= \ddot{U}ID - HoC \quad (kJ / kg) \\ &= 5985 - 2072 kJ / kg \\ &= 3913 kJ / kg \equiv 934 kcal / kg\end{aligned}$$

Kuru ağırlık (kg)	1,17	%	%	%
Nem/Su (kg)	2,37	66,95		
C (kg)	0,56	15,82	47,86	50,00
H (kg)	0,07	1,98	5,98	6,25
O (kg)	0,44	12,43	37,61	39,29
N (kg)	0,04	1,13	3,42	3,57
S (kg)	0,01	0,28	0,85	0,89
Kül (kg)	0,05	1,41	4,27	-
TOPLAM	3,54	100,00	100,00	100,00

	kJ/kg	kcal/kg	kJ/kg	kcal/kg
Üst ısı değeri (ÜİD) -Kül-Nem	18 916	4 518	-	-
HoC -Kül-Nem	1 375	328	-	-
Alt ısı değeri (AİD) -Kül-Nem	17 540	4189	-	-
Üst ısı değeri (ÜİD) +Kül-Nem	18 107	4325	18 107	4 325
HoC +Kül-Nem	1 317	314	1 317	314
Alt ısı değeri (AİD) +Kül-Nem	16 791	4 010	16 791	4 010
Üst ısı değeri (ÜİD) +Kül+Nem	5 985	1429	5 985	1 429
HoC +Kül+Nem	2 072	495	2 072	495
Alt ısı değeri (AİD) +Kül+Nem	3 913	934	3 913	934

**Bu atıklar ilave enerji
harcamaksızın yanar mı?**



ÖZET

Dulong Formülü;

$$\begin{aligned}\ddot{U}ID, kJ / kg &= 33700 \times \%C + 141900 \times (\%H - 0,125 \times \%O) + 2300 \times \%N + 9300 \times \%S \\ &= 33700 \times \frac{50}{100} + 141900 \times \left(\frac{6,25}{100} - 0,125 \times \frac{39,29}{100} \right) + 2300 \times \frac{3,57}{100} + 9300 \times \frac{0,89}{100} \\ &= 18914 kJ / kg \equiv 4517 kcal / kg\end{aligned}$$

☒ Nem ve Kül

$$\begin{aligned}AID, kJ / kg &= \ddot{U}ID \times \left(1 - \frac{\%Nem}{100} - \frac{\%Kül}{100} \right) - 2445 \times \frac{\%Nem}{100} - 9 \times 2445 \times \frac{\%H}{100} \\ AID, kJ / kg &= \underbrace{18916 \times \left(1 - \frac{66,95}{100} - \frac{1,41}{100} \right)}_{\text{Külsüz ve nemsiz organik madde}} - \underbrace{2445 \times \frac{66,95}{100}}_{\text{Nem}} - \underbrace{9 \times 2445 \times \frac{\%H}{100}}_{\text{Organik maddenin yanmasından açığa çıkan su}} \\ &= 3913 kJ / kg \equiv 934 kcal / kg\end{aligned}$$

☑ Nem ve Kül



ÇÖZÜM: Katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri

	Analiz Sonucu	Ham %	KKM %'si	Organik kısım %'si	MW	Mol sayısı	Mol oranı	kJ / Element		kJ/Bileşen	kcal/Bileşen
Parametre	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
	-	(1)/Topl.	(1)/KKM	(1)/ΣOKKM	-	(4) / (5)	(6) / S	-	(8) / 4,187	(4) × (8)/100	(10) / 4,187
Islak/nemli ağırlık (kg)	3,54			-	-	-	-	-	-	-	-
Kuru ağırlık (kg)	1,17	%	%	%	-	-	-	-	-	-	-
Nem/Su (kg)	2,37	66,95									
C (kg)	0,56	15,82	47,86	50,00	12,01	4,1632	149,5	33 700	8 049	16 850	4024
H (kg)	0,07	1,98	5,98	6,25	1,01	6,1881	222,3	141 900	33 891	8 869	2118
O (kg)	0,44	12,43	37,61	39,29	16,00	2,4554	88,2	-17 738	-4 236	-6 968	-1664
N (kg)	0,04	1,13	3,42	3,57	14,01	0,2549	9,2	2 300	549	82	20
S (kg)	0,01	0,28	0,85	0,89	32,07	0,0278	1,0	9 300	2 221	83	20
Kül (kg)	0,05	1,41	4,27	-	-	-	-	-	-	-	-
TOPLAM	3,54	100,00	100,00	100,00				kJ/kg	kcal/kg	kJ/kg	kcal/kg
Nem, %	66,95	-	-	-				18 916	4 518	-	-
Kül, %	4,27							1 375	328	-	-
Kuru katı madde %'si, %KKM	33,05							17 540	4189	-	-
Kuru katı madde, KKM	1,17							18 107	4325	18 107	4 325
Toplam organik kısım, (Toplam OKKM kg)	1,12	-	-	-				1 317	314	1 317	314
								16 791	4 010	16 791	4 010
								5 985	1429	5 985	1 429
								2 072	495	2 072	495
								3 913	934	3 913	934

1. Hangi değeri ölçeriz?
2. 18 916 MJ/kg değeri ölçülebilir mi?



ÖRNEK-3

ISIL DEĞER, AMPİRİK FORMÜL



ÖRNEK: Evsel katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri

Kaynak: John Pichtel, (2005), *Waste management practices: municipal, hazardous, and industrial*, CRC Press Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Boca Raton, FL 33487-2742, p81

Aşağıda kompozisyonu verilen evsel katı atıkların ampirik kimyasal formülünü ($C_nH_aO_bN_cS$) bulunuz.

Atık bileşenleri	Islak/nemli ağırlık (kg)	Kuru ağırlık (kg)	Kompozisyon (kg)					Kül
			C	H	O	N	S	
Kağıt (kg)	19,00	16,00	6,960	0,960	7,040	0,0480	0,0320	0,960
Plastik (kg)	3,70	3,70	2,100	0,252	0,798	0,0000	0,0000	0,350
Yiyecek atıkları	5,10	1,90	0,912	0,122	0,714	0,0494	0,0076	0,095
Bahçe atıkları	8,40	2,60	1,243	0,156	0,988	0,0884	0,0078	0,117
Tekstil atıkları	1,00	0,80	0,440	0,053	0,250	0,0368	0,0012	0,020
Kauçuk-lastik	0,22	0,22	0,172	0,022	0,000	0,0044	0,0000	0,022
Ahşap-tahta	1,30	0,90	0,446	0,054	0,384	0,0018	0,0009	0,014
TOPLAM		26,12	12,273	1,619	10,174	0,2288	0,04950	1,578

Organik madde

- Sadece organik maddelerin enerjisi mevcuttur.



Element	Ağırlık (kg)	MW	Mol	Mol oranı	Kütle	Ağırlıkça% Element
C	12,273	12,01	1,02190	662,07	7.951,42	50,41
H	1,619	1,01	1,60297	1038,53	1.048,92	6,65
O	10,174	16,00	0,63588	411,97	6.591,52	41,79
N	0,229	14,01	0,01633	10,58	148,23	0,94
S	0,050	32,07	0,00154	1,00	32,07	0,20
	24,34				15.772,16	100,00

Atıkların ortalama ampirik formülü; $C_{662,07}H_{1038,53}O_{411,97}N_{10,58}S$

$$\begin{aligned}
 \text{ÜID (HHV), kJ / kg} &= 337C + 1429(H - 0,125O) + 93S + 23N \quad (C, H, O \text{ ve } S \text{ ağırlıkça \% cinsindendir}) \\
 &= 337 \times 50,41 + 1419 \times (6,65 - 0,125 \times 41,79) + 93 \times 0,20 + 23 \times 0,90 \\
 &= 19054 \text{ kJ / kg} = 4550 \text{ kcal / kg}
 \end{aligned}$$

Karışık evsel katı atıklardan (KEKA) üretilebilecek biyogazın mali (TL) karşılığı;

- **1 ton KEKA $\equiv$ 500 kg OM $\equiv$ 500 kg UKM** (atıkların %50'si organik)
- **Teorik olarak 1 kg UKM $\equiv$ 1 m³ biyogaz (0,80-1,10 m³ biyogaz)**
- **500 kg UKM $\equiv$ 250 m³ biyogaz (pratikte)**
- **Biyogaz ($\approx$ %55 CH₄) $\equiv$ 22 MJ/m³ $\equiv$ 6,11 kcal /m³ $\equiv$ 1,7 kWh /m³ (%30 dönüşüm verimi)**

$$1 \text{ cal} = 4.187 \text{ J} \quad 1 \text{ J} = 1 \text{ W} \cdot \text{s}$$

$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kW} \cdot \text{s} = 3600 \text{ kJ} = 3600000 \text{ J} = 3.6 \text{ MJ}$$

$$1 \text{ kJ} = 1 \times 10^3 \text{ J}; 1 \text{ MJ} = 1 \times 10^6 \text{ J}; 1 \text{ GJ} = 1 \times 10^9 \text{ J};$$

KEKA için biyogaz üretiminin mali kazanç karşılığı;

$$1 \text{ ton KEKA} \equiv 250 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$$

$$250 \frac{\text{m}^3}{\text{ton KEKA}} \times 1,7 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \times 0,07 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} \times 6,50 \frac{\text{TL}}{\text{€}} \\ \equiv 193,37 \frac{\text{TL}}{\text{ton KEKA}}$$

Evsel katı atıkların toplama ($\sim$ 200 TL/ton) ve düzenli depolama ($\sim$ 10 TL/ton) olmak üzere toplam bertaraf maliyeti **200 TL/ton** mertebesindedir.

4 kişilik bir aile yılda 1,5 ton civarında KEKA üretir.

Hane başına yıllık katı atık vergisi 300 TL civarında olmalıdır. Bu su faturalarına **aylık 25 TL** mertebesinde yansıtılabilir.

Biyogaz üretiminden gelecek gelir düşülürse ton başına bertaraf vergisi **100 TL**'ye düşebilir.

YENİLENEBİLİR ENERJİ

(EUROCENT/KWH)t

Enerji Bakanlığı (Birinci Seçenek)

Kaynağa dayalı tesis tipi	İlk 10 yıl	İkinci on yıl
Hidroelektrik	6	-
Rüzgâr	7	-
Jeotermal	9	-
Fotovoltaik güneş enerjisi	28	22
Yoğunlaştırılmış güneş enerjisi	24	20
Biyokütleyle dayalı	14	-
Çöpgazına dayalı	7	-

Enerji Bakanlığı (İkinci Seçenek)

Kaynağa dayalı tesis tipi	İlk 7 yıl	İkinci 7 yıl
Hidroelektrik	7	4
Rüzgâr	8	4
Jeotermal	10	7

http://www.normenerji.com.tr/menu_detay.asp?id=6817



			Kompozisyon (%)					
Atık bileşenleri	Islak/nemli ağırlık (kg)	Kuru ağırlık (kg)	C	H	O	N	S	ÜİD MJ/kg
Kağıt (kg)	19,00	16,00	46,28	6,38	46,81	0,32	0,21	16.377,1
Plastik (kg)	3,70	3,70	66,67	8,00	25,33	0,00	0,00	29.325,2
Yiyecek atıkları	5,10	1,90	50,53	6,76	39,56	2,74	0,42	19.704,1
Bahçe atıkları	8,40	2,60	50,06	6,28	39,79	3,56	0,31	18.837,3
Tekstil atıkları	1,00	0,80	56,34	6,79	32,01	4,71	0,15	23.060,3
Kauçuk-lastik	0,22	0,22	86,69	11,09	0,00	2,22	0,00	45.001,6
Ahşap-tahta	1,30	0,90	50,30	6,09	43,31	0,20	0,10	17.925,0
TOPLAM		26,12						

$$\text{Plastik için; } \ddot{U}ID(HHV), kJ / kg = 337C + 1429(H - 0,125O) + 93S + 23N$$

$$= 337 \times 66,67 + 1419 \times (8 - 0,125 \times 25,33) + 93 \times 0,00 + 23 \times 0,00$$

$$= 29352,2 kJ / kg$$

Table 4–12. *Heats of combustion and calorific values of substances*

Substance	Formula	Molecular weight	Phase	Heat of combustion, ΔH_c° , at 25°C, 1 atm (kJ/g-mole)		Calorific value (kJ/m ³) (STP)		Calorific value (kJ/kg)	
				H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	Gross	Net	Gross	Net
Hydrogen	H ₂	2.016	Gas	–285.85	–241.83	12,753	10,789	141,791	119,954
Carbon	C	12.01	Solid	–393.52	–393.52	—	—	32,766	32,766
Carbon monoxide	CO	28.01	Gas	–282.99	–282.99	12,625	12,625	10,103	10,103
Methane	CH ₄	16.04	Gas	–890.35	–802.30	39,721	35,793	55,508	50,019
Ethane	C ₂ H ₆	30.07	Gas	–1559.98	–1427.91	69,596	63,703	51,878	47,486
Propane	C ₃ H ₈	44.10	Gas	–2220.19	–2044.09	99,049	91,193	50,344	46,351
Ethylene	C ₂ H ₄	28.05	Gas	–1411.21	–1323.16	62,958	59,030	50,311	47,172
Propylene	C ₃ H ₆	42.08	Gas	–2058.52	–1926.45	91,837	85,945	48,919	45,781
Acetylene	C ₂ H ₂	26.04	Gas	–1299.63	–1255.60	57,980	56,016	49,909	48,218
Benzene	C ₆ H ₆	78.11	Gas	–3301.56	–3169.48	147,292	141,400	42,268	40,577
Hydrogen sulfide	H ₂ S	34.08	Gas	–562.28	–518.25	25,085	23,121	16,499	15,207
Ammonia	NH ₃	17.03	Gas	–382.88	–316.84	17,081	14,135	22,483	18,605

Source: Data from various sources (principally references 11, 28, and 29).

(Kaynak: Y. K. Rao (1985) Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes, Cambridge University Press, New York, p114)



ÖRNEK-4

ISIL DEĞER,

AMPİRİK FORMÜL,

BMP,

OKSİJEN İHTİYACI



ÖRNEK: Katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri

(Joseph C. Akunna (2019), Anaerobic Waste Wastewater Treatment and Biogas Plants: A Practical Handbook, CRC Press Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742, p112)

Bir Mutfak atıkları karışımının analizi aşağıdaki tablodaki gibi tesbit edilmiştir.

Atık bileşeni	Islak/nemli ağırlık, (kg)	Kuru ağırlık, (kg)	Nem, %	C, %	H, %	O, %	N, %	S, %	Kül, %
Mutfak atıkları	20	6	70	48	6,4	37,6	2,6	0,4	5

- Atıkların ($C_nH_aO_bN_cS$) (kükürtlü) ve ($C_nH_aO_bN$) (kükürtsüz) haldeki kül içermeyen kimyasal formülünü bulunuz. Atıkların üst ısı değerini (ÜİD) ve alt ısı değerini (AİD) Dulong formülüne göre hesaplayınız. Nemli haldeki atıkların kalorifik değeri ne kadardır?
- Bir ton atık için teorik metan üretim potansiyelini hesaplayınız.
- Bir ton atığın tam oksidasyonu için gerekli hava miktarını hesaplayınız. Havadaki oksijen ağırlıkça %23,15'dir ve havanın yoğunluğu $1,2829 \text{ kg/m}^3$

ÇÖZÜM: Katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri

(Joseph C. Akunna (2019), Anaerobic Waste Wastewater Treatment and Biogas Plants: A Practical Handbook, CRC Press Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742, p112)

a. Atıkların ($C_nH_aO_bN_cS_1$) kükürtlü ve kül içermeyen kimyasal formülünü

	Analiz Sonucu	Ham %	KKM %si	Organik kısım %'si	MW	Mol sayısı	Mol oranı	kJ / Element	kcal / Element	kJ/Bileşen	kcal/Bileşen
Parametre	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
	-	(1)/Topl.	(1)/KKM	(1)/Σ0KKM	-	(4) / (5)	(6) / S	-	(8) / 4,187	(4) × (8)/100	(10) / 4,187
Islak/nemli ağırlık (kg)	20			-	-	-	-	-	-	-	-
Kuru ağırlık (kg)	6	30,00%	%	%	-	-	S=1	Kükürte göre normalizasyon			
Nem/Su (kg)	14	70,00%									
C (kg)	48,00%	2,88	48,00	50,53	12,01	4,2070	320,4	33 700	8 049	17 027	4067
H (kg)	6,40%	0,38	6,40	6,74	1,01	6,6701	508,0	141 900	33 891	9 560	2283
O (kg)	37,60%	2,26	37,60	39,58	16,00	2,4737	188,4	-17 738	-4 236	-7 020	-1677
N (kg)	2,60%	0,16	2,60	2,74	14,01	0,1953	14,9	2 300	549	63	15
S (kg)	0,40%	0,02	0,40	0,42	32,07	0,0131	1,0	9 300	2 221	39	9
Kül (kg)	5,00%	0,30	5,00	-	-	-	-	-	-	-	-
TOPLAM	100,00%	6,00	100,00	100,00	$C_{320,4}H_{508}O_{188,4}N_{14,9}S$					19 669	4 698



ÇÖZÜM: Katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri

a. Atıkların ($C_nH_aO_bN_1$) kükürtsüz ve kül içermeyen kimyasal formülünü

	Analiz Sonucu	Ham %	KKM %si	Organik kısım %'si	MW	Mol sayısı	Mol oranı	kJ / Element	kcal / Element	kJ/Bileşen	kcal/Bileşen
Parametre	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
	-	(1)/Topl.	(1)/KKM	(1)/Σ0KKM	-	(4) / (5)	(6) / S	-	(8) / 4,187	(4) × (8)/100	(10) / 4,187
Islak/nemli ağırlık (kg)	20			-	-	-	-	-	-	-	-
Kuru ağırlık (kg)	6	30,00%	%	%	-	-	N=1	Azota göre normalizasyon			
Nem/Su (kg)	14	70,00%									
C (kg)	48,00%	2,88	48,00	50,53	12,01	4,2070	21,5	33 700	8 049	17 027	4067
H (kg)	6,40%	0,38	6,40	6,74	1,01	6,6701	34,1	141 900	33 891	9 560	2283
O (kg)	37,60%	2,26	37,60	39,58	16,00	2,4737	12,7	-17 738	-4 236	-7 020	-1677
N (kg)	2,60%	0,16	2,60	2,74	14,01	0,1953	1,0	2 300	549	63	15
S (kg)	0,40%	0,02	0,40	0,42	32,07	0,0131	0,0	9 300	2 221	39	9
Kül (kg)	5,00%	0,30	5,00	-	-	-	-	-	-	-	-
TOPLAM	100,00%	6,00	100,00	100,00	$C_{21,5}H_{34,1}O_{12,7}N_1$					19 669	4 698

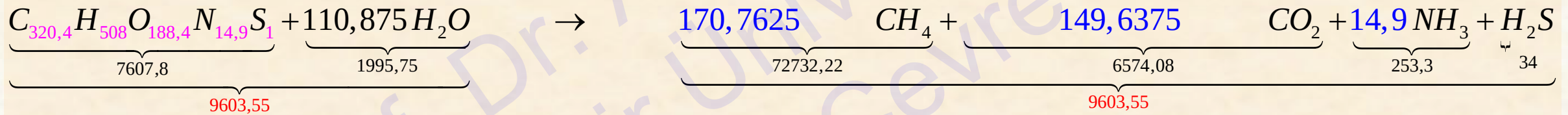
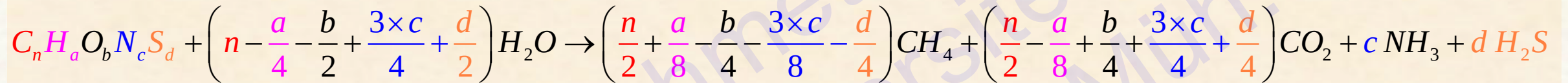


ÇÖZÜM: Katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri

b. Atıkların teorik metan üretim potansiyeli: teorik metan üretim potansiyeli atıkların %100 anaerobik fermantasyonu ile gerçekleşir. Bunun için Buswell eşitliğini yazmak gerekir.



Buswell Eşitliği;



7607,08 g

1000 g

$170,7625 \text{ mol} \times 22,4 \text{ L} = 3825,08 \text{ L}$

502,784 L

$503 \text{ L } CH_4 / \text{kgUKM} \equiv 503 \text{ m}^3 CH_4 / \text{tonUKM (OM)}$

%53,30 CH_4

ÇÖZÜM: Katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri

b. Atıkların teorik metan üretim potansiyeli: teorik metan üretim potansiyeli atıkların %100 anaerobik fermantasyonu ile gerçekleşir. Bunun için Buswell eşitliğini yazmak gerekir.



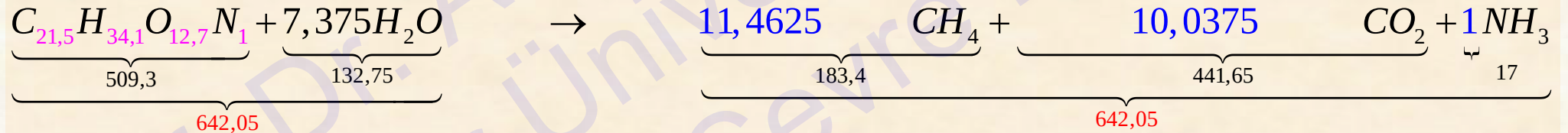
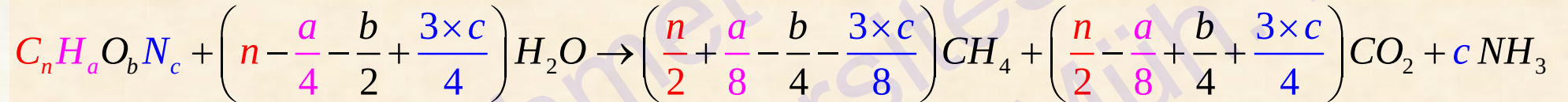
$$n = 21,5$$

$$a = 34,1$$

$$b = 12,7$$

$$c = 1$$

Buswell Eşitliği;



$$509,3 g$$

$$1000 g$$

$$11,4625 mol \times 22,4 L = 256,76 L$$

$$504,1429 L$$

$$504 L CH_4 / kg UKM \equiv 504 m^3 CH_4 / ton UKM (OM)$$

$$\%53,31 CH_4$$



ÇÖZÜM: Katı atıkların ampirik formülü, alt ve üst ısı değeri

c. Atıkların aerobik kompostlaştırılması için oksijen ve hava ihtiyacı;



(ii) – 3 değerlikli azotlu (organik azot = aminoasit + protein) bileşenlerin tam oksidasyonu için oksijen ihtiyacı;

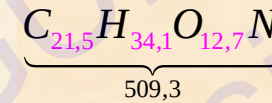
1,0 ton atıktaki org – N miktarı;

509,3 g OM

14 g N

1000 kg OM

27,489 kg org – N / ton OM



Oksidasyon reaksiyonu; $NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$

14 g

64 g O_2

4,6 k O_2 / kg TKN

27,49 kg

125,663 kg O_2

125,663 kg O_2 / ton atık

(iii) Toplam oksijen ihtiyacı

$1440,41 \text{ kg } O_2 / \text{ ton atık} + 125,66 \text{ kg } O_2 / \text{ ton atık} = 1566,073 \text{ kg } O_2 / \text{ ton atık}$

OM

–3değerlikli N (Org–N)

$$\equiv \frac{1566,073 \text{ kg } O_2 / \text{ ton atık}}{0,2315 \text{ kg } O_2 / \text{ kg hava}} = 6764,893 \text{ kg hava / ton atık}$$

$$\equiv \frac{6794,893 \text{ kg hava / ton atık}}{1,2829 \text{ kg / m}^3 \text{ hava}} = 5273,1 \text{ m}^3 \text{ hava / ton atık}$$



ÇEŞİTLİ ÖRNEKLER

ISIL DEĞER



ÖRNEK:

Metanın kalorifik değerini Dulong formülüne göre **MJ/m³** cinsinden hesaplayınız.

ÇÖZÜM: 1. Metanın yoğunluğu;

$$\left\{ \begin{array}{ll} 1 \text{ mol } CH_4 \equiv 16 \text{ g } CH_4 & 22,4 \text{ L} \\ \hline & \\ \equiv 16 \text{ kg } CH_4 & 22,4 \text{ m}^3 \\ \chi \text{ kg } CH_4 & 1 \text{ m}^3 \end{array} \right\}$$

$$\chi = 16(\text{kg } CH_4) / 22,4(\text{m}^3) = 0,714 \text{ kg } CH_4 / \text{m}^3$$

(2) Elementlerin ağırlıkça yüzdeleri;

$$CH_4 : 16 \text{ g / mol}$$

$$12 \text{ g C} + 4 \text{ g H}_2$$

$$C : \frac{12}{16} \times 100 = \%75 \quad H_2 : \frac{4}{16} \times 100 = \%25$$

$$\begin{aligned} (3) \text{ Dulong Formülü; } \ddot{U}ID (HHV), \text{ kJ / kg} &= 337C + 1429(H - 0,125O) + 93S + 23N \\ &= 337 \times 75 + 1419 \times (25 - 0,125 \times 0) + 93 \times 0,00 + 23 \times 0,00 \\ &= 60750 \text{ kJ / kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (4) AID &= \ddot{U}ID - (9 \times H \times 2466) \quad (\text{kJ / kg}) \text{ suyun buharlaşma ısısı} \\ &= 60750 \text{ kJ / kg} - (9 \times 0,25 \times 2466) = 55201 \text{ kJ / kg} \\ &\equiv 55201(\text{kJ / kg}) \times 0,714(\text{kg / m}^3) = 39413 \text{ kJ / m}^3 = 39,4 \text{ kJ / m}^3 \end{aligned}$$



$\text{CO(g)} + 0.5\text{O}_2\text{(g)} = \text{CO}_2\text{(g)}$; 1 atm and 25°C

$\Delta H^\circ = -283 \text{ MJ/kg}\cdot\text{mole CO}$

At STP, 1 kg·mole of CO(g) occupies a volume of 22.415 m³. Thus,

Calorific value = 12,625 kJ/m³ (STP) or 339.1 Btu/ft³ (STP)

The calorific values of other substances were calculated in a similar manner, and the results are summarized in Table 4–12.



ÖRNEK: Kalorifik değer hesabı

(Kaynak: Y. K. Rao (1985) Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes, Cambridge University Press, New York, p147)

Bir kömür numunesinin analizi;

- Nem: % 4,3
- Organik madde: %28,2
- Sabit karbon: %57,2
- Kül: % 9,5
- Kükürt: % 0,8
- **TOPLAM:** %100
- ÜID=**30 150 kJ/kg**

şeklindedir.

- i) Analiz sonuçlarını kuru bazda (nemsiz) hesaplayınız.
- ii) Analiz sonuçlarını organik kuru madde (OKM) bazında (nemsiz ve külsüz) hesaplayınız.
- iii) Analiz sonuçlarını organik nemli madde (ONM) bazında hesaplayınız.



ÇÖZÜM:

(i) Kuru bazda %bileşenler;

$$\text{Organik madde (OM = \%28,2)} \rightarrow \text{OKM} = \frac{100 \times \% \text{Org. Madde}}{100 - \% \text{Nem}} = \frac{100 \times 28,2}{100 - 4,3} = \%29,48$$

$$\text{Sabit karbon (SK = \%57,2)} \rightarrow \text{SK} = \frac{100 \times \% \text{SK}}{100 - \% \text{Nem}} = \frac{100 \times 57,2}{100 - 4,3} = \%59,77$$

$$\text{Kül (Kül = \%9,5)} \rightarrow \text{Kül} = \frac{100 \times \% \text{Kül}}{100 - \% \text{Nem}} = \frac{100 \times 9,5}{100 - 4,3} = \%9,93$$

$$\text{Kükürt (S = \%0,8)} \rightarrow \text{Kükürt} = \frac{100 \times \% \text{S}}{100 - \% \text{Nem}} = \frac{100 \times 0,8}{100 - 4,3} = \%0,84$$

$\Sigma \%100$



(ii) Nemsiz ve külsüz bazda %bileşenler;

$$\begin{aligned}\text{Organik madde (OM = \%28,2)} &\rightarrow \%OKM = \frac{100 \times \%Org. Madde}{100 - (\%Nem + \%kül)} = \frac{100 \times 28,2}{100 - (4,3 + 9,5)} = \%32,7 \\ \text{Sabit karbon (SK = \%57,2)} &\rightarrow \%SK = \frac{100 \times \%SK}{100 - (\%Nem + \%kül)} = \frac{100 \times 57,2}{100 - (4,3 + 9,5)} = \%66,36 \\ \text{Kükürt (S = \%0,8)} &\rightarrow \%Kükürt = \frac{100 \times \%S}{100 - (\%Nem + \%kül)} = \frac{100 \times 0,8}{100 - (4,3 + 9,5)} = \%0,93\end{aligned}$$

$\Sigma 100$

(iii) Nemli bazda organik madde;

$$\begin{aligned}\text{Organik madde (OM = \%28,2)} &\rightarrow OKM = \frac{100 \times \%Org. Madde}{100 - (\%Kül + \%SK)} = \frac{100 \times 28,2}{100 - (9,5 + 57,2)} = \%84,69 \\ \text{Kükürt (S = \%0,8)} &\rightarrow Kül = \frac{100 \times \%S}{100 - (\%Kül + \%SK)} = \frac{100 \times 0,8}{100 - (9,5 + 57,2)} = \%2,40 \\ \text{Nem} &\rightarrow Nem = \frac{100 \times \%Nem}{100 - (\%Kül + \%SK)} = \frac{100 \times 4,3}{100 - (9,5 + 57,2)} = \%12,91\end{aligned}$$

$\Sigma 100$ ➤ 87



AID - ÜID;

- Oksijenle yanma sonucu açığa çıkan suya ilave olarak biyokütle içerisindeki nemin de AID ve ÜID hesabında dikkate alınması gerekir.
- AID, termal yakma prosesi sonucu açığa çıkan ısıнын hesabında kullanılır.
- ÜID, biyokütleden herhangi bir prosesle (aerobik, anaerobik, termal yakma) elde edilebilecek maksimum enerjidir.
- $\text{ÜID} \gg \text{AID}$ ise; biyokütledeki enerji termal olmayan proseslerle (anaerobik ayrışma, biyo-etanol üretimi) daha yüksek verimde alınabilir.
- $\text{ÜID} \approx \text{AID}$ ise biyokütlenin nem muhtevası düşük olduğundan termal prosesler daha uygundur.

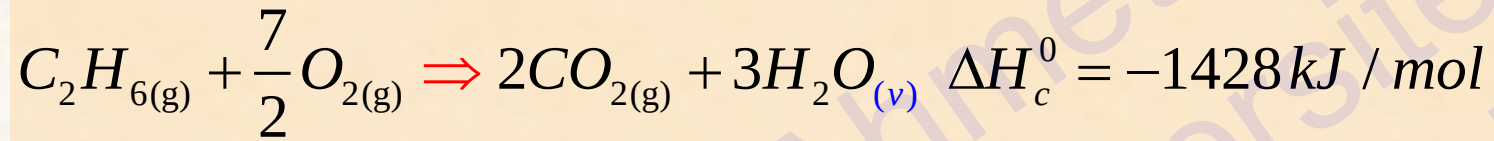
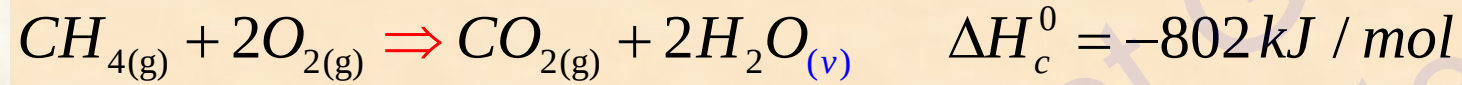
Anaerobik proseslerde kalorifik değer;

- ÜID, kimyasal yapıdan elde edilebilecek maksimum enerjidir.
- Biyokimyasal proseslerde enerji katabolik ve anabolik metabolizmada kullanıldığından, ÜID değeri biyokimyasal proseslerle açığa çıkan enerjiden daima büyüktür.
- Biyokimyasal proseslerde ısı kaybı yoluyla daima enerji kaybı ortaya çıkar.
- Biyokütlenin bir kısmı biyokimyasal yolla ayrışmaz, ve bir kısmı da biyokütle (mikroorganizmaya) dönüşür.

ÖRNEK: Üst ısı değeri hesabı (Kaynak: Richard M Felder, Ronald W Rousseau, Elementary Principles of Chemical Processes Solutions Manual, p 495)

Bir doğalgaz kaynağı hacimce %85 metan ve %15 etan içermektedir.

15 °C ve 1 atmosfer basınçta metanın ve etanın su buharlı yanma ısıları;



şeklindedir. Doğalgazın üst ısı değerini **kJ/g** cinsinden hesaplayınız.

ÇÖZÜM:

Üst ısı değeri birim doğalgaz kütlesi başına istendiği için öncelikle doğalgazdaki karışımı kütle temelinde hesaplamak gerekir.

$$0,85 \text{ mol } CH_4 \rightarrow 13,6 \text{ g } CH_4$$

1 mol doğalgaz $\Rightarrow$

$$0,15 \text{ mol } C_2H_6 \rightarrow \underline{4,5 \text{ g } C_2H_6}$$

$$18,1 \text{ g doğalgaz}$$



$$\chi_{CH_4} = 13,6 \text{ gCH}_4 / 18,1 \text{ g} = 0,751 \text{ gCH}_4 / \text{ g doğal gaz}$$

$$\chi_{C_2H_6} = 4,5 \text{ gCH}_4 / 18,1 \text{ g} = 0,249 \text{ gC}_2\text{H}_6 / \text{ g doğal gaz}$$

Üst ısı değer bileşenlerin yanma ısılarından hesaplanabilir. Üst ısı değer, **alt ısı değerlerin (AID)** negatif işaretlisidir.

$$\dot{U}ID_{CH_4} = (AID)_{CH_4} + n_{H_2O}(\Delta H_V)$$

$$\left[802 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CH}_4} + 2 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol CH}_4} (44,03 \frac{\text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}) \right] \frac{1 \text{ mol}}{16,0 \text{ g CH}_4} = 55,6 \text{ kJ / g}$$

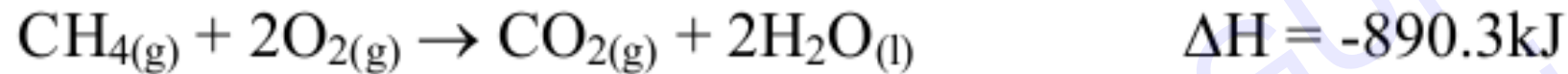
$$\dot{U}ID_{C_2H_6} = (AID)_{C_2H_6} + n_{H_2O}(\Delta H_V)$$

$$\left[1428 \frac{\text{kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} + 3 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} (44,013 \frac{\text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}) \right] \frac{1 \text{ mol}}{30,0 \text{ g C}_2\text{H}_6} = 52,0 \text{ kJ / g}$$

$$\dot{U}ID_{\text{doğalgaz}} = \chi_{CH_4} + \chi_{C_2H_6}$$

$$= 0,751 \times 55,6 + 0,249 \times 52,0 = 54,7 \text{ kJ / g doğal gaz}$$

5. What volume of $\text{CH}_4(\text{g})$, measured at 25°C and 745Torr, must be burned in excess oxygen to release $1.00 \times 10^6 \text{ kJ}$ of heat to the surroundings?



Answer

There is 890.3kJ given off for every mole of CH_4 burned, therefore the moles of CH_4 needed are $1.00 \times 10^6 \text{ kJ} / (890.3 \text{ kJ/mol}) = 1123 \text{ mol CH}_4$

$$V = nRT/P = (1123 \text{ mol})(.0821)(25^\circ\text{C} + 273.15)/(745/760) = \mathbf{2.80 \times 10^4 \text{ L CH}_4}$$



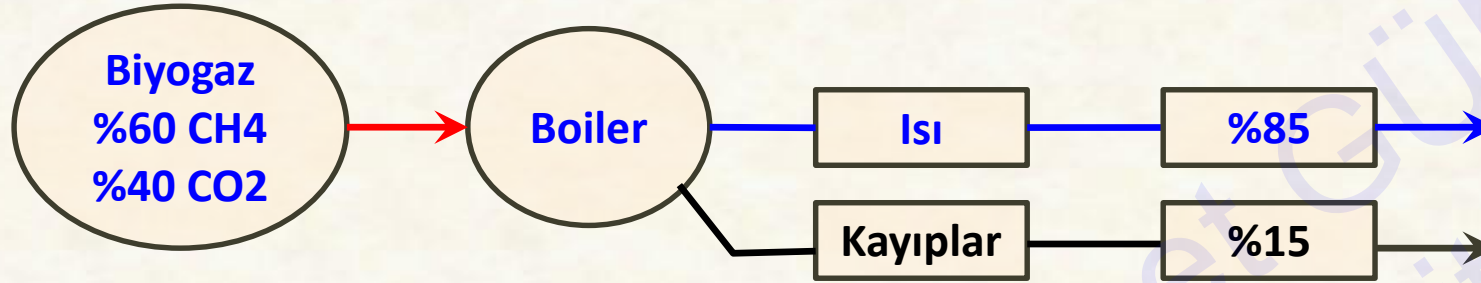
TABLO Bazı yakıtların tipik ısı değerleri

Yakıt	Üst Isıl Değer, kJ/g	kcal/kg
Odun	17	4160,2
Yumuşak kömür	23	5493,2
Sert kömür	35	8359,2
Fuel oil	44	10508,7
Doğalgaz	54	12897,1
Hidrojen	143	34153,3

1.0 calorie = 4.187 J



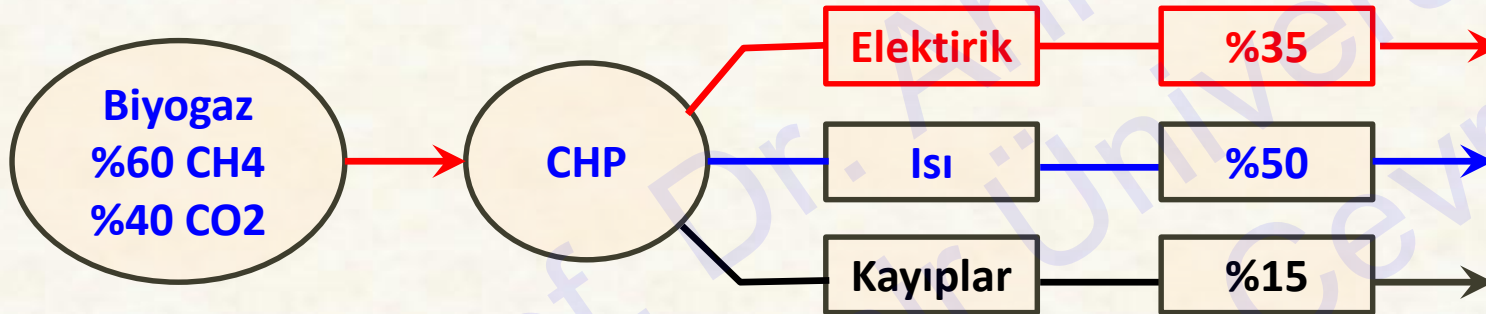
Biyogazın kullanımı



1 m³ biyogaz (%65 CH₄) kombine ısı ve elektrik (CHP) üretiminde kaç kWh enerjiye eşdeğerdir?

(Biyogaz:
22 MJ/m³ = 6,11 kcal /m³)

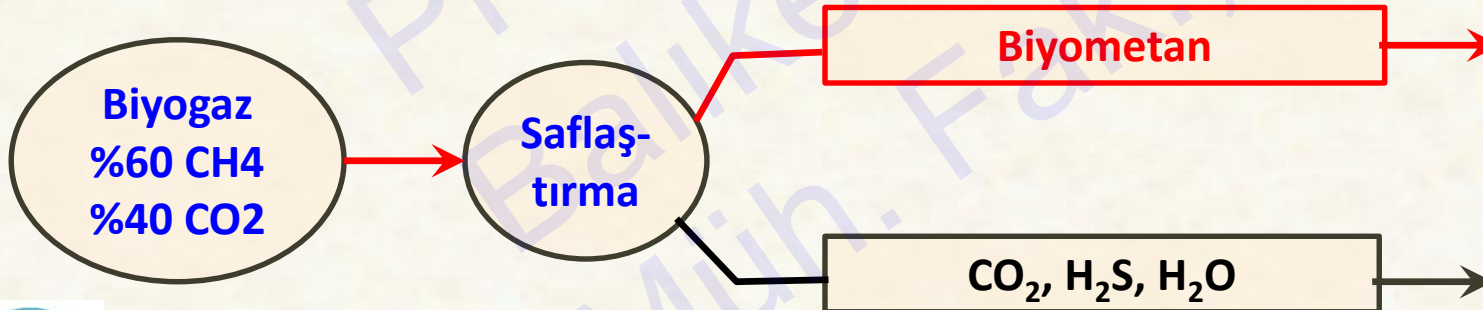
$$\begin{aligned} 22 \text{ MJ} / \text{m}^3 \text{ biyogaz} \times 0,35 \\ = 7,70 \text{ MJ} / \text{m}^3 \text{ biyogaz} \\ = 2,14 \text{ kWh} \end{aligned}$$



1 m³ metan kombine ısı ve elektrik (CHP) üretiminde kaç kWh enerjiye eşdeğerdir? **(Metan:**

35,8 MJ/m³ = 6,11 kcal /m³)

$$\begin{aligned} 35,8 \text{ MJ} / \text{m}^3 \text{ CH}_4 \times 0,35 \\ = 12,53 \text{ MJ} / \text{m}^3 \text{ CH}_4 \\ = 3,48 \text{ kWh} \end{aligned}$$



ÖRNEK (Kaynak: Anaerobic Digestion of Organic Wastes, <http://www.remade.org.uk/media/9102/an%20introduction%20to%20anaerobic%20digestion%20nov%202003.pdf>, erişim: Ağustos 2017)

Merkezi bir anaerobik reaktörde yılda 100 000 ton büyükbaş hayvan atığı arıtılmaktadır. Bu atıklar 8000 büyükbaş hayvana tekabül etmektedir.

- TKM muhtevası %8,5
- UKM %80
- Biyogaz üretimi 0,25 m³/kg UKM

Enerji üretimini hesaplayınız.

ÇÖZÜM

1. Biyogaz üretimi;

Yıllık kuru katı madde miktarı; 100 000 ton/yıl×0,085= **8 500 ton/yıl**

Yıllık uçucu kuru katı madde miktarı; 8 500 ton/yıl×0,80= **6 800 ton/yıl**

Yıllık biyogaz üretimi; 6 800 000 kg/yıl UKM×0,25 m³/kg UKM =**1 700 000 m³/yıl biyogaz**

Saatlik biyogaz üretimi; 1 700 000 m³/yıl biyogaz /(365×24)=**194 m³/saat**

2. Elektrik ve ısı üretimi;

- Biyogazın kalorifik değeri 22 MJ/m³=22/3,6=6,1 kWh

194 m³/saat×**22 MJ/m³**×(**10⁶ J/MJ**) /(3600 sn/saat)=**1 185 946 J/sn**= 1 185 kW·sn

$$\frac{J}{sn} = W$$

Yıllık biyogaz üretimi; $6\,800\,000\text{ kg/yıl UKM} \times 0,25\text{ m}^3/\text{kg UKM} = \mathbf{1\,700\,000\text{ m}^3/\text{yıl biyogaz}}$

Yıllık enerji üretimi; $1\,700\,000\text{ m}^3\text{ biyogaz /yıl} \times 22\text{ MJ/m}^3\text{ biyogaz} = \mathbf{37\,400\,000\text{ MJ/yıl}}$

Yıllık enerji üretimi; $1\,700\,000\text{ m}^3\text{ biyogaz /yıl} \times 6,1\text{ kWh/m}^3\text{ biyogaz} = \mathbf{10\,370\,000\text{ kWh/yıl}}$

KKM Cinsinden

Elektrik Enerjisi; $(10\,370\,000\text{ kWh/yıl}) / (8\,500\text{ ton KKM/yıl}) \times 0,3 = \mathbf{366\text{ kWh/ton KKM}}$

Isı Enerjisi; $(10\,370\,000\text{ kWh/yıl}) / (8\,500\text{ ton UKM/yıl}) \times 0,55 = \mathbf{671\text{ kWh/ton KKM}}$

UKM Cinsinden

Elektrik Enerjisi; $(10\,370\,000\text{ kWh/yıl}) / (6\,800\text{ ton KKM/yıl}) \times 0,3 = \mathbf{457,5\text{ kWh/ton KKM}}$

Isı Enerjisi; $(10\,370\,000\text{ kWh/yıl}) / (6\,800\text{ ton UKM/yıl}) \times 0,55 = \mathbf{838,7\text{ kWh/ton KKM}}$



ÇÖZÜM (devamı)

Kombine ısı ve güç üretiminde %30 elektrik ve %55 ısı üretimi ortaya çıkar.

- Elektrik üretimi; $1\,185\text{ kW}\cdot\text{sn}\times 0,3=355,5\text{ kW}\cdot\text{sn}$
- Yıllık elektrik üretimi; $355,5\text{ kW}\times 24\times 365=3\,110\text{ MW/yıl}$

Isı üretimi;

- Isı üretimi; $1\,185\text{ kW}\times 0,55=652\text{ kW}$
- Yıllık Isı üretimi; $652\text{ kW}\times 24\times 365=5\,710\text{ MW/yıl}$

Bu ısı anaerobik reaktörün ısıtılmasında, sterilizasyon maksadıyla ya da başka maksatlarla kullanılabilir.

Tablo Isı ve elektrik üretim özeti

	Ton/yıl	Ton/saat	kWh	MW/yıl	kWh/ton KKM	kWh/ton UKM
KKM	8 500	0,970	-	-	-	-
UKM	6 800	0,776	-	-	-	-
Elektrik üretimi	-	-	355,5	3 110	366,5	457,5
Isı üretimi	-	-	652,0	5 710	671,0	838,7

ÖRNEK: Üst ısı değeri hesabı (Kaynak: <http://www.angrau.ac.in/media/10826/fden123.pdf>, Erişim: Eylül 2017)

Bir yakıt ağırlıkça %80 Karbon, %17 Hidrojen ve %3 diğer bileşenler bulunmaktadır. Bu yakıt için kg yakıt başına AİD'i ve ÜİD'i hesaplayınız.

ÇÖZÜM:

Bileşim;	$C = \%80$	0,80 kg
	$H = \%17$	0,17 kg
	$\text{Diğer} = \%3$	0,03 kg
		1,00 kg

Heat of vaporization of water:

at 100 °C = 542 kcal/kg = 805,96 kJ/kg

25 °C = 584 kcal/kg = 2445,21 kJ/kg

$$\dot{U}ID = 33800 \times C + 144000 \times \left[H - \frac{O}{8} \right] + 9270 S \quad (\text{kJ/ kg})$$

Dulong formülü

$$= (33800 \times 0,80) + (144000 \times 0,17) + (9270 \times 0) = 51520 \text{ kJ / kg}$$

$$AID = \dot{U}ID - (9 \times H_2 \times 2466) \text{ kJ / kg} \quad \text{ya da} \quad AID = \dot{U}ID - (9 \times H \times 587) \text{ kcal / kg}$$

$$= 51520 \text{ kJ / kg} - (9 \times 0,17 \times 2466) = 47747,02 \text{ kJ / kg}$$



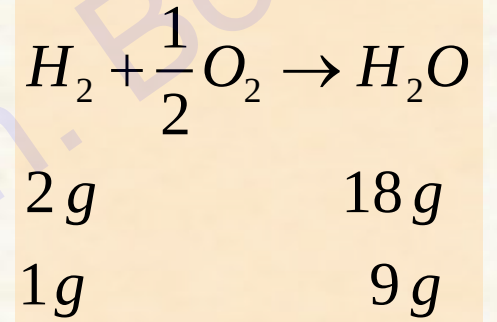
ÖRNEK: Üst ısı değeri hesabı (Kaynak: <http://www.angrau.ac.in/media/10826/fden123.pdf>, Erişim: Eylül 2017)

Bir yakıt ağırlıkça %80 Karbon, %17 Hidrojen ve %3 diğer bileşenler bulunmaktadır. Bu yakıt için kg yakıt başına AID'i ve ÜID'i hesaplayınız.

ÇÖZÜM:

Bileşim;

$C = \%80$	$0,80 \text{ kg}$
$H = \%17$	$0,17 \text{ kg}$
$\underline{\text{Diğer} = \%3}$	$0,03 \text{ kg}$
	$1,00 \text{ kg}$



$$1.0 \text{ calorie} = 4.187 \text{ J}$$

$$\begin{aligned}\ddot{U}ID &= 33800 \times C + 144000 \times \left[H - \frac{O}{8} \right] + 9270 S \quad (\text{kJ/kg}) \\ &= (33800 \times 0,80) + (144000 \times 0,17) + (9270 \times 0) = 51520 \text{ kJ/kg} \equiv 12304,75 \text{ kcal/kg}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}AID &= \ddot{U}ID - (9 \times H \times 2466) \quad (\text{kJ/kg}) \text{ suyun buharlaşma ısısı} \\ &= 51520 \text{ kJ/kg} - (9 \times 0,17 \times 2466) = 47747,02 \text{ kJ/kg} \equiv 11403,64 \text{ kcal/kg}\end{aligned}$$

ÖRNEK: Üst ısı değeri hesabı (Kaynak: <http://www.angrau.ac.in/media/10826/fden123.pdf>, Erişim: Eylül 2017)

Bir kömür numunesi ağırlıkça %72 Karbon, %9 Hidrojen, %8 Oksijen, %2,5 Azot, %1,5 kükürt ve %7 kül içermektedir. Bu yakıt için kg yakıt başına AID'i ve ÜID'i hesaplayınız.

ÇÖZÜM:

Bileşim;

$$1.0 \text{ calorie} = 4.187 \text{ J}$$

$C = \%72$	$0,72 \text{ kg}$
$H = \%9$	$0,09 \text{ kg}$
$O = \%8$	$0,08 \text{ kg}$
$N = \%2,5$	$0,025 \text{ kg}$
$S = \%1,5$	$0,015 \text{ kg}$
$Kül = \%7$	$0,07 \text{ kg}$
	$1,00 \text{ kg}$

$$\begin{aligned}\ddot{U}ID &= 33800 \times C + 144000 \times \left[H - \frac{O}{8} \right] + 9270 S \quad (\text{kJ/ kg}) \\ &= (33800 \times 0,72) + \left[144000 \times \left(0,09 - \frac{0,08}{8} \right) \right] + (9270 \times 0,015) \\ &= 24336 + 11520 + 139,05 = 35995,05 \text{ kJ / kg} \approx 8,597 \text{ kcal / kg}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}AID &= \ddot{U}ID - (9 \times H \times 2466) \quad (\text{kJ / kg}) \text{ suyun buharlaşma ısısı} \\ &= 35995,05 \text{ kJ / kg} - (9 \times 0,09 \times 2466) = 33997,59 \text{ kJ / kg} \\ &\approx 8119,8 \text{ kcal / kg}\end{aligned}$$



TABLO: Bazı yakıtlardaki elementlerin ağırlıkça % kompozisyonları

	C	H	O	N	S
Odun	50,00	6,00	43,00	0,50	-
Linyit	70,00	5,00	23,00	1,00	1,00
Antrasit	77,40	11,80	10,90	-	-
Ham petrol	86,00	13,00	-	-	-
Doğal gaz	75,00	24,50	-	0,50	-



ÖRNEK: Calculate the gross (ÜID) and net calorific values (AID ya net kalorifik değer) of a coal sample having the following composition;

C = 78% ; H = 8%; O = 4%; S = 4%; N = 2% and ash = 4%

Solution:

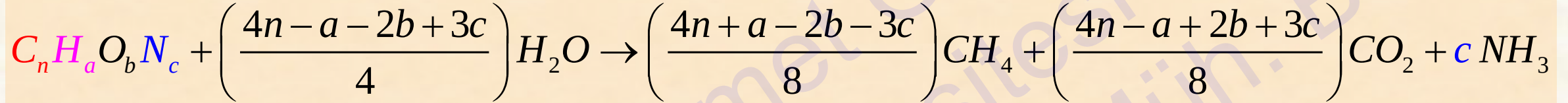
$$\begin{aligned}\ddot{U}ID &= \frac{1}{100} \left[8080 \times \%C + 34500 \left(\%H - \frac{\%O}{8} \right) + 2240 \times \%S \right] \text{ kcal / kg} \\ &= \frac{1}{100} \left[8080 \times 78 + 34500 \left(8 - \frac{4}{8} \right) + 2240 \times 2.5 \right] \text{ kcal / kg} \\ &= \frac{1}{100} [630240 + 258750 + 5600] \text{ kcal / kg} \\ &= 8945,9 \text{ kcal / kg}\end{aligned}$$



ÖRNEK SORULAR-1:

1. Sekonder çamurlar (C₅H₇O₂N) için;

- Karbonun ortalama oksidasyon basamağını hesaplayınız.
- Buswell eşitliğine göre** biyogaz üretimini **L CH₄ / kgUKM** cinsinden hesaplayınız.
- Biyogazın metan yüzdesini hesaplayınız.



2. Elementel analiz sonucuna göre C:%42, H:%6, O:%52 ve %2 kükürt içeren organik atıkların kalorifik değerini hesaplayınız.

$$\ddot{U}ID = 33800 \times C + 144000 \times \left[H - \frac{O}{8} \right] + 9270 S$$

suyun buharlaşma ısısı

$$AID = \ddot{U}ID - (9 \times H \times 2466) \quad (kJ / kg)$$

Elementlerin ağırlıkça % kompozisyonları

	C	H	O	N	S	ÜİD	AİD
Biyokütle	42,0	6,0	53,0	-	2,0	13,48 MJ/kg KKM 3220 kcal/kg KKM)	12,15 MJ/kg KKM 2902 kcal/kg KKM

$$1.0 \text{ calorie} = 4.187 \text{ J}$$

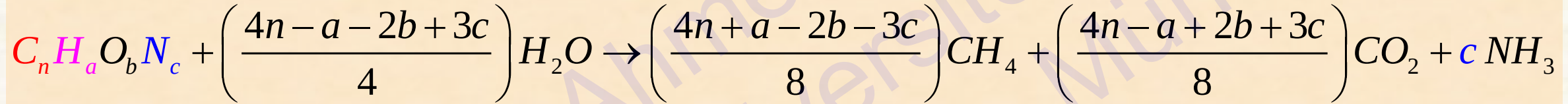


ÖRNEK SORULAR-2:

3. Substrat kaynağı olarak asetik asiti kabul edip, giderilen 1 kg BOI_u başına üretilebilecek metan gazı miktarını hesaplayınız.

4. Lipidlerin (C₁₅H₉₀O₆) anaerobik fermantasyonu için biyogazı metan içeriğini **Buswell eşitliğine, karbonun ortalama oksidasyon basamağına ve biyokimyasal dönüşüm modeline göre** hesaplayınız.

Buswell eşitliği;



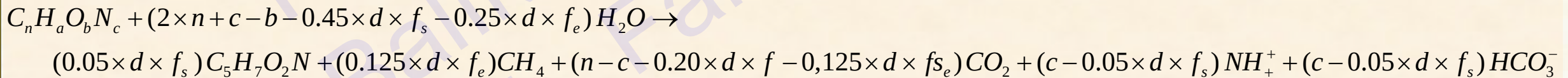
KOOB'na göre;

$$\%CH_4 = 19 \times COD/TOC$$

$$\%CH_4 = (4 - MOC)/8 \times 100$$

Biyokimyasal dönüşüm modeli;

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



ÖZET

1. Biyogazın özellikleri
2. Biyogaz kompozisyonu
3. Kalorifik değer ölçümü
 - Alt ısı değer
 - Üst ısı değer
4. Biyokütlenin enerji değeri
5. Biyogaz üretimi,
6. BMP belirleme metodları
 - Kalorifik değer
 - Elementel analiz ve Buswell eşitliği
 - Biyokimyasal reaksiyon yaklaşımı
 - KOİ yaklaşımı
 - Deney yöntemi ile belirleme

