



BİYOLOJİK TEMEL İŞLEMLER

Biyolojik Arıtma Sistemlerinin Stokiyometri ve Kinetiği

I

Prof.Dr. Özer ÇINAR
Yıldız Technical University
Department of Environmental Engineering
İstanbul, Turkey



Stokiyometri & Kinetik

- ✓ Stokiyometri; kimyasal reaksiyonlarda reaksiyona giren ve çıkan maddelerin miktarları ile ilişkilidir.
- ✓ Kinetik ise reaksiyon hızı ile bağlantılıdır.



Biyolojik Enerji Mekanizmaları

- Gibbs Serbest Enerji Değeri (G°) $\equiv$ İş Yapabilmek İçin Mevcut Olan Enerji
- Reaksiyondaki Enerji Değişimi $= \Delta G^\circ$,
- $\Delta G^\circ = \text{Ürünlerin Enerji Değerleri Toplamının Girenlerin Enerji Değerleri Toplamından Farkı}$
- $\Delta G^\circ < 0$ ise (ekzergonik reaksiyon),
girenlerin enerji değeri $>$ ürünlerin enerji değeri
 - Reaksiyon ayrışma reaksiyonu
 - Bu tip reaksiyonlar kendiliğinden gerçekleşir
- $\Delta G^\circ > 0$ ise (endergonik reaksiyon),
girenlerin enerji değeri $<$ ürünlerin enerji değeri
 - Reaksiyon bir sentez reaksiyonu
 - Bu tip reaksiyonlar kendiliğinden gerçekleşemez

- Canlı organizmalarda enerji oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları ile elde edilir.
 - Bir bileşik ya da element elektron kaybeder (elektron kaynağı)
 - Diğeri ise kazanır (elektron alıcısı)
- Örneğin elektron kaynağı olarak hidrojen gazı kullanıldığında;



Bu bir yarı reaksiyondur.

- Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu ikinci bir reaksiyon ile tamamlanır. Elektron alıcısı olarak oksijen kullanılırsa;



Biyolojik Enerji Mekanizmaları

- Oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları birleştirilirse;



Biyolojik Enerji Mekanizmaları

- Karbonhidrat için oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu;



- Reaksiyonun ΔG° (serbest enerji değeri) = -36,30



Mikroorganizma Sınıflandırılması

Bakteri Tipi	Ortak Reaksiyon Adı	Karbon Kaynağı	Elektron Kaynağı	Elektron Alıcısı	Ürünler
Aerobik hetetrofik	Aerobik oksidasyon	Organik bileşikler	Organik bileşikler	O ₂	CO ₂ , H ₂ O
Aerobik ototrofik	Nitrifikasyon	CO ₂	NH ₃ ⁻ , NO ₂	O ₂	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻
	Demir oksidasyonu	CO ₂	Demir(II)	O ₂	Demir iyonu (III)
	Sülfür oksidasyonu	CO ₂	H ₂ S, S, S ₂ O ₃ ⁻²	O ₂	SO ₄ ⁻²
Fakültatif hetetrofik	Denitrifikasyon	Organik bileşikler	Organik bileşikler	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	N ₂ , CO ₂ , H ₂ O
Anaerobik hetetrofik	Asit fermantasyonu	Organik bileşikler	Organik bileşikler	Organik bileşikler	Uçucu yağ asitleri
	Demir giderimi	Organik bileşikler	Organik bileşikler	Demir(III)	Demir(II), CO ₂ , H ₂ O
	Sülfat giderimi	Organik bileşikler	Organik bileşikler	SO ₄	H ₂ S, CO ₂ , H ₂ O
	Metanogenesis	Organik bileşikler	Uçucu yağ asitleri	CO ₂	Metan

Biyokütle büyümesi ve substrat kullanımı

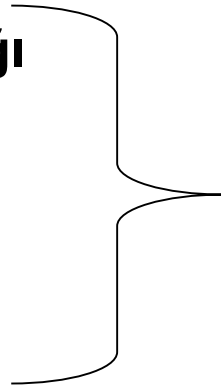
Mikrobiyal büyüme için genel denklem=

•Karbon kaynağı

•Enerji kaynağı

•Elektron alıcı

•Nütrientler



•Biyokütle

•CO₂

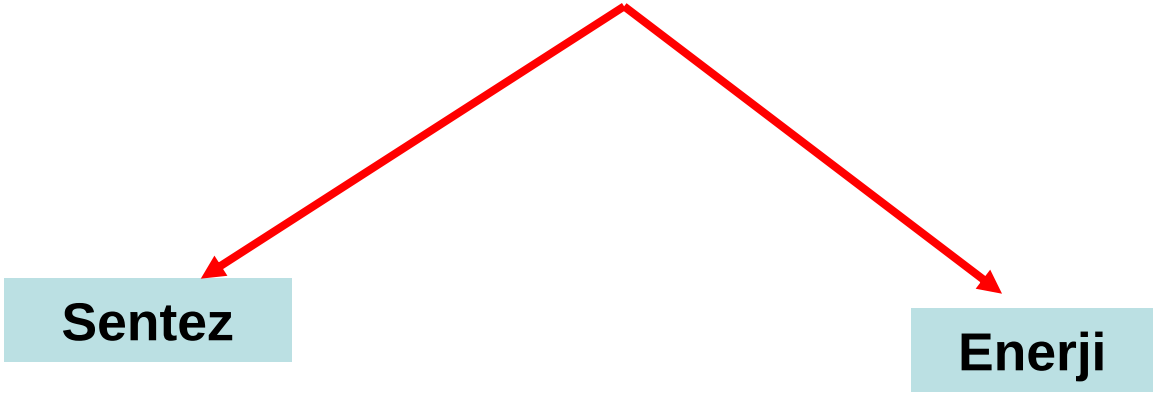
•İndirgenmiş elektron alıcı

•Son ürünler

McCarty half-reactions

Half-reactions

Mikrobiyal büyüme



```
graph TD; A[Mikrobiyal büyüme] --> B[Sentez]; A --> C[Enerji];
```

Sentez

Sentez reaksiyonlarında organik maddedeki C, hücrede son bulur.

Enerji

Enerji reaksiyonlarında organik maddedeki C, CO₂ de son bulur.

✓Tüm bunlar göz önünde tutularak, McCarty, elektron vericisi (Rd), elektron alıcısı(Ra) ve hücre için(Rc) 3 farklı half-reaction yazmıştır.

Yarı Reaksiyon		ΔG°
Hücre sentezi reaksiyonu (R_s)		
Azot kaynağı amonyak:		
1. $\frac{1}{5}\text{CO}_2 + \frac{1}{20}\text{HCO}_3^- + \frac{1}{20}\text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{20}\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \frac{9}{20}\text{H}_2\text{O}$	
Azot kaynağı nitrat:		
2. $\frac{1}{28}\text{NO}_3^- + \frac{5}{28}\text{CO}_2 + \frac{29}{28}\text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{28}\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \frac{11}{28}\text{H}_2\text{O}$	

Elektron alıcısı için reaksiyon (R_a)

Nitrit:		
3. $\frac{1}{3}\text{NO}_2^- + \frac{4}{3}\text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{6}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$	-93,23
Oksijen:		
4. $\frac{1}{4}\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-78,14
Nitrat:		
5. $\frac{1}{5}\text{NO}_3^- + \frac{6}{5}\text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{10}\text{N}_2 + \frac{3}{5}\text{H}_2\text{O}$	-71,67
Sülfit:		
6. $\frac{1}{6}\text{SO}_3^{2-} + \frac{5}{4}\text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{12}\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{12}\text{HS}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	13,60
Sülfat:		
7. $\frac{1}{8}\text{SO}_4^{2-} + \frac{9}{16}\text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{16}\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{16}\text{HS}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	21,27
Karbon dioksit (metan fermantasyonu):		
8. $\frac{1}{8}\text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{8}\text{CH}_4 + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$	24,11



Yarı Reaksiyonlar

Elektron kaynağı için reaksiyon (R_d)

Organik kaynaklar (hetetrofik reaksiyonlar)		
Evsel atıksular:		
9. $\frac{9}{50}\text{CO}_2 + \frac{1}{50}\text{NH}_4^+ + \frac{1}{50}\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{50}\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} + \frac{9}{25}\text{H}_2\text{O}$	31,80
Protein (aminoasit, protein, azotlu organikler):		
10. $\frac{8}{33}\text{CO}_2 + \frac{2}{33}\text{NH}_4^+ + \frac{31}{33}\text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{66}\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_4 + \frac{27}{66}\text{H}_2\text{O}$	32,22
Format:		
11. $\frac{1}{2}\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{2}\text{HCOO}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	48,07
Glikoz:		
12. $\frac{1}{4}\text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{24}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$	41,96
Karbon hidrat (selüloz, nişasta, şekerler):		
13. $\frac{1}{4}\text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{4}\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$	41,84
Metanol:		
14. $\frac{1}{6}\text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{6}\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{6}\text{H}_2\text{O}$	37,51
Piruvat:		
15. $\frac{1}{5}\text{CO}_2 + \frac{1}{10}\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{10}\text{CH}_3\text{COCOO}^- + \frac{2}{5}\text{H}_2\text{O}$	35,78
Etanol:		
16. $\frac{1}{6}\text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= \frac{1}{12}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$	31,79

- **Hücre Büyümesi:**

$$r_g' = \mu X \quad (1)$$

- r_g' = bakteriyel büyüme hızı, kütle/hacim-zaman (içsel solunumun dikkate alınmamış hali)
 - μ = spesifik büyüme hızı, zaman⁻¹
 - X = mikroorganizma konsantrasyonu (VSS olarak), kütle/birim hacim'dir.
- Bakteri hücresi ağırlıklı olarak organik maddeden oluşup küçük bir miktarı inorganik maddelerdir.
 - Yukarıda **X olarak verilen** mikroorganizma konsantrasyonu, bakterinin toplam kütlesini değil sadece organik yani uçucu askıda katı (VSS) olarak ifade edilen kısmı kapsamaktadır.
 - Gerçek mikroorganizma konsantrasyonu belirlenen VSS konsantrasyonuna inorganik kısmın da ilave edilmesiyle bulunabilir.

- Kesikli reaktörlerde aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$r_g' = \frac{dX}{dt} = \mu X \quad (2)$$

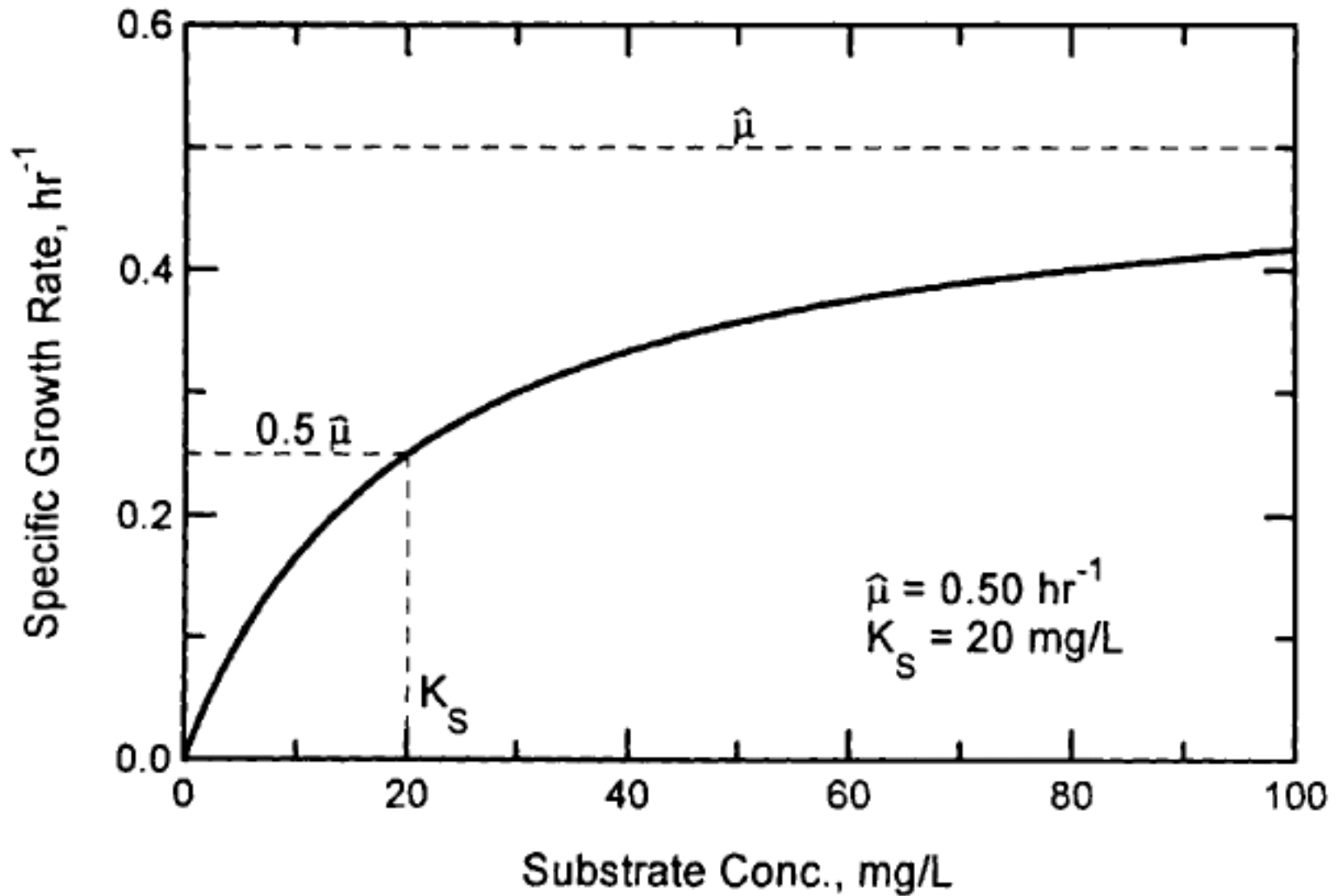
Substrat Sınırlı Büyüme

- Sürekli tip reaktörlerde sınırlı substrat ve nütrient durumları için Monod tarafından geliştirilen eşitlik aşağıdadır:

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \quad (3)$$

- μ_m = maksimum spesifik büyüme hızı, zaman⁻¹
- S = çözeltide büyümeyi sınırlandıran substrat konsantrasyonu, kütle/birim hacim
- K_s = maksimum büyüme hızının yarısındaki substrat konsantrasyonu, kütle/birim hacim'dir.

Substrat Sınırlı Büyüme



Hücre Büyümesi ve Substrat Kullanımı

- Hem kesikli hem de sürekli reaktörlerde substratın bir kısmı yeni hücreye çevrilirken bir kısmı da organik ve inorganik nihai ürünlere dönüşür.
- Bakteriyel büyüme hızı ile substratın kullanım hızı arasındaki eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$r_g' = -Y r_{su} \quad (5)$$

- r_g' = bakteriyel büyüme hızı, kütle/birim hacim-zaman (içsel solunum dikkate alınmamış hali)
- Y = maksimum ürün katsayısı, kütle/kütle (üretilen mikroorganizmanın kullanılan substrata oranı)
- r_{su} = substrat kullanım hızı, kütle/birim hacim-zaman'dır.

Hücre Büyümesi ve Substrat Kullanımı

- (4) ve (5) denklemleri birleştirilecek olursa ve

$$r_g' = \mu_m \frac{X.S}{K_s + S}$$

- yerine konularak aşağıdaki denklem elde edilir:

$$r_{su} = -\frac{\mu_m X S}{Y(K_s + S)} \quad (6)$$

- Bu eşitlikte

$$\mu_m/Y = k \quad (7)$$

- şeklinde ifade edilir.

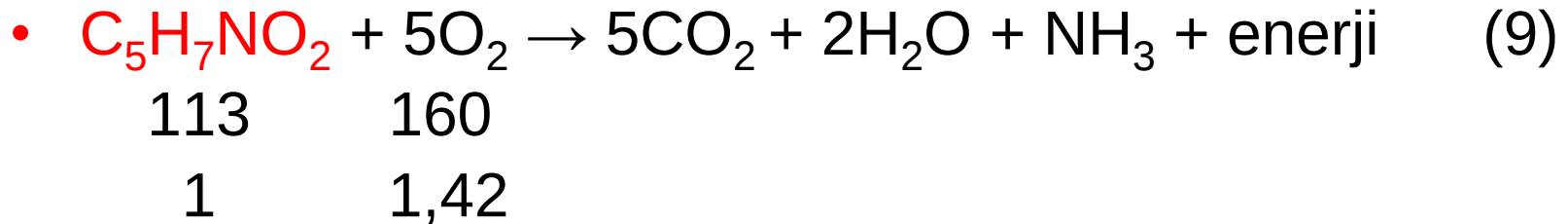
Hücre Büyümesi ve Substrat Kullanımı

- k katsayısı mikroorganizma kütlesi başına maksimum substrat kullanım hızını ifade eder.
- O halde μ_m/Y yerine k yazılırsa yeni denklem şu şekilde olur:

$$r_{su} = -\frac{kXS}{K_s + S} \quad (8)$$

- Bir sistem içerisinde mikroorganizmaların kullanması için yeteri kadar substrat kalmadığında kendi protoplazmalarını tüketirler. Buna içsel solunum denir.
- İçsel solunumu temsil eden denklem aşağıdadır.

(bakteri hücresi)



- Gerek bu faaliyeti, gerekse mikroorganizmaların ölmesi, ya da değişik türlerin birbirini yok etmesi gibi olayları da hücre büyümesinde dikkate almak gerekir. Tüm bu olayları temsil edecek şekilde endojen ayrışma adı verilen bir parametre tanımlanmıştır. İçsel ayrışma (endogenous decay) hızı mikroorganizma konsantrasyonuyla orantılıdır.

- Dolayısıyla içsel ayrışmanın denklemi şu şekilde olur:

$$r_d = -k_d X \quad (10)$$

- r_d = içsel ayrışma hızı, kütle/hacim-zaman
 - k_d = içsel ayrışma katsayısı, zaman⁻¹'dir.
- O halde içsel solunumda dikkate alındığında r_g şu şekilde ifade edilir.

$$r_g = r'_g + r_d \quad (11)$$

- (4) denklemi ve (11) denklemi birleştirilecek olursa ortaya şu denklem çıkar:

$$r_g = \frac{\mu_m X S}{K_s + S} - k_d X \quad (12)$$

$$= -Y r_{su} - k_d X \quad (13)$$

- (13) denkleminde (8) denklemi yerine konulursa;

$$r_g = Y \frac{k X S}{K_s + S} - k_d X \quad (14)$$

eşitliği elde edilir.

Toplam Uçucu Askıda Katı (VSS) & Aktif Biyokütle

- Mikroorganizma konsantrasyonu olan X ifadesinin sadece bakterinin organik kısmını temsil ettiği daha önce belirtilmişti.
- Bir reaktörde uçucu askıda katı madde (VSS) tayini yapıldığında bulunan değer X değerinden fazla olacaktır.
- Gerçek durumda reaktörde aktif biyokütle olarak tanımlanmayacak maddelerde mevcuttur.
- Bu maddeler hücre ölümü ile meydana gelen VSS konsantrasyonuna ve giriş atıksuyundaki biyolojik olarak parçalanamayan askıda katı madde (non-biodegradable volatile suspended solids, nbVSS) miktarına bağlıdır.
- **Dolayısıyla reaktör içerisindeki toplam uçucu askıda katı madde** mikroorganizma konsantrasyonunun (X), hücre yığını içerisindeki uçucu askıda katı maddelerin ve girişten gelen uçucu askıda katı maddelerin toplamından oluşur.

Toplam Uçucu Askıda Katı (VSS) & Aktif Biyokütle

- Hücre azalması esnasında hücresel yapılar bozunurlar ve dağılırlar.
- Bazı hücreler ise dağılmazlar ve sistemde biyolojik olarak parçalanmayan partiküler madde olarak kalırlar.
- Kalan bu partiküler maddeler, toplam hücre miktarının %10-15'i kadardır ve hücre yığını olarak ifade edilir.
- Hücre yığını VSS olarak ölçülür ve mikroorganizma konsantrasyonuna bağlıdır. Hücre yığını üretim hızı, direkt olarak içsel solunum hızı ile bağlantılıdır.

$$r_{Xd} = f_d(k_d)X \quad (15)$$

- r_{Xd} = hücre yığını üretim hızı, g VSS/m³-gün
- f_d = hücre yığını olarak kalan biyokütle oranı, 0,10-0,15 g VSS/g VSS

Toplam Uçucu Askıda Katı (VSS) & Aktif Biyokütle

- Genellikle evsel ve bazı endüstriyel atıksular için hücre yığınınından kaynaklanan **nbVSS konsantrasyonu** düşüktür.
- Ağırlıklı olarak nbVSS konsantrasyonu giriş atıksuyundaki nbVSS konsantrasyonundan kaynaklanır.
- Evsel atıksulardaki nbVSS konsantrasyonu **60-100 mg/L** mertebesinde iken, bu değer ön çöktürme sonrasında **10-40 mg/L** mertebelerine düşer.

Toplam Uçucu Askıda Katı (VSS) & Aktif Biyokütle

- O halde toplam VSS üretim hızı, (12) denklemi, (15) denklemi ve girişteki nbVSS konsantrasyonunun toplamı olarak ifade edilir.

$$r_{XT, VSS} = \frac{\mu_m X S}{K_s + S} - k_d X + f_d(k_d) X + Q X_{0,i} / V \quad (16)$$

- $r_{XT, VSS}$ = toplam VSS üretim hızı, gr/m³-gün
- Q = giriş atıksu debisi, m³/gün
- $X_{0,i}$ = giriş nbVSS konsantrasyonu, gr/m³
- V = reaktör hacmi, m³' dür.

Toplam Uçucu Askıda Katı (VSS) & Aktif Biyokütle

- toplam uçucu askıda katı maddeler içerisindeki aktif biyokütlenin toplam uçucu askıda katı madde üretimine oranı aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

$$F_{X,akt} = (-Yr_{su} - k_dX) / r_{XT,VSS} \quad (17)$$

- $F_{X,akt}$ = toplam uçucu askıda katı maddeler içerisindeki aktif biyokütle oranı, gr/gr'dır.

- Bilindiği üzere sıcaklık tüm biyokimyasal reaksiyonlara etki eden bir parametredir.
- Sıcaklık metabolik aktivitelere etki etmesinin yanı sıra atıksuya gaz transferinde ve biyolojik katıların çökeltme karakteristiklerinde de rol oynar.
- Sıcaklığın biyolojik aktiviteye etkisi aşağıdaki denklemle ifade edilebilir.

$$r_T = r_{20}\theta^{(T-20)} \quad (18)$$

- r_T = T°C'deki reaksiyon hızı,
- r_{20} = 20°C'deki reaksiyon hızı,
- θ = sıcaklık aktivite katsayısı (1,04),
- T = sıcaklık, °C'dir.