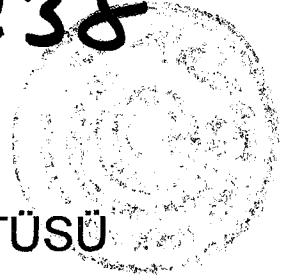


150238



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOLOJİK SÜLFİD OKSİDASYONU İLE
SÜLFİD GİDERİMİ

150238

Berna YAVUZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Güleda ENGİN

GEBZE

2004

Derna YAVUZ'un tez çalışması G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07.10.2004 tarih ve 2004/23 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.



JÜRİ

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Güleda ENGİN
(Tez Danışmanı)

ÜYE : Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE : Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06.10.2004 tarih ve 2004/23 sayılı kararı.

Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU
GYTE Mühendislik ve Fen Bil.
Enstitüsü Müdür Yardımcısı

ÖZET

Sülfidin (H_2S), kimyasal ve biyolojik sülfid oksidasyonu ile sülfata, elementel kükürde dönüştürülerek giderimi üzerine çevresel şartların etkileri laboratuvar ölçekli bir kesikli reaktörde çalışılmıştır. Çalışmada, aktif çamura iki farklı elektron alıcı kaynağı (oksijen ve nitrat) ve stok sodyum sülfid çözeltisi ilave edilerek sülfid giderimi gerçekleştirilmiştir. pH, sıcaklık ve aktif çamur konsantrasyonunun spesifik sülfid oksidasyon hızı üzerine etkileri incelenmiştir. pH arttıkça spesifik sülfid oksidasyon hızının azaldığı ve sıcaklık arttıkça spesifik sülfid oksidasyon hızının arttığı bulunmuştur. Aktif çamur olmaksızın saf su ve oksijen ile yapılan sülfid oksidasyonunda, %33, mikroorganizma içermeyen atıksu ve oksijen ile yapılan sülfid oksidasyonunda %57 sülfid giderimi elde edilmiştir. Mikroorganizma içermeyen saf su, atıksu ve nitrat ile yapılan sülfid oksidasyonunda ise yaklaşık olarak %5-10 sülfid oksitlenmiştir. Aktif çamur ve oksijenle yapılan sülfid oksidasyonunda %79 sülfid giderimi sağlarken, aktif çamur ve nitrat yapılan biyolojik sülfid oksidasyonunda neredeyse %100 sülfid giderimi sağlanmıştır. Bu da aktif çamurun katalitik etkisini göstermektedir. Nitrat ile yapılan biyolojik sülfid oksidasyonunda aktif çamur konsantrasyonunun artırılmasının, spesifik oksidasyon hızını %87-88 attırdığı ve ilk 6 dk'da ortamdaki sülfidin tamamen tükendiği bulunmuştur. Elektron alıcı olarak oksijen kullanıldığında ise spesifik oksidasyon hızının %91-92 arttığı ve aktif çamur konsantrasyonu arttırılsa bile ortamda bir miktar sülfidin kaldığı bulunmuştur. Termodinamik yaklaşım ile nitrat ve oksijen için farklı son ürünler kabul edilerek sülfid oksidasyon stokiyometrisi hesaplanmıştır. Bu stokiyometrik hesaplama kullanılarak proses ekonomisi önerilmiştir.

SUMMARY

The effect of environmental conditions on sulfide removal was studied in a laboratory scale batch reactor. Sulfide removal was carried out by adding two different electron acceptor (oxygen and nitrate) and stock sulfide solution into activated sludge. The effect of pH, temperature, concentration of activated sludge on specific sulfide oxidation rate were studied. With increasing pH, it was found that specific sulfide oxidation rate decreased and with increasing temperature, increased. %33 sulfide removal was obtained in the sulfide oxidation using oxygen with distilled water and without activated sludge whereas %57 sulfide removal was obtained with wastewater containing no microorganisms. However, there was approximately %5-10 sulfide oxidized with nitrate as electron acceptor, in distilled water and wastewater containing no microorganisms respectively. It was found that %79 sulfide removal was achieved with activated sludge and oxygen whereas almost %100 sulfid removal was obtained with activated sludge and nitrate. This showed the catalytic effect of activated sludge. The specific sulfide oxidation rate increased %87-88 with increasing activated sludge concentration with nitrate as electron acceptor and sulfide was completely removed in six minutes. When oxygen was used as electron acceptor, specific removal rate increased %91-92 however the residual amount of sulfide remained in the medium even activated sludge concentration was increased. The stoichiometry of sulfide oxidation both with nitrate and oxygen was calculated assuming different end products, based on thermodynamic approach. Using this stoichiometric calculation, optimum working condition were suggested to improve economics of the process.

TEŞEKKÜR

Tezimde her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Tez Danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Güleda ENGİN'e yürekten teşekkür ederim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'ndeki eğitimim süresince bana tüm kolaylıkları sağlayan GYTE-Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU'ya, tez çalışmam süresince bilgi ve görüşlerini aldığım Sayın Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e ve diğer bölüm hocalarıma yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel çalışmalarında daima desteğini ve yardımlarını gördüğüm Pakmaya Arıtma Şefi Sayın Celal AKŞİT'e ve arıtmada çalışan tüm dostlara gönülden teşekkür ederim.

Bana Pakmaya A.Ş.'de çalışma fırsatı veren, tezimin tüm aşamalarında bilgi, görüş, yorum ve desteğini hiç esirgemeyen, kendisinden çok şey öğrendiğim, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum Pakmaya A.Ş. Üretim Müdürü Sayın Doç. Dr. Mustafa TÜRKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemde bana destek olan sevgili aileme yürekten teşekkürlerimi sunarım.

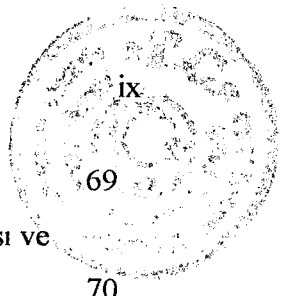
Berna YAVUZ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

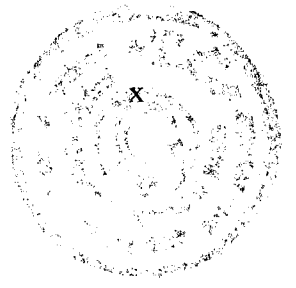


ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	1
2. DOĞADAKİ KÜKÜRT ÇEVİRİMİ	2
2.1. Doğadaki Kükürt Bileşikleri	3
2.1.1. Sülfatlar	3
2.1.2. Sülfidler	4
2.1.3. Sülfidler	4
2.2. Hidrojen Sülfürün Özellikleri	5
2.3. Yüksek Sülfat İçerikli Atıksuların Anaerobik Arıtımı	7
3. ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDA H ₂ S GİDERİM YÖNTEMLERİ	8
3.1. Giriş	8
3.2. H ₂ S Giderim Yöntemleri	9
3.2.1. Fizikokimyasal Yöntemler	9
3.2.1.1. Sülfid Oksidasyonu	9
3.2.1.1.1. Oksijen ile Sülfid Oksidasyonu	9
3.2.1.1.2. Klor ile Sülfid Oksidasyonu	15
3.2.1.1.3. Ozon ile Sülfid Oksidasyonu	15
3.2.1.1.4. Potasyum Permanganat ile Sülfid Oksidasyonu	16
3.2.1.1.5. Hidrojen Peroksit ile Sülfid Oksidasyonu	16
3.2.1.1.6. Hipoklorit ile Sülfid Oksidasyonu	16
3.2.1.2. Alkanolamin Prosesi	17
3.2.1.3. Aktif Karbon Adsorbsiyonu	19

3.2.1.4. Demir Talaşı Filtresi Prosesi	19
3.2.1.5. Fe_2O_3 Prosesi	20
3.2.1.6. Demir Şelat Prosesi	21
3.2.2. Biyoteknolojik Yöntemler	23
3.2.2.1. Fototrofik Kükürt Bakterisi ile Sülfid Giderimi	23
3.2.2.2. Renksiz Kükürt Bakterisi ile Sülfid Giderimi	25
3.2.2.2.1. <i>Thiobacilli</i> ile Sülfid Giderimi	26
3.2.2.2.1.1. <i>Thiobacillus denitrificans</i> ile Sülfid Giderimi	37
3.2.2.2.1.2. <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> ile Demir Oksidasyonu	40
3.3. Hidrojen Sülfür Giderim Yöntemlerinin Değerlendirilmesi	41
4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE YÖNTEMLER	43
4.1. Deney Düzenegi	43
4.2. Analiz Yöntemleri	44
4.2.1. Toplam Sülfid ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{-2}$) Tayini	44
4.2.2. Sülfat Tayini	45
4.2.3. Nitrat Tayini	46
4.2.4. Toplam Katı Madde Tayini (TKM)	47
4.2.5. Askıda Uçucu Katı Madde Tayini (VSS)	47
4.2.6. Toplam Azot Tayini (Kjeldahl Azot)	47
5. BİYOLOJİK SÜLFİD OKSİDASYONU ÜZERİNE ÇEVRESEL KOŞULLARIN ETKİSİ	49
5.1. Giriş	49
5.2. Sürenin Etkisi	49
5.3. pH'ın H_2S Kaybına Etkisi	53
5.4. pH'ın Sülfid Giderimi Üzerine Etkisi	54
5.5. Aktif Çamurun Sülfid Oksidasyonu Üzerine Etkisi	57
5.6. pH'ın ve Sıcaklığın Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızı Üzerine Etkisi	59
5.7. Aktif Çamur Konsantrasyonunun Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızı Üzerine Etkisi	61
6. BİYOLOJİK SÜLFİD OKSİDASYON STOKİYOMETRİSİ	68
6.1. Biyokütle Veriminin Hesaplanması	68



6.2. Reaksiyon Stokiyometrisinin Yazılması	
6.3. Sülfid Oksidasyon Sistemlerinde Biyokütle Veriminin Hesaplanması ve Toplam Reaksiyon Stokiyometrisinin Yazılması	70
6.3.1. Elektron Alıcı Olarak Oksijenin Kullanıldığı Sistemlerde Biyokütle Verimi ve Reaksiyon Stokiyometrisi	70
6.3.1.1. Sistemde Ana Ürün Olarak Sülfatın Oluştugu Reaksiyon Stokiyometrisi	71
6.3.1.2. Sistemde Ana ürün Olarak Kükürdün Oluştugu Reaksiyon Stokiyometrisi	72
6.3.2. Elektron Alıcı Olarak Nitratın Kullanıldığı Sistemlerde Biyokütle Verimi ve Reaksiyon Stokiyometrisi	74
6.3.2.1. Sistemde Ana Ürün Olarak Sülfatın Oluştugu Reaksiyon Stokiyometrisi	74
6.3.2.2. Sistemde Ana Ürün Olarak Kükürdün Oluştugu Reaksiyon Stokiyometrisi	75
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	80
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	86
EKLER	
EK-1: Sülfat Tayininde Kalibrasyon Eğrisi Formülü için Elde Edilen Deneysel Sonuçlar	
EK-2: Elektron Alıcı Olarak Oksijenin Kullanıldığı Deneylerde Değişik pH ve Sıcaklıklarda Elde Edilen Deneysel Sonuçlar ve Grafikler;	
EK-3: Elektron Alıcı Olarak Nitratın Kullanıldığı Deneylerde Değişik pH ve Sıcaklıklarda Elde Edilen Deneysel Sonuçlar ve Grafikler;	
EK-4: Aktif Çamurun Denitrifikasyonunda Elde Edilen Deneysel Sonuçlar	
EK-5: Saf Su ile Yapılan Deneysel Sonuçlar	
EK-6: Atıksu ile Yapılan Deneysel Sonuçlar	
EK-7: Farklı pH ve Sıcaklıklarda Hesaplanan Spesifik Sülfid Oksidasyon Hız Değerleri	
EK-8: Farklı Aktif Çamur Konsantrasyonlarında Elde edilen Deneysel Sonuçlar	
EK-9: Farklı Aktif Çamur Konsantrasyonlarında Yapılan Deneylerde Hesaplanan Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızları	



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

VSS	Uçucu Askıda Katı Madde
TKM	Toplam Katı Madde
h	Saat
dk	Dakika
Ç.O	Çözünmüş Oksijen Konsantrasyonu
T	Sıcaklık
$q_{s^{-2}}$	Spesifik Oksidasyon Hızı
$Y_{X/D}$	Biyokütle Verimi





ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Doğadaki Kükürt Çevrimi	2
3.1.	H ₂ S Giderim Yöntemleri	8
3.2.	Sulu Ortamda Kükürt Bileşiklerinin Oksidasyonu	9
3.3.	Polisülfidlerin Oksijenle Reaksiyonu Sonucunda Oluşan Ürünler	11
3.4.	Hipoklorit Oksidasyonu ile H ₂ S' in Arıtıldığı Bir Sistem	16
3.5.	Alkonolamin ve Claus Proseslerinin Basitleştirilmiş Akış Diyagramı	17
3.6.	Demiroksit Yöntemi ile H ₂ S'in Uzaklaştırılması	21
3.7.	Demir Redoks Sistemi	21
3.8.	Fe-Şelat Prosesinin H ₂ S Giderimine Uygulandığı Sistem	22
3.9.	Fototrofik Kükürt Bakterisi <i>Chlorobium limicola forma thiosulfatophilum</i> ile Sülfid Giderimi	24
3.10.	Sülfatın Kükürte Dönüşümü için İki Kademeli Bir Tesis	25
3.11.	Sülfidin <i>Thiobacilli</i> ile Biyolojik Oksidasyonu	26
3.12.	Bir Aktif Çamur Sisteminde H ₂ S'in Arıtımı	28
3.13.	Aktif Çamur Sistemi Kullanılarak H ₂ S'in Sülfata Oksidasyonu	30
3.14.	Denitrifikasyon ile Sülfid Oksidasyonunun Birleştirildiği bir Sistem	35
3.15.	Pilot Ölçekli bir ANANOX Prosesi	38
3.16.	<i>Thiobacillus ferroxidans</i> ile H ₂ S'in Uzaklaştırıldığı Bir Sistem	40
4.1	DeneySEL Düzenek	43
4.2	Sülfat Tayini için Hazırlanan Kalibrasyon Eğrisi	45
4.3	Sülfat Tayini için Kalibrasyon Grafiği	46
5.1	Sülfid Giderimi Üzerine Sürenin Etkisi	50
5.2	Sülfid Giderimine Karşılık Sülfat Oluşumu ve Oksijen Tüketimi	50
5.3	Sülfid Giderimine Karşılık Sülfat Oluşumu ve Nitrat Tüketimi	51
5.4	Aktif Çamurun Denitrifikasyon Kapasitesi	52
5.5	Değişik pH Değerlerinde Oluşan Sülfid Formları	53
5.6	pH'ın Sülfid Giderimi Üzerine Etkisi (e ⁻ alıcı oksijen ve sıcaklık 35 °C)	54
5.7	Sülfid Giderimine Karşılık Sülfat Oluşumunun Zamana göre Değişimi (e ⁻ alıcı oksijen ve sıcaklık 35 °C)	55
5.8	pH'ın Sülfid Giderimi Üzerine Etkisi (e ⁻ alıcı nitrat ve sıcaklık 35 °C)	56



5.8	Sülfid Giderimine Karşılık Sülfat Oluşumunun Zamana göre Değişimi (e ⁻ alıcı nitrat ve sıcaklık 35 °C)	56
5.10	Oksijenle Yapılan Sülfid Oksidasyonunda Aktif Çamurun Katalitik Etkisi	58
5.11	Nitrat ile Yapılan Sülfid Oksidasyonunda Aktif Çamurun Katalitik Etkisi	59
5.12	pH ve Sıcaklığın Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızına Etkisi (e ⁻ alıcı oksijen)	60
5.13	pH ve Sıcaklığın Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızına Etkisi (e ⁻ alıcı nitrat)	60
5.14	Aktif Çamur Konsantrasyonunun Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızı (g S ⁻² /g N.h) Üzerine Etkisi (e ⁻ alıcı, oksijen)	62
5.15	Aktif Çamur Konsantrasyonunun Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızı (g S ⁻² /g VSS.h) Üzerine Etkisi (e ⁻ alıcı, oksijen)	62
5.16	Farklı Aktif Çamur Konsantrasyonlarındaki Sülfid Giderimi (e ⁻ alıcı oksijen)	63
5.17	Aktif Çamur Konsantrasyonunun Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızı (g S ⁻² /g N.h) Üzerine Etkisi (e ⁻ alıcı, nitrat)	64
5.18	Aktif Çamur Konsantrasyonunun Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızı (g S ⁻² /g VSS.h) Üzerine Etkisi (e ⁻ alıcı, nitrat)	64
5.19	Farklı Aktif Çamur Konsantrasyonlarındaki Sülfid Giderimi (e ⁻ alıcı nitrat)	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Hidrojen Sülfürün İnsan Üzerine Etkileri	6
3.1	Sülfid Oksidasyonunda Gözlenen Ürünler	12
3.2	Aktif Çamurla H_2S Arıtımının Avantaj ve Dezavantajları	30
3.3	Sülfid Oksidasyon Adımları ve Hesaplanan Hız Sabitleri	31
3.4	Spesifik Oksidasyon Hızı Çalışmalarındaki Proses Şartları	32
3.5	Farklı Çalışmalardaki Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızları ile Bu Çalışmadaki Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızlarının Karşılaştırılması	67
6.1	Sülfid Oksidasyonu için Gerekli Reksiyonlar ve pH 7’de Gibbs Standart Serbest Enerjileri	70
6.2	Her İki Elektron Alıcı Kaynağı Kullanılarak Gerçekleştirilen Sistemlerde 1mol Sülfid Giderimi için Nitrat-Oksijen Tüketim ve Biyokütle Oluşum Miktarları	77
6.3	Elektron Alıcı Olarak Nitratın Kullanıldığı Deneylerde 1 mol Sülfid Giderimi için Nitrat Tüketimi	78

1. GİRİŞ

1.1. Amaç ve Kapsam

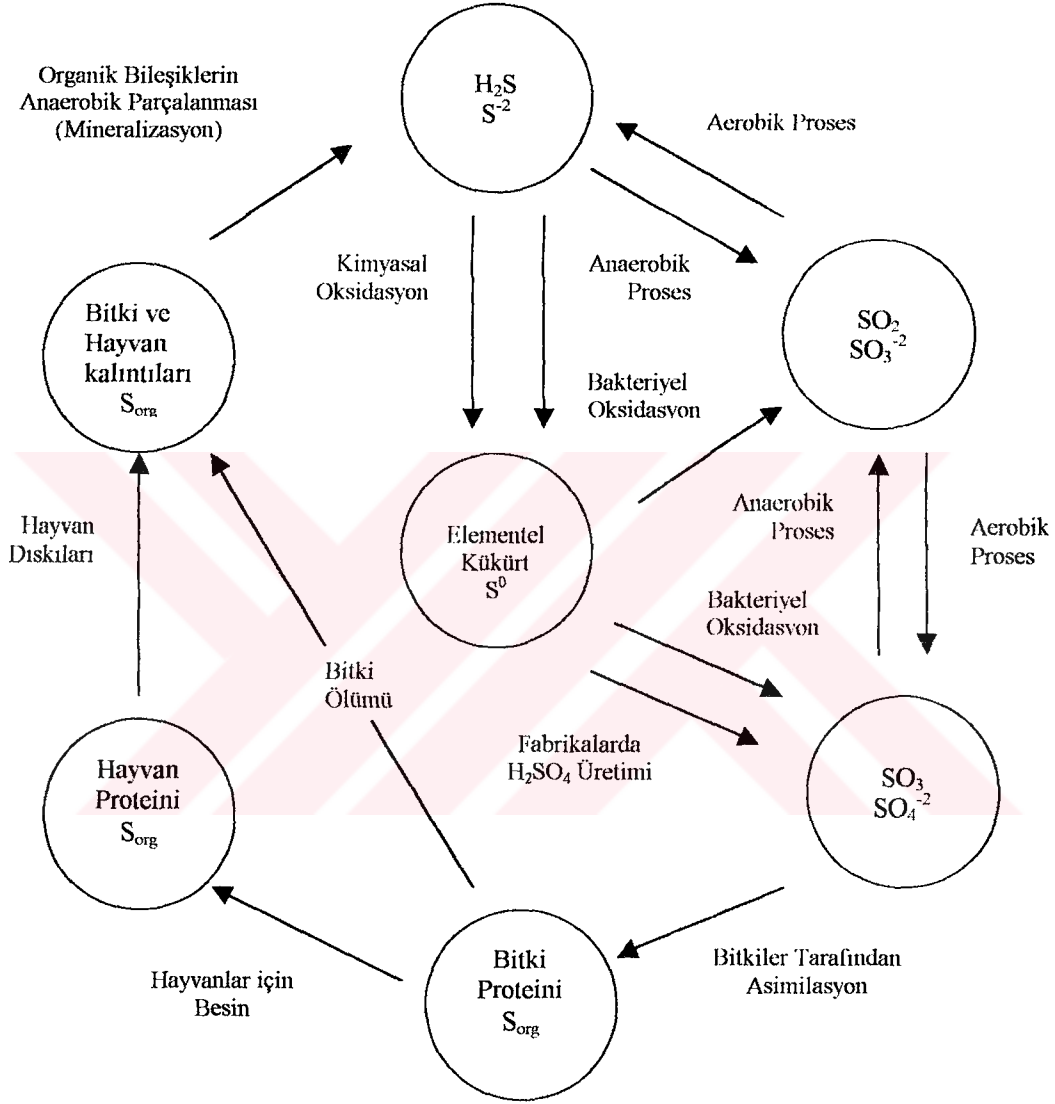
Doğada sürekli bir çevrim içinde olan kükürt, canlı yaşamında olduğu kadar endüstriyel açıdan da önemli bir elementtir. Doğal jeokimyasal ve biyolojik prosesler, deri, yağ, nişasta, kok üretimi, asit maden drenaj, petrokimya, demir-çelik, naylon endüstrileri ve yüksek sülfat içerikli atıksuların anaerobik arıtımı sonucu indirgenmiş kükürt bileşikleri çevreye verilmektedir. Sülfidin kötü koku, korozyon zehirlilik gibi özelliklerinden dolayı atıksudan veya gazdan giderimi için bir çok fizikokimyasal ve biyoteknolojik yöntemler uygulanmaktadır. Biyoteknolojik yöntemlerden biri olan sülfid oksidasyonu ile indirgenmiş kükürt bileşiklerinin, daha az zararlı forma (sülfat ve tiosülfat) veya elementel kükürde dönüştürülerek geri kazanımı sağlanır.

Bu çalışmanın amacı, iki farklı elektron alıcı kaynağı ve aktif çamur kullanılarak biyolojik sülfid oksidasyonu ile sülfid gideriminin sağlanması ve çevresel koşulların sülfid giderimi üzerine etkilerini araştırmaktır.

Çalışmanın ikinci bölümünde, doğadaki kükürt çevrimi, H_2S 'in özellikleri, kükürt bileşik çeşitleri ve yüksek sülfat içerikli atıksuların anaerobik arıtımı anlatılmaktadır. Üçüncü bölümde, H_2S giderim yöntemleri anlatılmış ve bu yöntemlerin bir değerlendirmesi yapılmıştır. Dördüncü bölümde, deneysel yöntemler anlatılmıştır. Beşinci bölümde, biyolojik sülfid oksidasyonu üzerine çevresel koşulların etkisi araştırılmıştır. Altıncı bölümde ise biyolojik sülfid oksidasyonu için biyokütle verimi ve reaksiyon stokiyometrisi hesaplanmıştır.

2. DOĞADAKİ KÜKÜRT ÇEVİRİMİ

Dünyadaki endüstriyel devrim başladığından beri yeryüzündeki kükürt çevrimi büyük oranda artmıştır. Şekil 2.1’de doğadaki kükürt çevrimi gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Doğadaki Kükürt Çevrimi (Sawyer et al., 1994)

Şekil 2.1’de gösterilen kükürt çevrimi şu kademelerden oluşur:

- Organik bileşiklerde, özellikle proteinlerde bulunan kükürt anaerobik şartlarda parçalanarak H_2S halinde doğaya verilir. Oluşan hidrojen sülfür ve diğer kükürt bileşikleri aerobik kükürt bakterileri (*Thiobacillus sp.*, *Sulfolobus sp.*) tarafından veya kimyasal oksidasyon ile elementel kükürde dönüşür.

- Elementel kükürt, oksijenle birleşip ve SO_2 'e dönüşür.
- Elementel kükürt, bakteriyel oksidasyon veya fabrikalarda üretilen sülfirik asidin kimyasal oksidasyonu ile sülfatlara dönüşür.
- Sülfat, organizmalar tarafından asimile edilerek organik kükürt şeklinde hücre yapısına girer.
- Organik kükürt besin yoluyla hayvanlara geçer. Hayvan, bitki ölümü ile organik kükürt organik maddelerin yapısına girer.

Atmosferdeki kükürt bileşiklerinin en önemli kaynağı fosil yakıtlardır. Kükürdün doğal atmosferik kaynakları ise volkanlar ve deniz planktonlarının etrafa saldıgı molekül ağırlıkları düşük uçucu kükürt bileşikleridir (Sawyer et al., 1994).

2.1. Doğadaki Kükürt Bileşiklerinin Çeşitleri

Evsel ve endüstriyel atıksularda çok sayıda kükürt bileşikleri bulunmaktadır. En az 30 tane moleküler inorganik ve iyonik kükürt bileşik çeşitleri bulunmaktadır. Ama sadece altı tanesi termodinamik olarak oda sıcaklığında kararlıdır. Bunlar; Bisülfat (HSO_4^-), kükürt (S^0), hidrojen sülfür (H_2S), bisülfid (HS^-), sülfat (SO_4^{2-}) ve sülfid (S^{2-})' dir. Tiosülfatlar, polisülfatlar ve politionatlar doğada bulunurlar. Bu bileşikler kararsızdırlar ve genellikle önemli konsantrasyonlarda bulunmazlar (Faust and Aly, 1983). Doğada en çok bulunan kükürt bileşikleri aşağıda verilmektedir.

2.1.1. Sülfatlar (SO_4^{2-})

Sülfatlar, mineral gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), anhidrit ($CaSO_4$), epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) ve mirabilit ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) olarak yerkabuğunda oluşmaktadır. Sülfat iyonlarının yüzeysel sulardaki konsantrasyonları 10-80 mg/L'dir. Sülfatlar yüzeysel sulara kayalardan, topraklardan, diğer kükürt bileşiklerinin biyokimyasal oksidasyonundan, atmosferik çökme, kanalizasyonlardan ve endüstriyel deşarjlardan verilmektedir. Asit maden drenajı gibi bazı özel atıksularda çok yüksek konsantrasyonda (5000 mg/L üstü) sülfat bulunmaktadır. Evsel bir atıksudaki tipik sülfat konsantrasyonu 60-250 mg/L'dir. Gübre fabrikası atıksuyundaki sülfat

konsantrasyonu 200-6000 mg/L ve yiyecek üreten fabrikalarda ise 500-1500 mg/L'dir (Sawyer et al., 1994).

Sülfatlar, çözülmüş oksijen ve nitrat varlığında hidrojen alıcı olarak görev yaparlar ve hidrojen sülfüre indirgenirler. Sülfatın indirgenmesini etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar; anaerobik şartlar, sülfat indirgeyen bakterilerin varlığı, çok düşük redox potansiyeli, sıcaklık ve pH'dır (Sawyer et al., 1994).

2.1.2. Sülfidler (SO_3^{2-})

Sülfidler atıksulardan ve arıtılmış suyun deklorinizasyonu için SO_2 kullanımından meydana gelmektedir. Aynı zamanda sülfidler, korozyonu önleme amacıyla çözülmüş oksijeni azaltmak için sodyum sülfidin ilave edildiği kaynatma kazanlarında bulunur. Yüksek konsantrasyondaki sülfid pH'ı düşürür ve korozyona neden olur. Yüzeysel sulara deşarj edilir edilmez sülfidler hızlı bir şekilde sülfata yükseltgenirler. Eğer atıksudaki sülfid konsantrasyonu yüksekse sudaki çözülmüş oksijen hızlı bir şekilde kullanılır. Böylece sudaki oksijen konsantrasyonu azalır, buda sudaki canlı hayatı olumsuz yönde etkiler (Sawyer et al., 1994).

2.1.3. Sülfidler (S^{2-})

Yüzeysel sulardaki sülfid iyonları oldukça düşük konsantrasyondadır. Sülfid iyonları, anaerobik şartlarda yüksek konsantrasyonlardaki organik maddede bulunan sülfat iyonlarının biyokimyasal olarak parçalanması ile oluşurlar (Sawyer et al., 1994).

Sülfidler deri, kağıt, yağ rafineri, kömür gaz üretim, anaerobik arıtım, petrokimya endüstrileri gibi çeşitli endüstrilerden ortaya çıkmaktadır.

2.2. Hidrojen Sülfürün Özellikleri

Gaz halindeki hidrojen sülfür (H_2S), kötü kokuya, zehirliliğe ve korozyona neden olmaktadır. H_2S renksiz, kolay tutuşabilen ve aynı sıcaklık ve basınçta havadan ağır bir gazdır (Sulfide Task Group of the American Society of Civil Engineers, 1989).

Hidrojen sülfürün özellikleri;

- **Çözünürlük**

Hidrojen sülfür (H_2S), zayıf bir asittir ve iki adımda iyonlarına ayrılır (Sulfide Task Group of the American Society of Civil Engineers, 1989):



Reaksiyonların 25 °C'deki denge sabitleri aşağıdaki gibidir (Sulfide Task Group of the American Society of Civil Engineers, 1989);

$$K_{H_2S} = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} = 1 \times 10^{-7} \quad (2.3)$$

$$K_{HS^-} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} = 1 \times 10^{-13} \quad (2.4)$$

Hidrojen sülfür nispeten çözünmeyen bir gazdır. Çözünürlüğü Henry Yasası ile ifade edilir;

$$x_g = K_H P_g \quad (2.5)$$

Denklem (2.5)'de x_g , sıvı fazda dengedeki gazın mol kesri; K_{II} , Henry Yasası sabiti ve P_g , gazın kısmi basıncını ifade etmektedir (O' Neill, 1993).

Hidrojen sülfürün gazdaki fraksiyonu denklem (2.6) ile ifade edilmektedir;

$$\%H_2S = \frac{100}{1 + K_{H_2S} / [H^+]} \quad (2.6)$$

• Zehirlilik

Hidrojen sülfür çok zehirli bir gazdır. Birkaç saniye içersinde koma, bayılma ve ölüme neden olabilir. H_2S 'in insanlar üzerine etkileri çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Hidrojen Sülfürün İnsan Üzerine Etkileri (Türker, 2000).

H_2S (ppm)	Temas Süresi	Fizyolojik Etkileri
100	Saatler	Burun ve gözlerde tahriş
200	60 dakika	Baş ağrısı, şuur kaybı
500	30 dakika	Kusma, uykusuzluk,
1000	-	Şuur kaybı, ölüm

• Koku

Hidrojen sülfür, gizlice zarar veren bir gazdır çünkü bu gaza maruz kalındıktan hemen sonra koku hissi kaybolur. Bu olay çok yüksek konsantrasyonlarda aniden meydana gelir (Sulfide Task Group of the American Society of Civil Engineers, 1989).

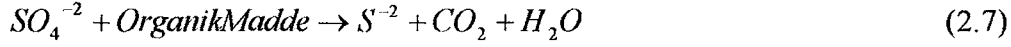
• Korozyon

Hidrojen sülfür, demir, çelik ve bakır gibi mekanik aksamaların korozyonuna neden olur. Özellikle arıtma tesisi ekipmanlarında ve kanalizasyon borularında korozyona neden olur. Bu nedenle bu gazla temas eden ekipmanlar ona göre seçilmelidir (Sulfide Task Group of the American Society of Civil Engineers, 1989).



2.3. Yüksek Sülfat İçerikli Atıksuların Anaerobik Arıtımı

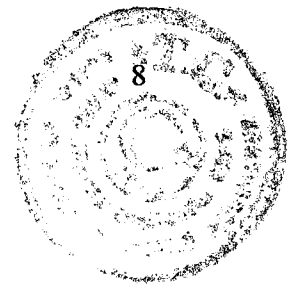
Yüksek konsantrasyonda sülfat içeren atıksuların anaerobik arıtımında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Sawyer et al., 1994).



Anaerobik arıtım sonucu sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) tarafından sülfatın sülfide indirgenmesi ile yüksek konsantrasyonda sülfid iyonları oluşmaktadır. Sülfid konsantrasyonunun yüksek olması reaktörde istenmeyen (koku, korozyon gibi) şartların oluşmasına neden olmaktadır. Yani yüksek sülfid konsantrasyonu daha fazla H_2S oluşumuna neden olacaktır ki bu da anaerobik arıtım sonucu oluşan biyogazdaki metan gazı içeriğini azaltmaktadır (Percheron et al., 1996).

Sülfat indirgeyen bakteriler karbon kaynağı olarak organik bileşikleri, enerji kaynağı olarak ise laktat, asetat ve etanol kullanırlar. Sülfatın indirgenmesi, organik maddenin metana dönüşümü için kullanılacak hazır organik maddenin miktarını azaltmaktadır. Burada metan üreten bakteriler (MRB) ile sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) arasında bir yarış vardır. İyonlarına ayrışmamış hidrojen sülfid (H_2S) çeşitli anaerobik bakteriler üzerine toksik etkiye sahiptir. H_2S membranlara nüfuz eder ve stoplazmadaki doğal proteinleri parçalar. Ayrıca sülfid, metan üreten bakteriler için gerekli olan nikel, çinko, demir ve kobalt gibi metalleri çöktürmektedir (Montgomery et al., 1989).

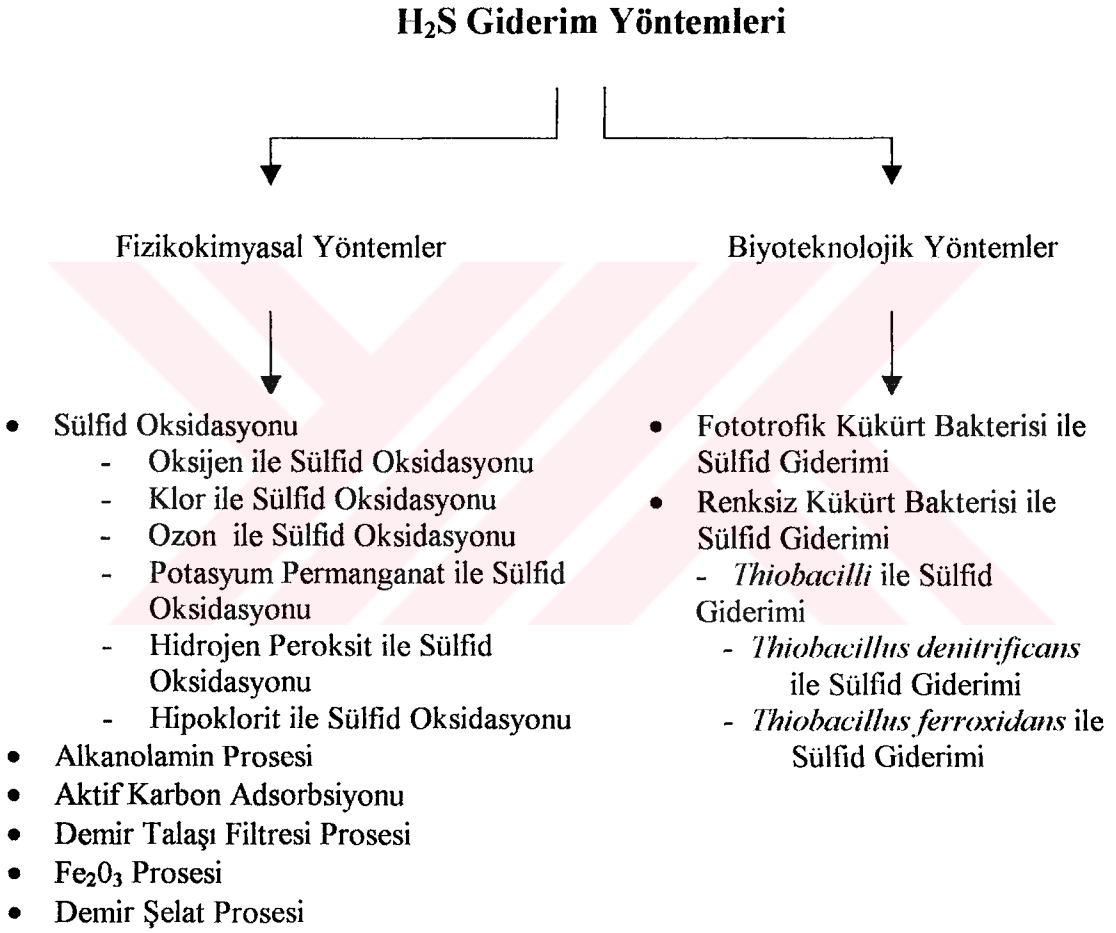
Zehirlilik, korrozif özellik, kötü koku ve oksijen ihtiyacı nedeniyle atıksudaki sülfidin giderilmesi gerekmektedir. Sülfid giderim yöntemleri fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.



3. H₂S GİDERİM YÖNTEMLERİ

3.1. Giriş

Hidrojen sülfürü uzaklaştırmak için kullanılan yöntemler fizikokimyasal ve biyoteknolojik olmak üzere iki grupta toplanmaktadır. Bu yöntemler şekil 3.1’de gösterilmektedir. Çalışmada her bir prosesin temel prensipleri, endüstrilerdeki uygulama alanları, olumlu ve olumsuz yanları değerlendirilmiştir.



Şekil 3.1. H₂S Giderim Yöntemleri



3.2. H₂S Giderim Yöntemleri

3.2.1. Fizikokimyasal Yöntemler

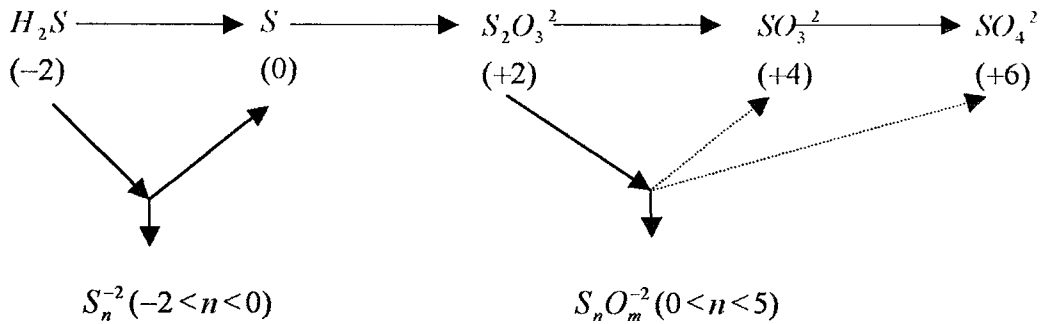
3.2.1.1. Sülfid Oksidasyonu

Kimyasal sülfid oksidasyonunda çeşitli oksidantlar kullanılarak sülfid oksidasyonu gerçekleştirilebilir. Bu oksidantlar; oksijen, klor, ozon, potasyum permanganat, hidrojen peroksit ve hipoklorittir. Oksidasyon sonucunda oluşan ürünler ve oksidant madde gereksinimi solüsyonun pH'ı ve redoks potansiyeline bağlıdır (Cadena and Peters, 1988).

3.2.1.1.1. Oksijen ile Sülfid Oksidasyonu (Havalandırma)

Oksijen ile sülfid oksidasyon prosesinin prensibi, sülfidin oksijen ile kimyasal olarak elementel kükürde veya sülfata dönüştürülmesidir (Janssen et al., 1991).

Kükürt bileşikleri su ortamında çözündüğünde Şekil 3.2'de gösterildiği gibi yükseltgenirler. Bu bileşiklerden sadece değeri -2, 0 ve +6 olanlar karardır.



Şekil 3.2. Sulu Ortamda Kükürt Bileşiklerinin Oksidasyonu (Kuhn et al., 1983).

Sülfid oksidasyon sistemlerinde, sülfidler çeşitli faktörlere bağlı olarak oksitlenirler. Burada sudaki asit-baz dengesi oldukça önemli bir faktördür. H₂S suda çözündüğünde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir (Kuhn et al., 1983);



Reaksiyon (3.1), (3.2) ve (3.3)'den anlaşıldığı gibi su ortamında, pH'a bağlı olarak üç farklı sülfid formu oluşmaktadır.

Oksijen ile gerçekleşen sülfid oksidasyonu prosesinde reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Lefers et al., 1977);

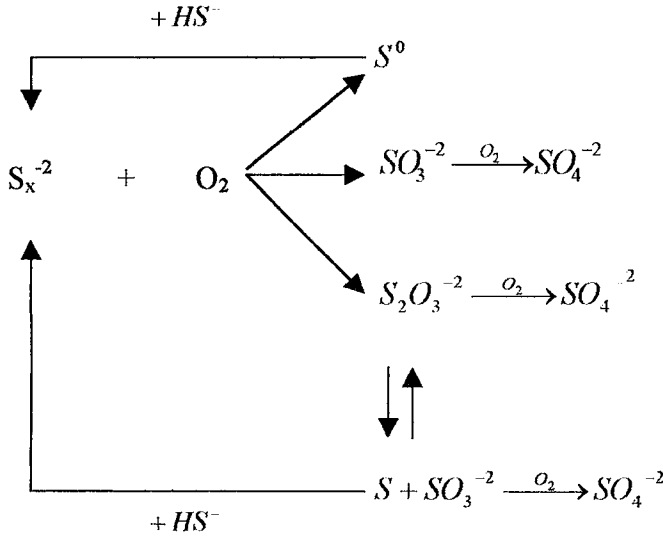


(3.4) ve (3.5)'de gösterilen reaksiyonların mekanizması ve burada oluşan ürünlerin tabiatı, çözeltinin pH'ına bağlıdır. Farklı pH değerlerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Lefers et al., 1977);

- Nötral, zayıf alkali ve zayıf asit çözeltilerinde oksidasyon reaksiyonları (Chen and Morris, 1977);



Reaksiyon (3.7)'de oluşan S_x^{-2} polisülfiddir ve $x=2-5$ 'tir. Oluşan polisülfidler reaktiftir ve birkaç ürün oluşturmak için oksijenle reaksiyona girerler. Bu reaksiyonlar Şekil 3.3'de gösterilmektedir.

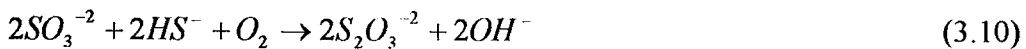


Şekil 3.3. Polisülfidlerin Oksijenle Reaksiyonu Sonucunda Oluşan Ürünler (Chen and Morris, 1977)

Şekil (3.3)'deki reaksiyonlarda katalizör olarak görev yapan polisülfidlerin konsantrasyonlarının arttırılması ile reaksiyon hızı da artmaktadır. Polisülfidlerin oluşumu pH'ın bir fonksiyonudur (Chen and Morris, 1977).

- Yüksek alkali (pH>9) çözeltilerde oksidasyon reaksiyonları (Chen and Morris, 1977);

Yüksek pH'da kükürt ve polisülfidlerin oluşumu imkansızdır ve oksidasyon mekanizması farklı olabilir. Bu pH değerlerinde tiosülfat çok kararlıdır ve sülfata oksidasyon çok düşüktür. pH>11 olan çözeltilerde oksidasyon reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Reaksiyon (3.8), (3.9) ve (3.10)'da görüldüğü gibi yüksek pH değerlerinde kükürt oluşumu olanaksızdır. Ayrıca bu pH değerlerinde reaksiyon oldukça yavaştır (Chen and Morris, 1977).

Sülfid oksidasyon proseslerinde en çok gözlenen ürünler sülfid, tiosülfat, ve sülfattır. Elementel kükürt ise sadece belli şartlar sağlandığında oluşmaktadır. Ayrıca bisülfid iyonlarının baskın olduğu durumlarda ana reaksiyon ürünleri olarak sülfat, tiosülfat ve sülfidin oluştuğu bulunmuştur (O'Brien and Birkner, 1977). Reaksiyon ürünlerinin dağılımını etkileyen diğer bir faktör ise (S^2/O_2) oranıdır. Yüksek (S^2/O_2) oranında elementel kükürt oluşurken düşük (S^2/O_2) oranında sülfat, sülfid ve tiosülfat oluşur. Sülfid konsantrasyonu 10^{-3} M'dan fazla olduğunda elementel kükürt oluşur (O'Brien and Birkner, 1977). Çizelge 3.1'de değişik sülfid oksidasyon çalışmalarında gözlenen reaksiyon ürünleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Sülfid Oksidasyonunda Gözlenen Ürünler (Faust and Aly, 1983)

Araştırmacı	pH	Reaksiyon Solüsyonu	(S^2/O_2) Oranı	Gözlenen Ürünler
Chen & Morris	6-5	Kontrollü	0.06-1.25	$S_x^{-2}, S^0, SO_3^{-2}, S_2O_3^{-2}, SO_4^{-2}$
Avrahami & Golding	11-14	Kontrollü	0.08-0.67	$S^0, S_2O_3^{-2}, SO_4^{-2}$
Cline & Richards	7-8	Deniz Suyu	0.125-0.5	$SO_3^{-2}, S_2O_3^{-2}, SO_4^{-2}$
Skopintsev et al.	8.2	Deniz Suyu	0.2-8.0	$SO_3^{-2}, S_2O_3^{-2}$
Demirjian	7-8.6	Kontrollü	0.03-5.0	$S^0, SO_3^{-2}, S_2O_3^{-2}, SO_4^{-2}$
Titova & Alferova	9-13	Kontrollü	20	$SO_3^{-2}, S_2O_3^{-2}, SO_4^{-2}$
O'Brien & Birkner	4-10.7	Kontrollü	1.0-1.37	$SO_3^{-2}, S_2O_3^{-2}, SO_4^{-2}$

Sülfid Oksidasyon Hızını Etkileyen Faktörler;

Oksidasyon hızının hangi faktörlere bağlı olduğunu bulabilmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda oksidasyon hızının indüksiyon (induction) periyoduna, sıcaklığa, pH'a, sülfid iyon konsantrasyonuna, oksijen konsantrasyonuna, nötral tuz konsantrasyonuna, katalizör varlığına, mikrobiyal aktiviteye ve organik türlerin varlığına bağlı olduğu bulunmuştur (Kuhn et al., 1983).

- İndüksiyon peryodu,

İndüksiyon zamanının uzunluğunun dönüşümlü olarak ilk hız sabitine bağlı olduğu bulunmuştur (Chen and Morris, 1977).

- Sıcaklık

Yüksek konsantrasyonda sülfid içeren bir atıksuda yapılan bir çalışmada, sıcaklığın 102 °C'den 110 °C'ye artırıldığında reaksiyon hızının, 0.234 g Na₂S dm⁻³s⁻¹' den 0.983 g Na₂S dm⁻³s⁻¹'e yükseldiği bulunmuştur (Kuhn et al., 1983).

- pH

Chen and Morris, 1977 reaksiyon hızı ile pH arasında karışık bir ilişki olduğunu ve pH < 6 olduğunda (ki bu pH'da H₂S baskın olan sülfid türüdür) reaksiyon hızının çok düşük olduğunu, pH 7-8 arasında spesifik hızın daha da arttığını ve pH 9'a yaklaştıkça hızın azalmaya başladığını bulmuşlardır. Ayrıca, pH'ın 11 veya 11'e yakın olduğu durumlarda hızın tekrar arttığını ve daha alkali solüsyonlarda ise hızın tekrar azaldığını bulmuşlardır.

- Sülfid ve Oksijen Konsantrasyonu

Şekil 3.2'deki oksidasyon zincirinin ne kadar uzun olduğunu bulabilmek için araştırmalar yapılmış ve bu zincirin uzunluğunun moleküler oksijen ile sülfid konsantrasyonunun oranına bağlı olduğu bulunmuştur (Kuhn et al., 1983).

Reaksiyon katsayısı, R_c aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

$$R_c = \frac{a}{b} , \quad aHS^- + bO_2 \rightarrow \text{Ürünler} \quad (3.11)$$

Reaksiyon (3.11)'e göre, oksijen konsantrasyonunun fazla olduğu durumlarda sistemde bol miktarda sülfat oluşmaktadır. Kükürt oluşumunun sağlanması için sistemde oksijenin sınırlı miktarda olması gerekir. Oksijen kısıtlaması altında (oksijen kons.<0.1 mg/L) kükürt, sülfid oksidasyonunun ana ürünüdür. Sülfid sınırlaması altında ise ana ürün sülfattır (Janssen et al., 1995).

- *Nötral Tuz Konsantrasyonu*

Yapılan çalışmalarda nötral tuz konsantrasyonunun sabit pH'da oksidasyon reaksiyonunu arttırdığı bulunmuştur. Bunun nedeninin basitçe iyonik şiddetin etkisi olduğu düşünülmektedir (Kuhn et al., 1983).

- *Katalizör Varlığı*

Sülfid oksidasyon proseslerinde katalizör yardımıyla da oksidasyon işlemi yapılabilmektedir. Elektriksel iletkenliğe sahip metaller, grafit ve aktif karbon katalizör olarak kullanılmaktadır (Lefer et al., 1978). 7.5 µm çapındaki aktif karbonun sülfid oksidasyon hızına katalitik etkisi araştırılmış ve sıvı fazdaki sülfid oksidasyonunun aktif karbon varlığında daha hızlı olduğunu bulunmuştur (Lefer et al., 1978).

- *Mikrobiyal Aktivite ve Organik Türlerin Varlığı*

Suda mikrobiyal aktivitenin oluşu oksidasyon prosesi açısından oldukça önemlidir. Bakteriler, sülfatları indirgeyip kükürt, sülfid ve tiosülfatları oluşturabilirler (Lefer et al., 1978).

Oksijenle yapılan kimyasal sülfid oksidasyonunun genel mekanizması denklem (3.12)'de gösterilmektedir.

$$\frac{-d[S]}{dt} = k[S]^m [O_2]^n \quad (3.12)$$

Denklem (3.12)'de k, hız sabitini; [S], sülfid konsantrasyonunu; [O₂], oksijen konsantrasyonunu; m, sülfid için reaksiyon derecesini; n, oksijen için reaksiyon derecesini göstermektedir (Wilmot et al., 1988).

Oksijenle kimyasal sülfid oksidasyonunda denklem (3.12)'deki m ve n değerini bulabilmek için çeşitli denemeler yapılmıştır. pH 7.55 ve 25 °C'de yapılan bir çalışmada m değerinin 1.02 ve n değerinin 0.8 olduğu bulunmuştur (Wilmot et al., 1988). Oksijenle pH 4, 7.55 ve 10 °C ve 25 °C'de yapılan biyolojik sülfid oksidasyonunu çalışmışlarında ise sülfid için reaksiyon derecesinin tüm pH'larda 1,

oksijen için reaksiyon derecesinin pH 7.55'de neredeyse 1'e yakın olduğu bulunmuştur (O'Brien and Birkner, 1977).

Kimyasal sülfid oksidasyonunun yanı sıra biyolojik sülfid oksidasyonu da önemli bir prosestir. Biyolojik sülfid oksidasyonu, ilerde ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

3.2.1.1.2. Klor ile Sülfid Oksidasyonu (Klorlama)

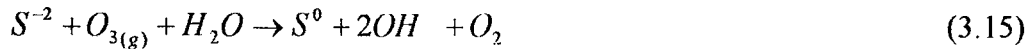
Özellikle indirgenmiş kükürt bileşikler su çözeltilerde klor ile oksitlenmektedir. Reaksiyon stokiometrisi aşağıdaki gibidir (Faust and Aly, 1983);



(3.13) ve (3.14)'deki reaksiyonlar çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Eğer ikinci reaksiyon baskınsa sistemde asit üretileceği için ilave alkalinite ile sistem nötralize edilmelidir. Deneysel çalışmalarda yüksek pH'da daha fazla kükürdün oluşacağı kanıtlanmıştır. Elementel kükürt oluşumu için yavaş bir klor ilavesi ve iyi bir karışım gereklidir. Bununla birlikte genellikle fazla miktarda klor kullanılır. Ancak bu iki durumda da sülfid oksidasyonu sülfat oluşturmaya eğilimlidir. Az klor kullanıldığında ve karışımın iyi olmadığı durumlarda tiosülfat, trithionate ve sülfite gibi diğer oksidasyon ürünleri oluşmaktadır (Faust and Aly, 1983).

3.2.1.1.3 Ozon ile Sülfid Oksidasyonu

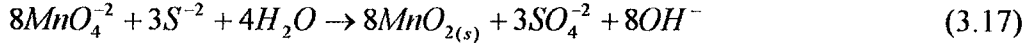
Ozon, indirgenmiş kükürt bileşiklerini oksitlemek için kullanılmaktadır. Reaksiyon stokiometrisi aşağıdaki gibidir (Faust and Aly, 1983);



Kükürt oluşumu için O_3/S^{-2} molar oranı 1:1'dir. Sülfat oluşumu için ise bu oran 4:1'dir (Faust and Aly, 1983).

3.2.1.1.4. Potasyum Permanganat ile Sülfid Oksidasyonu

Potasyum permanganat atıksulardan H_2S 'i gidermek için başarılı olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon stokiyometrisi aşağıdaki gibidir (Faust and Aly, 1983);



3.2.1.1.5. Hidrojen Peroksit ile Sülfid Oksidasyonu

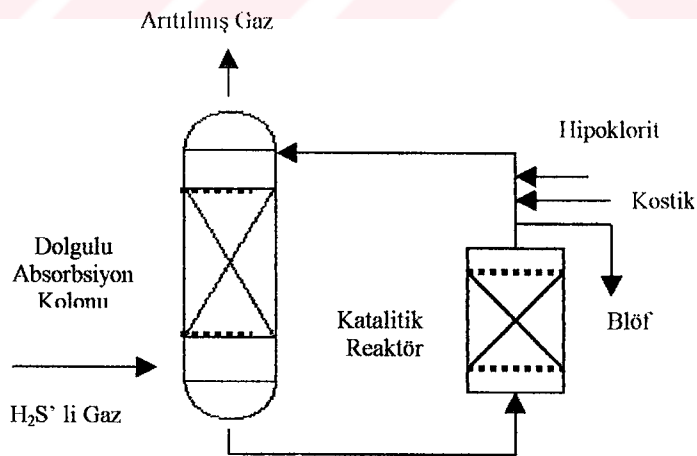
Hidrojen peroksit H_2S 'i uzaklaştırmak kullanılan etkili ve güçlü bir oksidanttır. Oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Faust and Aly, 1983);



Genellikle bu reaksiyonda $x=8$ ' dir.

3.2.1.1.6. Hipoklorit ile Sülfid Oksidasyonu

Gazdaki H_2S 'i uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerden biride gazı alkali hipoklorit ile muamele etmektir. Şekil 3.4'de hipoklorit oksidasyonu ile H_2S 'in arıtıldığı bir sistem gösterilmektedir.



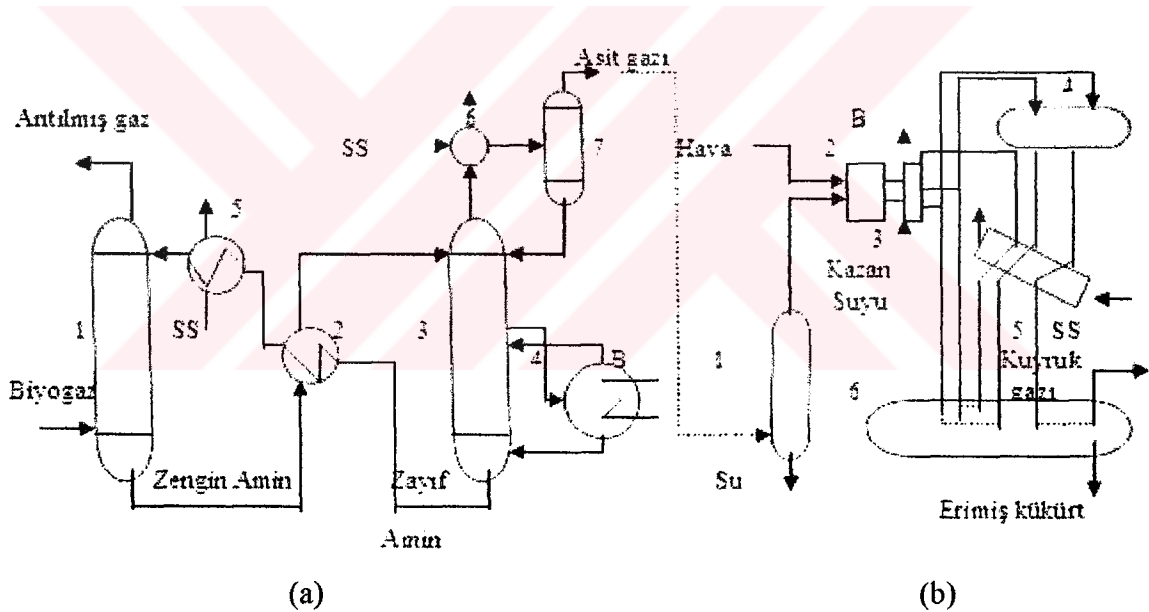
Şekil 3.4. Hipoklorit Oksidasyonu ile H_2S 'in Arıtıldığı Bir Sistem (Türker, 2000)

Bu yöntemde H_2S , dolgulu bir kolona alttan verilir ve kolonun tepesinden verilen alkali hipoklorit çözeltisine absorblanır. Dolgulu kolonu terk eden sıvı, sabit yataklı bir reaktöre gönderilir ve buradaki H_2S katalitik olarak hipoklorit ile

yükseltgenir. Sıvının pH'ı ve hipokloriti ayarlandıktan sonra dolgulu kolona geri döndürülür. Bu proste H_2S 'in yanında gazdaki diğer kükürlü bileşiklerde (metil sülfidler gibi) bu yolla yükseltgenerek gazdan uzaklaştırılır (Türker, 2000).

3.2.1.2. Alkanolamin Prosesi

Alkanolamin çözeltisi, H_2S ve CO_2 'i çeşitli gazlardan uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Kullanılan amin çözeltilerinin bazıları monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA), diglycolamin (DGA) ve metil-dietanolamin (MDEA)'dir. MEA, bu gruptaki asit gazlarına karşı en kuvvetli bazdır. Bu proste çeşitli kimyasal reaksiyonlar rol oynamaktadır ve bu reaksiyonların tersinirliği MEA ile yıkama prosesinin temelini oluşturmaktadır. Monoetanolamin ile gerçekleştirilen bir gaz arıtım prosesi şekil 3.5'de gösterilmektedir.



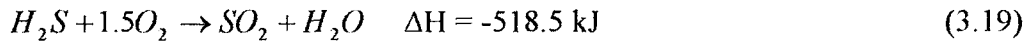
Şekil 3.5. Alkonolamin (a) ve Claus (b) Proseslerinin Basitleştirilmiş Akış Diyagramı. (a) 1, Absorber; 2,5,6, Isı Değiştirici; 3, Sıyırma Kolonu; 4, Boiler; 7, Reflux akümülatör; (b) 1, Scrubber; 2, Kükürt Fırını; 3, Buhar Kazanı; 4, Reaktörler; 5, Kükürt Kondenseri; 6, Separatör Depo Tankı (Türker, 2000).

H_2S içeren gaz absorbsiyon kulesine alttan girer ve yukarı doğru yükselirken gaz absorbsiyon kulesinin tepesine pompalanan düşük konsantrasyonlu amin çözeltisi (Lean amin çözeltisi) ile karşılaşır. Lean amin çözeltisi aşağı doğru akarken H_2S ve CO_2 , amin çözeltisine absorblanır. Absorbsiyon kulesini terk eden

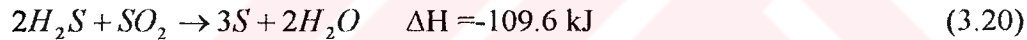


zenginleştirilmiş çözelti ısı değiştiriciden geçerek lean amin çözeltisi tarafından ısıtılır ve sıyırma kolonunun tepesine gönderilir. Arıtılmış gaz absorpsiyon kulesini terk eder. Sıyırma kolonunun dibinde ısı, amin kazanı kullanılarak sağlanır ve asit gazları zengin amin çözeltisinden ayrılır. Sıyırma kolonunu terk eden gaz, fazla buharı yoğunlaştırmak için soğutulur ve kolona geri pompalanır (Türker, 2000).

Sıyırma kolonunu terk eden asit gazı H_2S ve CO_2 içermektedir ve bu gaz elementel kükürdün geri kazanılması için doğrudan Claus tesisine gönderilmektedir. Bu gaza ise Claus gazı adı verilmektedir. Şekil-11 (b)'de Claus kükürt geri kazanım tesisi gösterilmektedir. Bu tesiste H_2S stokiometrik oranda hava ile birleştiği fırına gönderilir ve burada H_2S 'in $1/3$ 'ü SO_2 'e dönüşür (3.19):



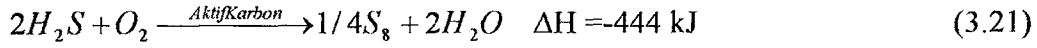
H_2S ile SO_2 elementel kükürt oluşturmak için Claus reaksiyonuna (3.20) göre reaksiyona girer :



Fırını terk eden gazlar önce atık ısı buhar kazanında $500-600^\circ C$ 'ye soğutulur. Gazın çoğu kükürt kondenserine gider ve burada gaz hem biraz soğur hem de kükürdün bir kısmı yoğunlaştırılır. Sıcak gazın bir kısmı kükürt kondenserini terk eder ve reaktöre giden akımı tekrar ısıtmak için kullanılır. Gazları ısıtmak ve soğutmak için başka seçeneklerde vardır ama fırını terk eden gazın kükürt kondenserini terk etmesi en ekonomik yoldur. Çünkü gazların tekrar bir ön ısıtmaya gerek duymadan katalitik reaktöre girmesi daha ekonomiktir. Her kademede üretilen kükürt yoğunlaştırılır ve dengeyi kükürt üretimine kaydırmak için sistemden uzaklaştırılır. İki katalitik reaktörle beslemedeki kükürdün %92-95'i geri kazanılır. Claus tesisini terk eden kuyruk (tail) gazındaki kükürdü azaltmak gereklidir. SCOT (Shell-Claus Offgas Treatment) prosesinde kuyruk gazındaki geri kalan kükürt bileşikleri H_2S 'e hidrojene edilir ve seçici olarak absorblanır. Desorbe edilen H_2S Claus tesisine geri gönderilir (Türker, 2000).

3.2.1.3. Aktif Karbon Adsorbsiyonu

H₂S ve oksijen normal sıcaklıklarda reaksiyona girmez, ancak 200 °C'nin üzerinde reaksiyon gerçekleşir. Ama aktif karbon varlığında, H₂S düşük sıcaklıklarda oksijenle reaksiyona girerek kükürt ve su oluşturur (3.21) (Türker, 2000).

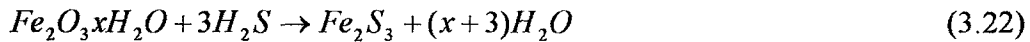


Oluşan kükürt aktif karbonun iç yüzeylerinde adsorblanır. Su ise katalizör yüzeyinden desorbe olur. Aktif karbon kendi ağırlığı kadar kükürdü adsorblayabilir. Aktif karbonun katalitik özelliğini arttırmak için çeşitli hızlandırıcılar kullanılmaktadır. Ağırlıkça yaklaşık %10 Fe₂O₃ emdirilmiş aktif karbon H₂S giderimi için denenmiştir. Bunun sonucunda H₂S oksidasyon hızı artarken H₂S'in kükürt üzerinden sülfürik aside dönüşümü hızlanmıştır. Aynı zamanda potasyum iyodür (KI) emdirilmiş aktif karbonda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Potasyum iyodür hem reaksiyon hızını artırır hem de istenmeyen sülfürik asit oluşumunu inhibe eder.

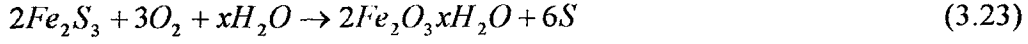
Aktif karbonun ticari uygulamalarda ekonomik olması adsorbentin rejenere edilerek tekrar kullanılabilmesine bağlıdır. Kükürt yüklü aktif karbonun rejenerasyonu için polisülfid çözeltileri veya organik çözücüler kullanılmaktadır.

3.2.1.4. Demir Talaşı Filtresi Prosesi

Demir talaşı filtresi (iron sponge) yöntemi, en eski ve rejenere edilmeyen bir giderim yöntemidir. Bu yöntem genellikle küçük gaz debilerinde veya büyük tesislerde gaz arıldıktan sonra nihai temizleme amacıyla kullanılmaktadır. Bu proseste H₂S içeren gaz, reaksiyon (3.22)'ye göre demir oksit ve odun talaşları ile doldurulmuş tanktan geçirilerek temizlenir (Türker, 2000).



Hava (%0.6-1.0 oksijen olacak şekilde) gaza önceden ilave edilir. Oksijen demir sülfid ile reaksiyona girerek demir oksit ve elementel kükürt oluşturur (3.23):



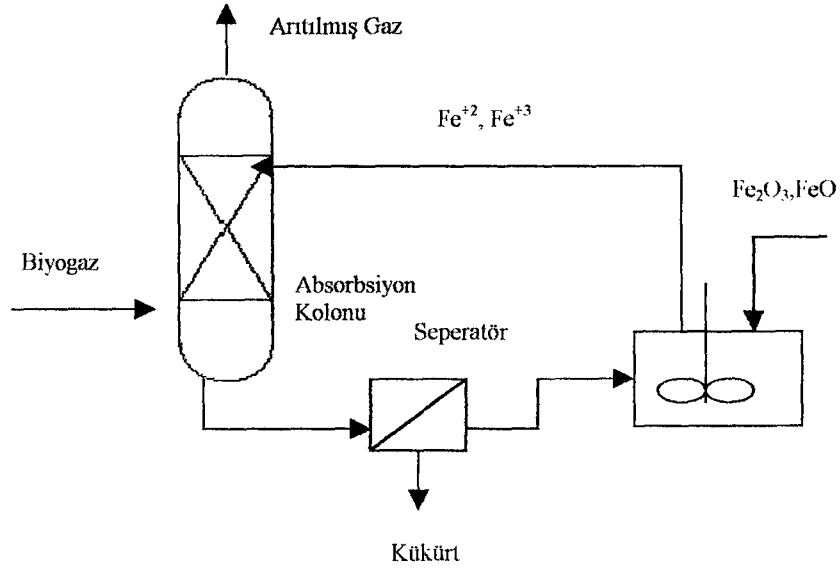
Toplam kükürt miktarı %50-90 olduğu zaman reaktant atılır ve yerine yenisi konur. Bu proses eğer gazda CO₂ varsa H₂S için oldukça seçicidir. Aynı zamanda demir oksit, odun talaşı yerine granül aktif karbon, sülfattreat gibi başka matrislerde kullanılabilir. Ama demir talaşı filtresi ve sülfattreat en yaygın olarak kullanılan demir oksit bazlı teknolojilerdir (Türker, 2000).

3.2.1.5. Fe₂O₃ Prosesi

H₂S içeren gaz şekil 3.6'da gösterildiği gibi dolgulu kolona alttan girerken yukardan demir iyonları içeren çözelti beslenir. H₂S demir tuzları ile çözünmeyen sülfid oluşturmak için reaksiyona girer:



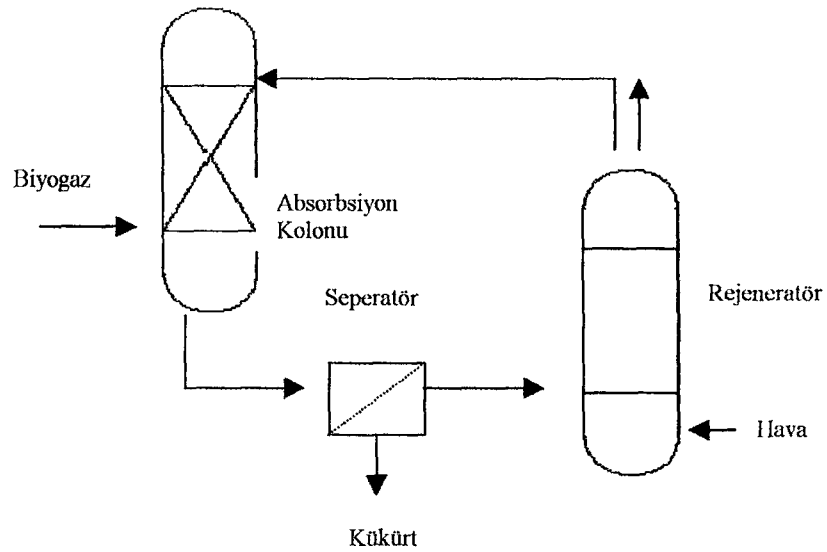
Temizlenmiş gaz sistemi terk eder ve kazan kolonun alt tarafından çıkan sıvı filtrepresten geçirilerek çözünmeyen demir sülfidler sistemden uzaklaştırılır. Daha sonra oluşan temiz asit çözeltisi kontrollü olarak FeO ve Fe₂O₃'ün bulunduğu karıştırmalı tanka gönderilir ve burada demir oksitler rejenere edilir. Rejenerasyon sonucunda elde edilen demir tuzları dolgulu kolona geri gönderilir (Türker, 2000).



Şekil 3.6. Demiroksit Yöntemi ile H_2S 'in Uzaklaştırılması (Türker, 2000)

3.2.1.6. Demir Şelat Prosesi

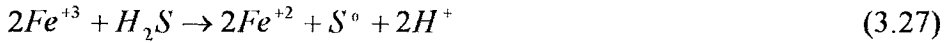
Bu yöntem özellikle demire dayalı sıvı redoks prosesidir. Şekil 3.7'de bir demir-redoks sistemi gösterilmektedir. Proses kontaktör, rejeneratör ve filtre olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Gaz kolona alt taraftan girer ve yukarıdan Fe^{+3} çözeltisi içeren çözelti verilir. Fe^{+3} Fe^{+2} 'ye indirgenirken H_2S gazındaki kükürt elementel kükürde dönüşmektedir (Türker, 2000).



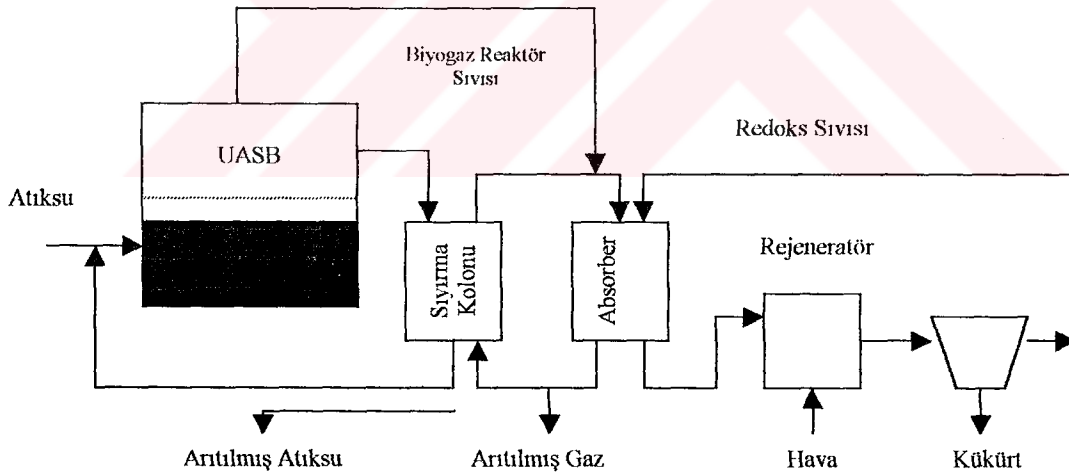
Şekil 3.7. Demir Redoks Sistemi (Türker, 2000)

Alt taraftan çıkan sıvıda bulunan elementel kükürt filtrelenerek konsantre edilir, sistemden uzaklaştırılır ve filtrat prosese geri döndürülür. Proseste kullanılan demirin çözeltilerdeki çözünürlüğü sınırlıdır. Bunu önlemek için demir, bir şelat veya ligand ile çözelti de tutulur. En yaygın kullanılan şelatlar NTA (nitrilo asetik asit), EDTA (etilen diamin tetra asetik asit)'tir. Çözeltideki demir şelat konsantrasyonu 10-1000 mol/m³'tür.

Absorbsiyon kolonunda oluşan Fe⁺² rejeneratöre gönderilir ve burada oksijen ile reaksiyona girerek Fe⁺³'e yükseltgenir. Rejenerasyon tamamlandığında Fe⁺³ çözeltisi absorbsiyon kolonuna geri döndürülür. Absorbsiyon kulesinde gerçekleşen reaksiyon (3.27)'de gösterilmektedir;



Fe-Şelat yönteminin endüstriyel gaz arıtımına uygulandığı bir sistem şekil 3.8'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Fe – Şelat Prosesinin H₂S Giderimine Uygulandığı Sistem (Türker, 2000)

Anaerobik reaktörü terk eden biyogaz absorbsiyon kolonunda redoks çözeltisi ile karşılaşır ve H₂S elementel kükürde dönüşür. Absorbsiyon çözeltisini terk eden arıtılmış biyogazın bir kısmı sıyırma kolonuna geri döndürülür ve burada sıvı fazda çözünmüş bulunan sülfid, gaz fazına geçirilir. Böylece sülfidin anaerobik reaktördeki inhibisyonu azaltılmış olur. Sıyırma kolonunu terk eden gaz tekrar absorbsiyon

kolonuna geri döndürülür ve içindeki H_2S elementel kükürde dönüştürülür. Absorbsiyon kolonunu terk eden sıvıda bulunan kükürt çökeltme tankında uzaklaştırılır ve sıvı fazdaki demir hava ile rejenere edilerek tekrar absorpsiyon kolonuna geri döndürülür (Türker, 2000).

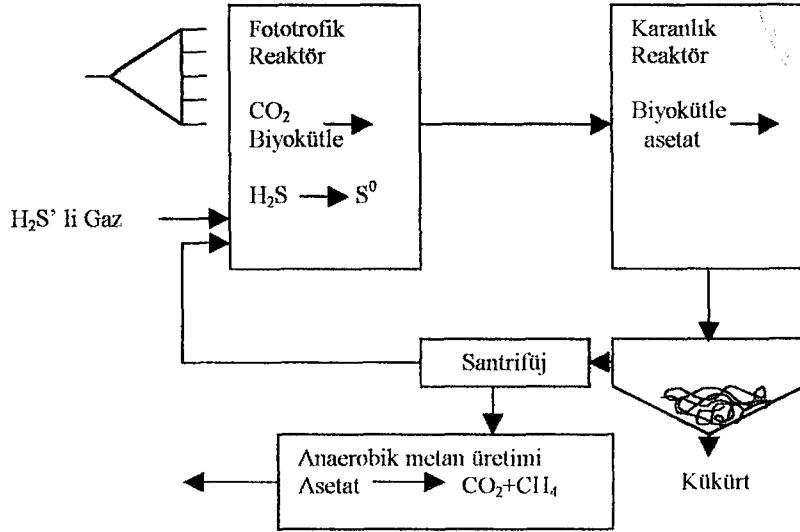
3.2.2. Biyoteknolojik Yöntemler

Hidrojen sülfürü arıtmak amacıyla geliştirilen biyoteknolojik proseslerin temeli mikroorganizmaların kükürt çevriminde oynadığı rolün sülfid oksidasyonu için kullanılmasına dayanmaktadır. Sülfidin önce elementel kükürde daha sonra sülfata oksidasyonu fototrofik ve renksiz kükürt bakterileri ile gerçekleştirilmektedir.

3.2.2.1. Fototrofik Kükürt Bakterisi ile Sülfid Giderimi

Yeşil ve mor kükürt bakterisiyle gaz ve sıvı atıklardan sülfid etkin bir biçimde giderilmektedir. Bir yeşil kükürt bakterisi olan *Chlorobium limicola forma thiosulfatophilum* anaerobik şartlar altında gazdaki H_2S 'i elementel kükürde dönüştürme özelliğine sahiptir (Takashima et al., 2000). Bu yöntemde anaerobik atıksu arıtma tesisi çıkışındaki H_2S 'in giderimi, dolgu kolonda tutuklanmış ve fototüpte serbest olarak bulunan fotosentetik bakteri kullanılarak yapılmaktadır. Bakterilerin üremesi ve zenginleştirilmesi aydınlatmaya ve anaerobik koşullara bağlıdır (Türker, 2000).

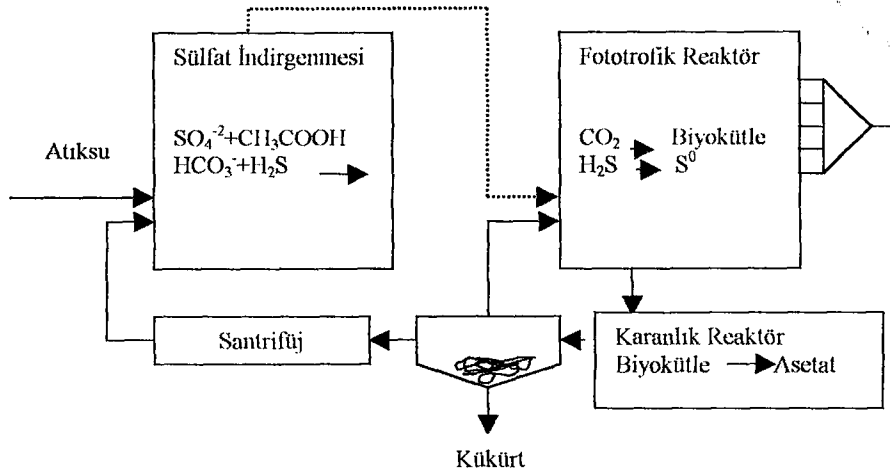
Şekil 3.9'da *Chlorobium limicola forma thiosulfatophilum* kullanılarak H_2S gideriminin yapıldığı bir proses gösterilmektedir (Türker, 2000). *Chlorobium* bulunan fototrofik reaktöre H_2S asit gazı (%3 H_2S , %9.2 CO_2 , %86.4 N_2 ve %0.5 H_2) verilir. Bu reaktörde H_2S elementel kükürde, CO_2 ise biyokütleyle dönüşür. H_2S 'den arıtılan gaz daha sonra karanlık reaktöre gönderilir burada biyokütle asetata dönüşür. Asetatın bir kısmı tekrar fototrofik reaktöre geri döndürülür. Daha sonraki çökeltme ünitesindeki elementel kükürt santrifüj ile uzaklaştırılır.



Şekil 3.9. Fototrofik Kükürt Bakterisi *Chlorobium limicola forma thiosulfatophilum* ile Sülfid Giderimi (Türker, 2000)

Chlorobium limicola forma thiosulfatophilum kullanılarak yarı kesikli bir reaktörde H_2S arıtımının yapıldığı bir çalışmada spesifik oksidasyon hızı $0.37-0.94 \text{ mmol } H_2S \cdot h^{-1} \cdot g \cdot hücre^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca diğer bir yeşil kükürt bakterisi olan *Prosthecochloris aestuarii*'nin kullanıldığı bir sistemde $23^\circ C$ ve $pH 6.5$ 'da sülfid oksidasyon hızı $2.02 \times 10^{-14} \text{ mol } H_2S \cdot h^{-1} \cdot g \cdot hücre^{-1}$ olarak bulunmuştur (Takashima et al., 2000).

Claus prosesinin aksine bu sistemde oksijene gerek yoktur. Fototrofik reaktöre verilen H_2S gazının büyük bir kısmı elementel kükürde dönüşürken bir kısmı da sıvı fazda çözünmüş kükürt bileşikleri olarak kalır. Ayrıca fototrofik reaktördeki *Chlorobium limicola forma thiosulfatophilum* bir matrise immobilize edilerek de kullanılabilir. Ama serbest bakterilerin kullanıldığı sistemlerin verimi, immobilize edilmiş bakterilerin kullanıldığı sistemlere göre daha yüksektir. Reaktördeki verim hücre H_2S teması ve uygun aydınlatmaya bağlıdır. Yukarıdaki prosesin yanı sıra atıksulardaki sülfatı gidermek için iki kademeli bir biyolojik proses Şekil 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Sülfatın Kükürde Dönüşümü için İki Kademeli Bir Tesis. (Türker, 2000)

Bu proste ilk reaktörde sülfat, *Desulfobacter postgatei* gibi sülfat indirgeyen bakteri (SRB) yardımıyla hidrojen sülfüre indirgenir. İkinci reaktörde hidrojen sülfür mutlak anaerob fototrofik *Chlorobium limicola forma thiosulfatophilum* ile elementel kükürde yükseltgenir. Karanlık reaktörde ise biyokütle asetata dönüşür. Karanlık reaksiyon ile üretilen asetat birinci reaktöre geri döndürülür. Çökeltme tankında biriken elementel kükürt ise sistemden uzaklaştırılır. Yapılan çalışmalarda sabit ışık enerjisinde gazdaki H₂S miktarı fazla olduğunda H₂S'in sülfata ve tiosülfata dönüşümünün azaldığı ve sabit H₂S akış hızında H₂S'in sülfata dönüşümünün reaktöre verilen ışık enerjisi ile arttığı bulunmuştur (Türker, 2000).

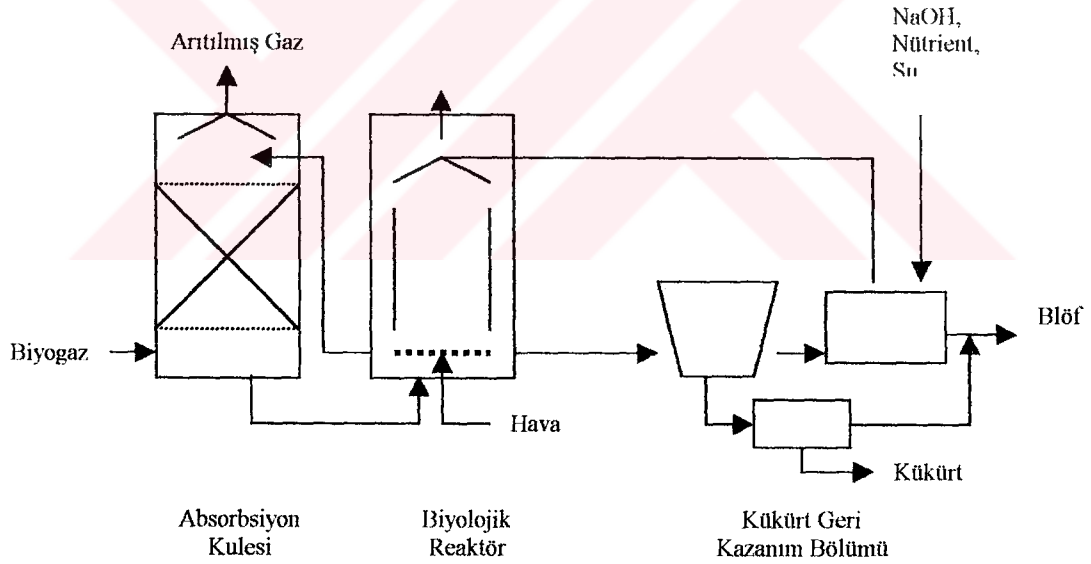
3.2.2.2. Renksiz Kükürt Bakterisi ile Sülfid Giderimi

Renksiz kükürt bakterisi olarak bilinen grup, fotopigmenti olmayan ve indirgenmiş kükürt bileşiklerini yükseltgeyebilen tüm bakterileri kapsamaktadır. Bu bakteriler: *Tiobacillus*, *Thiomicrospira*, *Thiotrix*, *Thermotrix*, *Sulfolobus*'tur. Renksiz kükürt bakterilerinin üremesi için gerekli pH ve sıcaklık aralığı 1-10 ve 4-95 °C'dir. Çoğu renksiz kükürt bakterileri son elektron alıcı olarak oksijeni kullanırlar. Biyolojik kükürt uzaklaştırma sistemlerinde baskın olan renksiz kükürt bakterilerinin fizyolojik tipi, fiziksel koşullara (pH ve sıcaklık) ve atıksuyun bileşimine bağlıdır (Türker, 2000).

3.2.2.2.1. *Thiobacilli* ile Sülfid Giderimi

Bu prosesin prensibi, sülfidin biyoteknolojik olarak *Thiobacilli* gibi sülfid oksitleyen mikroorganizmalar aracılığı ile elementel kükürde veya sülfata dönüştürülmesidir.

Biyolojik sülfid oksidasyonunda da oksijen sınırlaması ve yüksek substrat (S^{2-}) yüklemesi (yani yüksek S^{2-}/O_2 oranı) durumunda elementel kükürt oluşmaktadır. *Thiobacillus* ile yapılan biyolojik sülfid oksidasyon çalışmalarında oksijen konsantrasyonunun 0.1 mg/L'den düşük olduğu durumlarda elementel kükürdün oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca oksijen sınırlaması uygulandığında, yani $(O_2/S^{2-})_{tüketim}$ 0.5 ile 1 arasında iken sistemin esas olarak tiosülfat ve elementel kükürt üretildiği ve $(O_2/S^{2-})_{tüketim} > 1$ olduğunda sülfatın en önemli oksidasyon ürünü olduğu bulunmuştur (Janssen et al., 1995). Şekil 3.11'de sülfidin *Thiobacilli* ile biyolojik oksidasyonu gösterilmektedir.



Şekil 3.11. Sülfidin *Thiobacilli* ile Biyolojik Oksidasyonu (Türker, 2000)

H_2S içeren gaz, absorbsiyon kulesine alt taraftan verilir. Bu reaktörde H_2S absorblanır ve artılmış gaz üst kısımdan reaktörü terk eder. Daha sonra absorbsiyon çözeltisi biyolojik reaktöre gönderilir. Burada çözeltideki HS^- iyonları oksijenle birleşerek elementel kükürt oluşturur. Biyolojik reaktördeki gerekli oksijenin sağlanması için reaktöre hava verilir. Biyolojik reaktörden çıkan çözelti kükürt geri kazanım ünitesine gönderilerek burada kükürt sıvıdan ayrılır. Biyolojik reaktörü terk

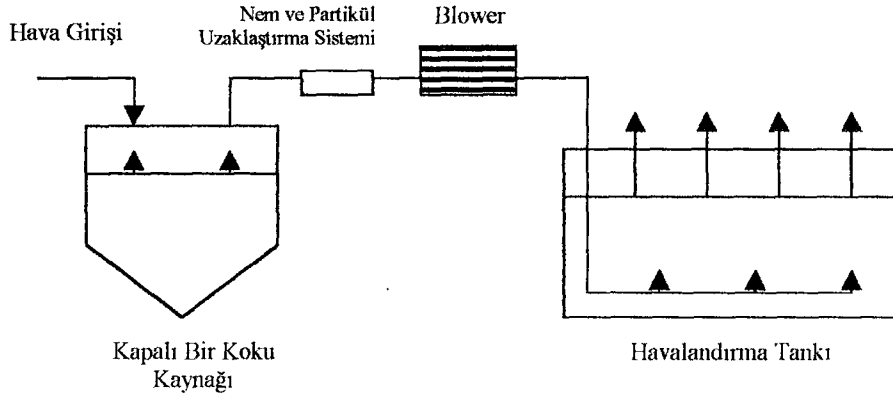


eden havanın filtrede tekrar arıtılması gerekir. Gazın yıkanması için sisteme kostik ilavesi yapılır (Türker, 2000).

Bir çok sülfat indirgeyen bakterilerde (SRB) elektron alıcı olarak oksijen, nitrat ve nitriti kullanarak sülfidi sülfite, sülfat, tiosülfat ve elementel kükürde oksitleyebilirler (Fuseler and Cypionka, 1995). Sülfat indirgeyen bir bakteri olan *Desulfobulbus propionicus* oksijen varlığında sülfidi elementel kükürt, polisülfid ve süflitlere oksitleyebilir. Bu bakteriler, elektron alıcı olarak oksijeni, elektron verici olarak indirgenmiş kükürt bileşiklerini kullanırlar. *Desulfobulbus propionicus* ile sülfid oksidasyonu bir çok açıdan kükürt oksitleyen bakterilerle yapılan sülfid oksidasyonuna benzemektedir. pH 7 ve 30 °C’de yapılan bir denemede, sülfid oksidasyonu esnasında ortamdaki oksijen bittiğinde sülfidin tekrar oluştuğu gözlenmiştir. Bu arada ortamda ara ürün olarak elementel kükürt oluşmuştur. Deneyde 107 nmol sülfid kullanıldığında ortamda 94 nmol sülfat oluştuğu gözlenmiştir (Fuseler et al., 1996).

Ayrıca aktif çamur sistemleri de kullanılarak biyolojik sülfid oksidasyonu gerçekleştirilmektedir. Aktif çamur sistemleri, hem evsel hem de endüstriyel arıtmada geniş çapta kullanılan bir biyolojik arıtım prosesidir. Aktif çamur sistemlerindeki mikroorganizmalar, atıksudaki organik maddelerin uzaklaştırılmasını ve atıksuda bulunan bazı bileşiklerin oksitlenmesini sağlarlar. Bu sistemlerde oluşan son ürünler biomas, karbondioksit, nitrat ve sülfattır. Buradan anlaşıldığı gibi aktif çamur bazı bileşiklerin oksitlenmesini sağlamaktadır. Bu nedenle aktif çamur, H₂S içeren kokulu gaz karışımlarını ve sülfid içeren atıksuları arıtma amacıyla kullanılmaktadır. Aktif çamur içinde sülfatın oluşmasını sağlayan mikroorganizmalar *Thiobacillus* türleridir. Bu mikroorganizmalar yardımıyla sülfid oksidasyonu sağlanır ve sülfat elementel kükürde veya sülfata dönüştürülerek sistemden uzaklaştırılır (Barbosa et al., 2002).

Şekil 3.12’de kokulu bir gaz olan H₂S’in arıtımının gerçekleştirildiği bir aktif çamur sistemi gösterilmektedir.



Şekil 3.12. Bir Aktif Çamur Sisteminde H_2S 'in Arıtımı (Barbosa et al., 2002)

Bu proseste, H_2S gazı önce içindeki nemin ve partiküllerin alınması için bir nem ve partikül uzaklaştırma sisteminden geçirilir. Daha sonra H_2S gazı blowerlar yardımıyla aktif çamur tankına (havalandırma tankı) verilir. Aktif çamur tankının tabanındaki difüzerler, çamur ile gazın karışımını sağlarlar ve burada H_2S 'in yaklaşık %95'i giderilir (Barbosa et al., 2002). Yüksek H_2S gideriminin sağlanması için aktif bir biyolojik populasyon gereklidir. Bu sistemlerde yüksek oksijen konsantrasyonlarında iyi bir giderim sağlanırken çok yüklü aktif çamur sistemlerinde gazın çamur içine verilmesi zorlaştığından düşük bir giderim sağlanmaktadır. 5-25 ppmv H_2S yüklemelerinde %98'den fazla giderim sağlanmaktadır. Amerika'da bir tesiste aynı yöntemle H_2S 'in %99.7'si arıtılmıştır (Barbosa et al., 2002).

Bu sistemlerde aktif çamur tankında H_2S gideriminin yanı sıra nitrifikasyon işlemi de gerçekleşmektedir. Özellikle pH 7'nin altına düştüğünde tüm kükürt bileşikleri nitrifikasyon için inhibitördür. Yapılan çalışmalarda havalandırma tankına H_2S gazı verildikten sonra nitrifikasyon inhibisyonu ve çamurda bir kabarmanın olduğu gözlenmiştir. 10 mg/L sülfid konsantrasyonunda nitrifikasyon hızının %76 azaldığı bulunmuştur. Aynı zamanda bu sistemlerde nitrifikasyon inhibisyonu, biomas kompozisyonuna, atıksudaki sülfid konsantrasyonuna, diğer organik ve inorganik bileşiklerin varlığına bağlıdır. Yüksek sülfid yüklemelerinde askıda katı maddelerin çökme veriminin azaldığı bulunmuştur. Bunun nedeninin mikrobiyal aktivite sonucu hidroliz olayının gerçekleşmesi veya filamentli diğer mikroorganizmaların varlığından olabileceği düşünülmektedir. Sistemde 21 günden fazla 5 mg/L H_2S 'e maruz kalındığında mikroorganizma populasyonunda bir değişim

olduğu gözlenmiştir. 25 mg/L H_2S konsantrasyonunda mikroorganizma sayısında bir azalış gözlenmiştir. H_2S giderimi sonrasında, aktif çamurda yapılan analizlerde çok sayıda *Vorticelle* ve *Rotifers* türünün azaldığı, *Euplotes* türünün ise arttığı gözlenmiştir. H_2S konsantrasyonunun 5 mg/L ve yükleme hızının 3 mg H_2S /g MLSS/h olduğu durumlarda sistemdeki BOI, KOI ve AKM gideriminin normal olduğu, H_2S konsantrasyonunun 25 mg/L ve yükleme hızının 26-32 mg H_2S /g MLSS/h olduğu durumlarda ise MLSS ve amonyak gideriminin düştüğü gözlenmiştir (Barbosa et al., 2002).

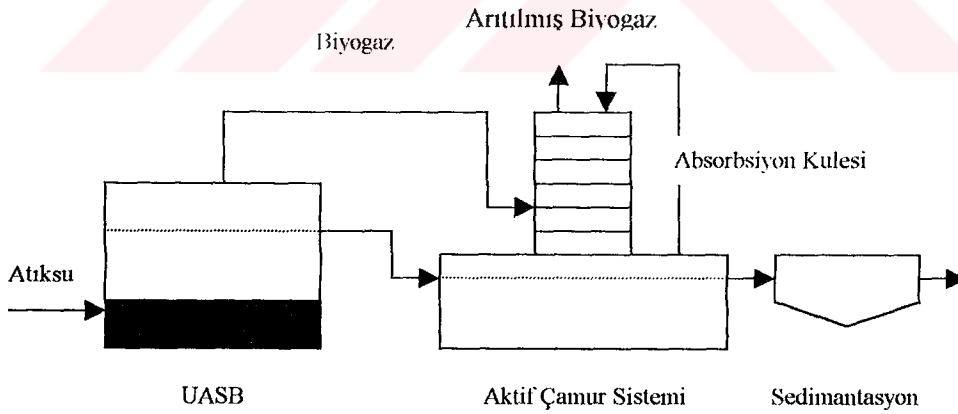
Bu sistemde kullanılan aktif çamur türünün H_2S uzaklaştırma verimini nasıl etkilediğini bulmak amacıyla yapılan çalışmalarda, gerçek bir tesisten alınan nitrifikasyon çamurunun endüstriyel çamura göre daha fazla H_2S absorblayabildiği bulunmuştur. Ayrıca endüstriyel çamurun evsel atıksu arıtma tesisi çamurundan da daha fazla kükürt asimile edebileceği bulunmuştur. Asimile edilen H_2S , mikroorganizmalar tarafından sülfata dönüştürülmektedir. Çalışmada 50 ppmv sülfid yüklemesinde yaklaşık olarak 272 mg/L sülfatın oluştuğu bulunmuştur. Aynı zamanda 200-600 mg/L sülfat konsantrasyonlarında çamurun H_2S uzaklaştırma kapasitesinde bir azalma görülmemiştir (Barbosa et al., 2002).

H_2S gibi kokulu bir gazın aktif çamur sistemlerinde arıtılmasının bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Çizelge 3.2’de bu sistemin avantaj ve dezavantajları gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Aktif Çamurla H_2S Arıtımının Avantaj ve Dezavantajları
(Barbosa et al., 2002)

Avantaj	Dezavantaj
Basit ve etkili	Artan blower bakımı
Maliyeti düşük	Atıksu kompozisyonu kontrol edilemediğinde proses kontrolü zor
Kolaylıkla kontrol edilebilir	Sadece aerobik ve nitrifikasyon çamurlarında ve düşük H_2S konsantrasyonlarında kullanılır
Yıkama ile parçalanma ürünleri uzaklaştırılır	Aşırı yüklü sistemlerde atmosfere H_2S kaybı söz konusudur
Rutin olarak biomas uzaklaştırılır	Nitrifikasyon adımı inhibisyona neden olur
Varolan tesislerde uygulanabilir	H_2S girişi çamurun kabarmasına neden olur
Büyük hacimlerde ekonomiktir	
Kimyasal madde gereksinimi yoktur	
100 ppm H_2S 'i arıtabilir	
%95'in üzerinde giderim sağlanır	

Başka bir çalışmada ise bir Bio-Scrubber kullanılarak anaerobik gazdan H_2S giderimi sağlanmıştır. Bu sistem şekil 3.13'de gösterilmektedir.



Şekil 3.13. Aktif Çamur Sistemi Kullanılarak H_2S 'in Sülfata Oksidasyonu
(Nishimura and Yoda, 1997)

Bu proste anaerobik reaktörden çıkan H_2S 'li gaz, absorpsiyon kolonuna alttan verilir ve H_2S , bu reaktöre üstten verilen aktif çamurlu sıvıda tutulur. Arıtılmış gaz reaktörü üstten terk eder. Bu sistemde absorpsiyon kulesi (Bio-Scrubber), aerobik havuzun üzerine yerleştirilmiştir. Absorpsiyon kulesindeki sülfid içeren çözelti

aerobik havuza döndürülür. Aktif çamur içindeki *Thiobacillus* gibi sülfid oksitleyen bakteriler elektron alıcı olarak oksijeni kullanarak sülfidi elementel kükürt veya sülfata oksitlerler. Bu çalışmada gerçekleşen sülfid oksidasyon adımları ve hız sabitleri çizelge 3.3’de gösterildiği gibidir.

Çizelge 3.3. Sülfid Oksidasyon Adımları ve Hesaplanan Hız Sabitleri (Nishimura and Yoda, 1997)

Reaksiyon	Hız Sabiti (25 °C, pH 7)
1. Adım $2HS^- + O_2 \rightarrow 2S^0 + 2OH^-$	2400 mg S/g-VS/gün
2. Adım $2S^0 + 3O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H_2O$	190 mg S/g-VS/gün

Aynı zamanda sülfid oksidasyon tankında (havalandırma tankı) hem sülfid hem de BOİ giderimi gerçekleşmektedir. Bundan dolayı bu proseslerde, havalandırma tankı daha büyük hacimlerde ve atıksudaki sülfid/BOİ oranı göz önünde bulundurularak hesaplamalar yapılmalıdır. Bu yöntem kullanılarak gazdaki H_2S ’in yaklaşık %99’u giderilmektedir (Nishimura and Yoda, 1997).

Buisman et al., 1990 biyolojik sülfid oksidasyonu çalışmalarında kinetik parametreleri bulmak için birkaç deneme yapmışlardır. Çalışmalarda karışık sülfid oksitleyen bakteri kültürü kullanılmıştır. Aynı zamanda spesifik sülfid oksidasyon hızı ve büyüme verimi üzerine sülfid yükleme hızının etkisini araştırmışlardır. Sülfat oluşturan bakterilerin, 200 mg/L.h sülfid yükleme hızında büyürken kükürt oluşturan bakterilerin daha yüksek yükleme hızlarında büyüebildiği bulunmuştur. Ayrıca sülfat üreten bakterilerin 10 mg/L’yi aşan sülfid konsantrasyonlarında inhibe olduğu ve kükürt üreten bakterilerin ise inhibe olmadığı gözlenmiştir.

Bazı araştırmacılar ise 60-120 mg/L sülfid konsantrasyonlarında ciddi bir inhibisyonun olduğunu diğer araştırmacılar ise 10 mg/L sülfid konsantrasyonunda inhibisyonun olduğunu gözlerken başka bir denemede 600 mg/L’yi aşan sülfid konsantrasyonunda sistemde hiç bir inhibisyonun olmadığını bulmuşlardır (Buisman et al., 1990).

Yapılan diğerk bir çalışmada proses şartları izelge 3.3'deki gibi alınarak sistemdeki inhibisyon araştırılmıştır. Tüm çalışmalarda pH 8'dir (Buisman et al., 1991).

Çizelge 3.4. Spesifik Oksidasyon Hızı alışmalarındaki Proses şartları (Buisman et al., 1991)

Sülfid Yükleme Hızı (mg/L h)	O ₂ Kons. (mg/L)	ıkış Suyundaki S ⁻² Kons. (mg/L)	Sülfat Oluşumu (%)	ıkış Suyundaki Biomas Kons. (mg/N.L)
65	7	0.6	100	4.2
65	3	0.8	100	4
200	7	2.0	5	4.0
200	3	0.0	18	7.6
740	4	52.1	1	4.3

Çalışma sonucunda 3 mg/L oksijen ve 65 mg/L sülfid konsantrasyonlarında biomasın sülfid nedeniyle inhibe olduğu ve spesifik hızın düştüğü gözlenmiştir. Ama sülfid konsantrasyonunun 740 ve 200 mg/L olduğu durumlarda herhangi bir inhibisyon görülmemiştir. Oksijen konsantrasyonu 7 mg/L ve sülfid konsantrasyonu 200 mg/L olduğunda ise substrat inhibisyonu gözlenmiştir. Bu da 150-200 mg/L sülfid ve düşük oksijen (yaklaşık 3 mg/L) konsantrasyonlarında, reaktördeki bakterilerin gelişebildiğini göstermektedir. Oksijen konsantrasyonu 3 mg/L, sülfid konsantrasyonu yaklaşık 10 mg/L alındığında ciddi bir inhibisyonun olduğu gözlenmiştir. Yani yüksek sülfid yükleme hızlarında sistemde inhibisyon görülmezken düşük sülfid yükleme hızlarında sistemde inhibisyonun olduğu bulunmuştur. Daha yüksek oksijen konsantrasyonlarında sülfid yükleme hızı 200 mg/L'yi aştığında yine substrat inhibisyonu gözlenmiştir (Buisman et al., 1991).

pH 8 ve 25  C'de yapılan biyolojik sülfid oksidasyonunun kimyasal sülfid oksidasyonundan daha hızlı olduğu bulunmuştur. Ama özellikle çok yüklü biyoreaktörlerde biyolojik aktivitenin sınırlı olması nedeniyle sülfidin hepsi kükürde dönüşmeyebilir. Bu durumlarda ise kimyasal oksidasyon nispeten daha önemlidir (Janssen et al., 1989).

Biyolojik oksidasyon sırasında kimyasal oksidasyon da gerçekleşmektedir. Kimyasal oksidasyon biomas için gerekli olan sülfidin bir kısmını sistemden uzaklaştırmaktadır. Biyolojik oksidasyon sırasında gerçekleşen kimyasal oksidasyonun etkisini araştırmak için bazı deneyler yapılmıştır. Bunun için biyolojik oksidasyon için kullanılacak numune önce santrifüj edilip daha sonra kimyasal oksidasyon yapılmıştır. Burada santrifüj edilen numunenin biyolojik aktivitesi ihmal edilmiştir. Çalışma sonucunda kimyasal oksidasyonun toplam oksidasyondan %1 daha az olduğu bulunmuştur (Buisman et al., 1991). Yapılan diğer bir çalışmada 10 mg/L sülfid konsantrasyonunda biyolojik oksidasyon hızının kimyasal oksidasyon hızından 75 kat , 100 mg/L sülfid konsantrasyonunda 7 kat daha hızlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca 10 mg/L sülfid konsantrasyonunda kimyasal oksidasyonun biyolojik oksidasyonun %2'sinden daha az olduğu bulunmuştur. Ama 100 mg/L sülfid konsantrasyonunda %15 oranında kimyasal oksidasyonun gerçekleştiği gözlenmiştir (Buisman et al., 1990).

Kükürt veya sülfat üretimi ile sülfid yükleme hızı arasındaki ilişkiyi bulabilmek için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Oksijen konsantrasyonu 3-7 mg/L alınmıştır. 10 mg $S^2/mg\ N\ h$ 'in altında yapılan sülfid yüklemelerinde ortamda sadece sülfat oluşurken 43 mg $S^2/mg\ N\ h$ 'i aşan yüklemelerde sadece kükürdün olduğu bulunmuştur (Buisman et al., 1991). Başka bir çalışmada ise sülfid oksidasyon hızı, oksijen giderim verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamada, 1 mol sülfidin kükürde oksidasyonu için 0.5 mol oksijen gerektiği kabul edilmiştir. Ancak bu kabul düşük sülfid konsantrasyonlarında doğru olmayabilir. Çünkü daha büyük sülfid fraksiyonu sonucunda sülfid, sülfata veya sülfite dönüşmektedir. Ayrıca pH 8 ve 25 °C'de yapılan bir çalışmada, sülfid konsantrasyonunun 5 mg/L'yi, oksijen konsantrasyonunun 9 mg/L'yi aştığı durumlarda ortamda hiç sülfata rastlanmamıştır (Buisman et al., 1990).

Karışık kültürle yapılan bir sülfid oksidasyon denemesinde oksijen konsantrasyonu 3 mg/L ve sülfid konsantrasyonu 300 mg/L alındığında maksimum biyolojik spesifik oksidasyon hızı 0.5 mg $S^2/mg\ N\ dk$, 240 mg/L sülfid yükleme hızında ise 0.004 mg $S^2/mg\ N\ dk$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmada kimyasal oksidasyon hızı da göz önüne alınarak hesaplama yapılmıştır (Buisman et al., 1991).

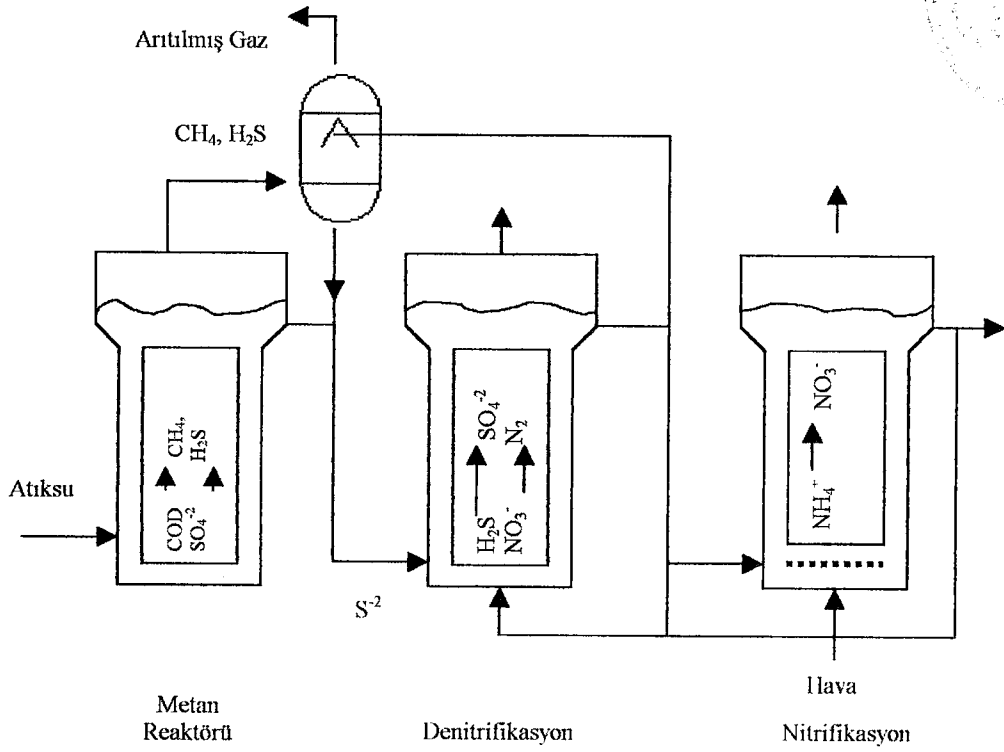
Denitrifikasyon ile Birleştirilmiş Sülfid Oksidasyonu

Denitrifikasyon, nitratin azot gazına dönüştürüldüğü bir biyokimyasal prosestir. Bu proses anaerobik ortamda nitrati elektron alıcı olarak kullanan hetotrofik bakteriler tarafından gerçekleştirilir. Bu mikroorganizmalar *Pseudomonas*, *Spirillum* ve *Bacillus*'tur (Timur ve ark., 1983). Çoğu denitrifikasyon mikroorganizmaları fakültatifdir ve eğer ortamda oksijen varsa oksijeni yükseltgeyici olarak kullanırlar (Henze et al., 1996).

Denitrifikasyon, atıksu arıtımında yaygın şekilde kullanılan bir prosestir. Denitrifikasyon prosesi azot gideriminin yanında sülfid giderimi içinde kullanılmaktadır. Denitrifikasyon için önemli bir iyon olan nitrat aynı zamanda sülfatın bulunduğu sularda sülfidin oluşumunu önlemek için kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada, 50 mM nitrat konsantrasyonunun anaerobik sülfat oksidasyonunu azalttığı bulunmuştur (Londry and Suffita, 1999). Atıksuya nitrat ilavesi ile sülfid gideriminin yapılması çok eski yıllardan beri bilinmektedir. Fakat bu yöntem daha çok kanalizasyon sistemlerinde sülfid oluşumunu önlemek için kullanılır. 1 g nitrat, en azından 29 gün sülfid üretimini durdurmaktadır (Jenneman et al., 1986).

Yapılan çalışmalarda aktif çamur sistemlerinde de denitrifikasyon işleminin gerçekleştiği bulunmuştur. Sedimentasyon tankında çamur çöktükten sonra, tankın dip kısımlarında anaerobik bir ortam oluşur ve burada denitrifikasyon işlemi gerçekleşir. Bu da aktif çamurdaki mikroorganizmaların denitrifikasyon yapabilme özelliğine sahip olduğunu göstermektedir (Henze et al., 1996).

Denitrifikasyon adınının sülfid oksidasyonu ile birleştirildiği bir sistem şekil 3.14'de gösterilmektedir.



Şekil 3.14. Denitrifikasyon ile Sülfid Oksidasyonunun Birleştirildiği bir Sistem (Türker, 2000)

Bu sistemde üç reaktör vardır. Birinci reaktörde, aktif çamur ve sülfat metanojen ve sülfat indirgeyen bakteriler tarafından metan ve sülfide dönüştürülür. Bu reaktörde üretilen sülfid, ikinci reaktörde denitrifikasyon için elektron verici olarak kullanılır. Denitrifikasyon reaktörünü terk eden sıvının bir kısmı gaz yıkama sistemine geri döndürülerek biyogazdaki H_2S 'in absorblanarak uzaklaştırılması sağlanır. Üçüncü reaktörde ise nitrifikasyon gerçekleşir ve bu reaktörde oluşan nitratin bir kısmı denitrifikasyon reaktörüne geri gönderilir. Nitrat burada elektron alıcı olarak kullanılır ve böylece tek bir reaktörde hem sülfid giderimi hem de azot giderimi sağlanır (Türker, 2000).

Bu yöntem akışkan yataklı bir denitrifikasyon reaktöründe denenmiş ve reaktördeki mikrobiyolojik özelliğin, fakültatif kemolitototrofik sülfid oksitleyen bakterilere (*Thiobacilli* gibi) benzediği bulunmuştur (Gommers et al., 1988). 35 °C'de akışkan yataklı bir reaktörde yapılan bir çalışmada mikroorganizma olarak maya özü kullanılmıştır. Sülfid ve asetat konsantrasyonu 0.3 mM alınmıştır. Çalışmada nitrat konsantrasyonu (1.5 mM), sülfid ve asetat konsantrasyonundan

oldukça yüksek alınmıştır ve reaktördeki hidrolik bekleme süresi yaklaşık 10 dk'dır. Çalışma sonucunda sülfid ($2-3 \text{ kg S}^2/\text{m}^3\text{gün}$), asetat ($4-6 \text{ kg C}/\text{m}^3\text{gün}$) ve nitrat ($5 \text{ kg N}/\text{m}^3\text{gün}$) sentetik bir atıksudan başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Sülfid oksidasyonu ile sülfidin elementel kükürt ve sülfata dönüştüğü gözlenmiştir. Çıkış atıksuyunda elementel kükürt, sülfid, tiosülfat ve polisüflitlere rastlanmamıştır. Denitrifikasyon reaktörüne sınırlı miktarda elektron verici (sülfid) ilave edildiği için çıkış atıksuyunda daima nitrat ve nitritin olduğu bunun yanında çok az miktarda azot gazının olduğu gözlenmiştir. Çalışmada ilk iki gün, biomas büyümesinin olmadığı beşinci gün sonunda ise biomas konsantrasyonunun artmaya başladığı ve 2 g VS gün^{-1} olduğu bulunmuştur. Ayrıca laboratuvar ölçekli çalışmalar için normal işletme şartları altında N_2O seviyesinin çok düşük olduğu bulunmuştur (Gommers et al., 1988).

Yine akışkan yataklı bir denitrifikasyon reaktörünün kullanıldığı diğer bir çalışmada pH 7, sıcaklık 35°C , sülfid ve asetat konsantrasyonu 0.3 mM ve nitrat konsantrasyonu 1.5 mM alınarak deneyler yapılmıştır (Gommers et al., 1988). Burada da sülfid ve asetat elektron verici olarak nitrat ise elektron alıcı olarak kullanılmıştır. Reaktöre nitrat ilave edildikten sonra sülfid ve asetat konsantrasyonunun hızlı bir şekilde azalmaya başladığı görülmüştür. Sülfat oluşum hızının sülfid giderim hızından daha düşük olduğu bulunmuştur. Sülfat oluşumunun yavaş olmasına rağmen eninde sonunda sülfidin tamamının sülfata dönüştüğü bulunmuştur. Ayrıca biomas partiküllerinin önemli miktarda ($0.026 \text{ mgS}^0/\text{mg VSS}^{-1}$) elementel kükürt içerdiği gözlenmiştir. Sülfid ve asetat oksidasyonu sırasında nitrat tüketiminin oldukça hızlı olduğu bulunmuştur. Bunun yanında reaktörde çok az miktarda nitritin olduğu gözlenmiştir. Nitrit, denitrifikasyon proseslerinde oluşan bir ara üründür ve reaktördeki biomas aktivitesi üzerinde negatif bir etkiye sahiptir. Çalışmada ortalama nitrat tüketim hızının nitrit tüketim hızından iki kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Nitritin yavaş tüketilmesi, elektron vericilerin daha yavaş yükseltgenmelerine sebep olmaktadır. Çalışmada elektron alıcı olarak nitrat yerine nitritin kullanılmasıyla, sülfid giderimi ile sülfat oluşumu arasındaki oranın neredeyse iki kat arttığı gözlenmiştir. Bu da nitrit varlığında elementel kükürt oluşumunun daha hızlı olabileceğini göstermektedir. Bu çalışmada elektron alıcı olarak oksijen yerine nitratın kullanılmasına rağmen nitrifikasyon ünitesinden bir miktar oksijenin sisteme karışabileceği düşünülmüştür. Fizikokimyasal sülfid

oksidasyon sistemlerinde oksijen varlığında ve düşük sülfid konsantrasyonlarında sistemde sülfid, tiosülfat, sülfat ve elementel kükürt olduğu bilindiği için bu çalışmada da tiosülfatların varlığı da dikkate alınmıştır. Çalışmada sisteme nitrat ilave edildikten sonra zaman aralığı olmaksızın tiosülfatın hemen sülfata dönüştüğü gözlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada denitrifikasyon reaktörüne bir anaerobik reaktörden besleme yapılmıştır. Bu atıksu içerisinde propionat gibi uçucu yağ asitleri bulunmaktadır. Bu nedenle propionat oksidasyonu da dikkate alınmıştır. Aktivite ölçümleri sonucunda biomasın propionatı bir bekleme fazı olmaksızın oksitleyebildiği ve nitratin büyük bir kısmının nitrite dönüştüğü gözlenmiştir. Bu bir elektron indirgenmesi olarak nitrite dönüşüm için nitratı kullanan fermentatif organizmalar tarafından propionatın parçalanabileceğini göstermektedir. Bu nedenle denitrifikasyon reaktörüne giriş suyundaki, propionat artışı sistemde nitrit konsantrasyonunun artmasına dolayısıyla sistemde elementel kükürdün oluşmasına neden olmaktadır. Elementel kükürdün biomas partiküllerine yapışıp sistemin performansını düşürmesinden dolayı akışkan yataklı reaktörlerde aşırı derecede elementel kükürdün oluşması istenmemektedir. Bu nedenle bu reaktörlerde nitrit oluşumunu önlemek için sistemde nitrat konsantrasyonu düşük tutulmalıdır. Çalışmada ayrıca substrat eksikliğinin biomas partikülleri üzerinde biriken elementel kükürdün tekrar indirgenmesine neden olduğu bulunmuştur (Gommers et al., 1988).

Denitrifikasyon prosesi üzerine sülfidin inhibitör etkisini araştırmak için yapılan deneylerde sisteme 3.7 mmol/l sülfid ve 30.45 mmol/l nitrat verilmiş ve nitrat, nitrit ve nitrit oksit ölçülmüştür. Sülfid konsantrasyonu 6.08 mg/L'ye kadar çıkarılmıştır. Çalışma sonunda düşük sülfid konsantrasyonlarında bile oldukça yüksek miktarda nitrit oksitin olduğu ve %56 üzerindeki nitrit oksit salınımlarının inhibisyona neden olduğu bulunmuştur. Ayrıca denitrifikasyon proseslerinde oluşan nitritin biomas aktivitesi üzerinde negatif bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Schönharting et al., 1998).

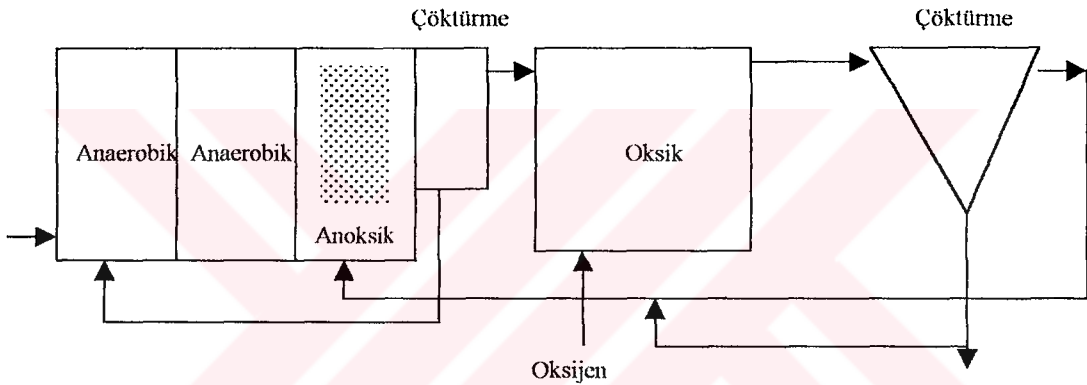
3.2.2.2.1.1. *Thiobacillus denitrificans* ile Sülfid Giderimi

Thiobacillus denitrificans, kemoliototrof fakültatif anaerob bir mikroorganizmadır. Bu mikroorganizmalar, nitratı elektron alıcı sülfidi elektron verici olarak kullanırlar ve anaerobik - anoksik şartların her ikisinde de sülfidi,

elementel kükürt, tiosülfat ve sülfata oksitleme özelliğine sahiptirler (Garuti et al., 1993).

Yapılan çalışmalarda yüksek konsantrasyonlardaki (5-8 mM) sülfid bileşiklerinin *Thiobacillus denitrificans* için toksik olduğu bulunmuştur. Ancak sülfidin büyüme sınırlayıcı faktör olarak kullanılması durumunda *Thiobacillus denitrificans* ortamda büyüyebileceği bulunmuştur (Sublette and Sylvester, 1986).

Thiobacillus denitrificans kullanılarak gerçekleştirilen sülfid oksidasyon ve denitrifikasyon sistemi (ANANOX (ANaerobic-ANoxic-Oxic) şekil 3.14'de gösterilmektedir.



Şekil 3.15. Pilot Ölçekli bir ANANOX Prosesi (Garuti et al., 1993)

ANANOX prosesi, aşırı çamur üretimi ve enerji tüketimini en aza indirmek ve organik madde, azot giderimi için dizayn edilen bir sistemdir. Sistemde ardışık olarak metan üretimi, sülfat indirgenmesi, denitrifikasyon, sülfid oksidasyonu ve nitrifikasyon işlemi gerçekleşmektedir (Garuti et al., 1993). Proses üç bölmeye ayrılmış anaerobik, anoksik reaktör ve bunu izleyen bir nitrifikasyon reaktöründen oluşmuştur. Sistemde anaerobik reaktörden gelen atıksu, artırılmış nitrifikasyon çıkış suyu ile anoksik reaktörde birleştirilir. Bunun sonucunda anoksik reaktörde bulunan *Thiobacillus denitrificans* yardımıyla sülfid sülfata oksitlenirken nitratta azot gazına indirgenerek sistemden uzaklaştırılır. Hem sülfid oksidasyonu hem de denitrifikasyon bir arada tek bir reaktörde gerçekleştiği için bu proses oldukça avantajlıdır (Garuti et al., 1993). Bu prosesin kullanıldığı bir çalışmada, 4.5 saat içerisinde reaktörde nitratin tamamen tükendiği gözlenmiştir. 1750 mg/L'ye kadar olan sülfid yüklemelerinde sistemde herhangi bir inhibisyonun olmadığı ve sistemde



sürekli olarak sülfatın oluştuğu buna karşılık 2000 mg/L'nin üzerindeki sülfid yüklemelerinde sistemde inhibisyonun olduğu ve sülfat oluşumunun azaldığı gözlenmiştir (Garuti et al., 1993).

H₂S giderimi için *Thiobacillus denitrificans*'ın kullanıldığı bir çalışmada sisteme 4-5 mmol H₂S/g biomas.h yükleme yapılmıştır. Çalışmada 18.3 mmol H₂S'in oksidasyonu sonucunda 18.8 mmol sülfat, 246 mg biomas üretimi ve 27 mmol nitrat, 2.2 mmol amonyum ve 31.8 meq hidroksil iyonu tüketimi gözlenmiştir. Çıkış gazındaki H₂S konsantrasyonunun oldukça düşük olduğu ve elementel kükürdün oluşmadığı gözlenmiştir. Sistemde OH⁻ tüketildiğinden reaksiyonun asit üreten bir reaksiyon olduğu bulunmuştur. Ayrıca sülfid sınırlaması durumunda sistemde nitritin oluşmadığı gözlenmiştir. Seyrelme hızının 0.03 h⁻¹ olduğu durumlarda büyüme verimi 9.41 g biomas/mol sülfid bulunmuştur (Sublette and Sylvester, 1986).

Thiobacillus denitrificans'ın anaerob bir bakteri olmasına rağmen aerobik şartlar altında sülfid giderimini yapıp yapmadığını araştırmak için çalışmalar yapılmıştır. Denemelerde oksijen konsantrasyonu oldukça düşük (45-150 µM) alınmıştır. Aerobik ve anaerobik reaksiyonların stokiyometrisi, bu operasyonun 26 günde kararlı hale geldiğini göstermiştir. Araştırma sonucunda, aerobik şartlar ve sülfid sınırlaması (<1 µM) altında elde edilen biomas veriminin anaerobik şartlar altında elde edilen biomas verimine göre oldukça düşük olduğu bulunmuştur. Burada oksijenin büyüme üzerine negatif bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir (Sublette, 1987). *Thiobacillus denitrificans* kullanılarak H₂S'in arıtıldığı bir sistemde aerobik şartlar altında maksimum biomas yüklemesi 15.1-20.9 mmol H₂S/g biomas.h, anaerobik şartlar altında ise 5.4-7.6 mmol H₂S/g biomas.h olarak bulunmuştur. Bu nedenle aerobik proseslerde daha yüksek hacimsel üretimin olacağı düşünülmektedir. (Sublette and Sylvester, 1987).

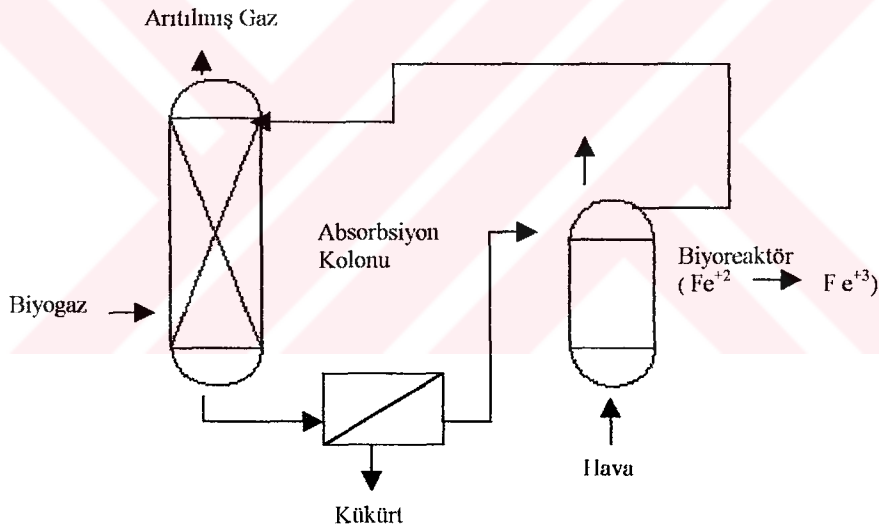
Diğer bir araştırmada ise, sürekli karıştırılmalı bir reaktörde immobilize edilmiş *Thiobacillus denitrificans*'ın yardımıyla gazdan H₂S uzaklaştırılmıştır. Bu çalışmada *Thiobacillus denitrificans*, aktif çamur tesisindeki flok oluşturan hetotroflarla birleştirilmiş bir kültür halinde kullanılmıştır. Immobilize edilmiş *Thiobacillus denitrificans*'ın kullanıldığı bir gaz arıtım sisteminde biomas konsantrasyonu

açısından bu mikroorganizmanın kendi kendini düzenleme özelliğinin olduğu bulunmuştur. Ayrıca MLSS konsantrasyonu artırıldığında, H_2S uzaklaştırma yüzdesinin azaldığı gözlenmiştir (Ongcharit et al., 1990).

3.2.2.2.1.2. *Thiobacillus ferrooxidans* ile Sülfid Giderimi

Kemoliotrofik bakteri olan *Thiobacillus ferrooxidans*, Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e yükseltgenmesi, biyoliçing, maden ocağı drenaj sularından ve kokulu gazlardan H_2S 'in uzaklaştırılması için kullanılır. *T. ferrooxidans* tarafından Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e yükseltgenmesi proses mühendisliği açısından oldukça önemlidir.

T. ferrooxidans yardımıyla biyogazdaki H_2S 'in demir ile elementel kükürde oksidasyonu şekil 3.16'daki proste gösterilmektedir (Türker, 2000).



Şekil 3.16. *Thiobacillus ferrooxidans* ile H_2S 'in Uzaklaştırıldığı Bir Sistem (Türker, 2000)

Bu sistemde Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e oksidasyonu, *T. ferrooxidans* ile doldurulmuş bir biofilm reaktöründe gerçekleştirilmektedir. H_2S absorpsiyon kulesine alttan girer ve Fe^{+3} içeren çözelti reaktörün üstünden gaza verilir. Arıtılmış gaz reaktörün üstünden çıkarken çözeltideki elementel kükürt koagülant ilavesi ile boyutu artırılarak filtrasyonla uzaklaştırılır. Daha sonra Fe^{+2} çözeltisi demir yükseltgenme tankına pompalanır ve burada demir yükseltgeyen bakteri *T. ferrooxidans* kullanılarak Fe^{+2} ,

Fe^{+3} 'e yükseltgenir. Yükseltgenmiş çözelti tekrar absorpsiyon kulesine geri döndürülür.

3.3. Hidrojen Sülfür Giderim Yöntemlerinin Değerlendirilmesi

Aktif karbon, kimyasal oksidasyon ve Fe_2O_3 gibi rejenere edilmeyen H_2S uzaklaştırma teknikleri gaz debisinin ve gazdaki H_2S içeriğinin düşük olduğu durumlarda uygundur. Yüksek gaz debilerinde ve yüksek H_2S konsantrasyonlarında rejenere edilebilen demir-redoks yöntemleri daha ekonomiktir.

Claus prosesine alternatif olarak geliştirilen sıvı-redoks prosesleri amin-claus prosesine göre daha ucuzdur. Ayrıca sıvı redoks proseslerinin kontrolü daha kolaydır. Gaz debisinde ve kompozisyonlardaki ani değişikliklerden daha az etkilenmektedir ve Claus prosesine göre daha az yer kaplamaktadır. Rejenere edilebilen sıvı redoks prosesleri ve biyolojik sülfid oksidasyonunun ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olmasına rağmen daha düşük toplam maliyete sahiptir. Kostik soda yöntemi gibi rejenere edilmeyen proseslerin ilk yatırım maliyeti düşüktür fakat işletme maliyeti yüksektir. Ayrıca rejenere edilmeyen proseslerden çıkan kimyasalların yaratacağı çevre sorunları göz ardı edilemeyecek kadar büyüktür (Türker, 2000).

Fizikokimyasal yöntemlere bir alternatif olarak geliştirilen biyoteknolojik yöntemler laboratuvar ve pilot ölçekte denenmiş olup endüstriyel boyutta yeni yeni uygulanmaya başlanmıştır. Ancak fotosentetik bakteriler kullanılarak H_2S uzaklaştırma yöntemi şimdiye kadar endüstriyel alanda kullanılamamıştır. Bunun nedeni, endüstriyel boyutta gerekli ışık enerjisinin sağlanamamasıdır. Ayrıca *T. denitrificans* ile H_2S giderimi, hızlı bir şekilde diğer fizikokimyasal H_2S giderim yöntemlerinin yerini almıştır. Bunun nedeni *T. denitrificans* ile H_2S gideriminin çok düşük enerji gerektirmesi, minimum atık üretmesi ve daha sonra kullanılabilecek yan ürünler oluşturmamasıdır (Sublette, 1986).

Japonya'da NKK şirketi Fe Şelat prosesine alternatif olarak BIO-SR adıyla bir proses geliştirilmiştir. Bu sistemde, demir redoks proseslerinde şelat kullanılmamış

ve Fe^{+2} nin rejenerasyonu immobilize *T. ferroxidans* ile yapılmıştır. Bu yöntem klasik kostik soda yöntemi ile kıyaslandığında üçte bir daha ucuzdur. Klasik aktif çamur yöntemindeki işletme maliyeti ile Fe_2O_3 yöntemi kıyaslandığında, klasik aktif çamur yönteminin üçte bir daha ucuz olduğu vurgulanmaktadır. Ayrıca biyolojik prosesin yatırım maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme maliyeti oldukça düşüktür. Şuanda ototrofik *Thiobacillus* türlerinin kullanıldığı prosesler endüstriyel boyutta uygulanmaktadır. (Türker, 2000).

Kimyasal ve biyolojik sülfid oksidasyonunun diğer sülfid giderim yöntemlerine göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar;

- Oksijenle yapılan sülfid oksidasyonu sistemlerinde havadan başka bir katalizör ve oksitleyici gerekli değildir. Diğer oksidantlar hem pahalı hem de çevre kirliliğine neden olurlar.
- Arıtılacak bir kimyasal çamur oluşmaz.
- Çok az bir biyolojik çamur üretilir.
- Enerji tüketimi düşüktür.
- Atıksudaki sülfid daha az zararlı (sülfat veya tiosülfat) veya zararsız (elementel kükürt) kükürt bileşiklerine dönüştürülür. Oluşan elementel kükürt geri kazanılabilir. Bundan dolayı bu sistem oldukça ekonomiktir (Buisman et al., 1990).

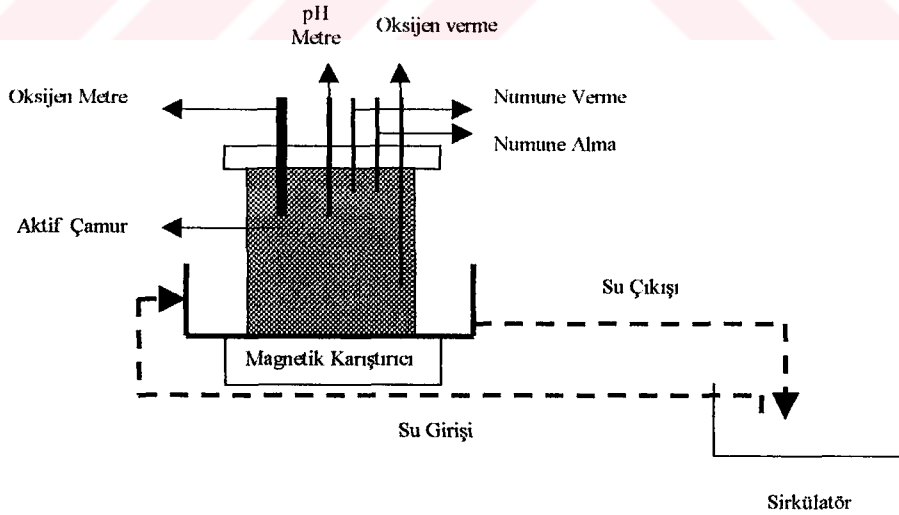
Ayrıca biyolojik sülfid oksidasyon sistemlerinde mikroorganizmalar bir katalizör görevi gördüğü için bu sistemlerde reaksiyon hızı oldukça yüksektir. Denitifikasyon ile birleştirilen sülfid oksidasyon sistemlerinde, azot ve sülfid giderimi tek bir reaktörde gerçekleştiği için bu yöntemde oldukça ekonomiktir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE YÖNTEMLER

4.1. Deney Düzenneği

Aerobik arıtma tesisindeki sedimantasyon tankından alınan aktif çamura stok sodyum sülfid ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi ilave edilerek biyolojik sülfid oksidasyonu ile sülfid giderimi için deneyler yapılmıştır. Çalışmada elektron alıcı kaynağı olarak saf oksijen ve potasyum nitrat (KNO_3) kullanılmıştır. pH ayarları 6 N HCl ve %30'luk NaOH ile yapılmıştır. Deneyde kullanılan sistem Şekil 4.1'de gösterilmiştir. 6 L alınan aktif çamur numunelerinde yapılan çalışmalarda pH , E588 marka pH-metre ile ölçülmüş ve sıcaklık, HAAKE D8 marka bir sirkülatör ile sabit tutulmuştur. Karışım, IKAMAG REC-G marka bir magnetik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Çözünmüş oksijen konsantrasyonu ve sıcaklık WTW Oxi 323 model bir oksijen metre ile ölçülmüştür.

Deneyde 6 litrelik paslanmaz çelik çapı 10 cm, yüksekliği 20 cm üstü kapalı hava geçirmez muhafazalı bir kesikli reaktör kullanılmıştır. Reaktör kapağında oksijen metre, pH metre, numune alma, verme ve oksijen verme için delikler açılmıştır.



Şekil 4.1. Deneysel Düzenek

İstenilen sıcaklık sağlandıktan sonra reaktöre elektron alıcı kaynağı (potasyum nitrat veya saf oksijen) ve azot ortamında çözülerek hazırlanan sodyum sülfid

çözeltisi ilave edildikten sonra pH ayarı yapılmıştır. Enjektör kullanılarak reaktörden belli aralıklarla numuneler alınıp sülfid, sülfat ve nitrat konsantrasyonları ölçülmüştür. Buradan spesifik sülfid giderim hızı, ilk sülfid giderimine (ilk hıza) göre denklem (4.1) kullanılarak $g S^{-2}/g VSS.h$ cinsinden bulunmuştur.

$$q_{S^{-2}} = \frac{dC}{dt} \frac{1}{VSS} \quad (4.1)$$

4.2. Analiz Yöntemleri

4.2.1. Toplam Sülfid ($H_2S + HS^{-} + S^{-2}$) Tayini

Çalışmada toplam sülfid tayini iyodimetrik yöntem (Standarts Methods, 1989) ile yapılmıştır. 500 mL'lik bir erlene bir miktar 0.025N iyot çözeltisi konulur. Üzerine 2 mL 6N HCl ilave edilir. Çözelti altından 200 mL numune eklenir. Eğer iyot rengi kaybolursa bir miktar daha iyot çözeltisi ilave edilir. Üzerine mavi renk oluşana kadar nişasta çözeltisi konulur ve 0.025N sodyum tiosülfat ($Na_2S_2O_3$) çözeltisi ile mavi renk kaybolana kadar titre edilir. İlave edilen iyot miktarı ve sodyum tiosülfat sarfiyatı kullanılarak aşağıdaki formülle toplam sülfid konsantrasyonu mg/L cinsinden hesaplanmıştır.

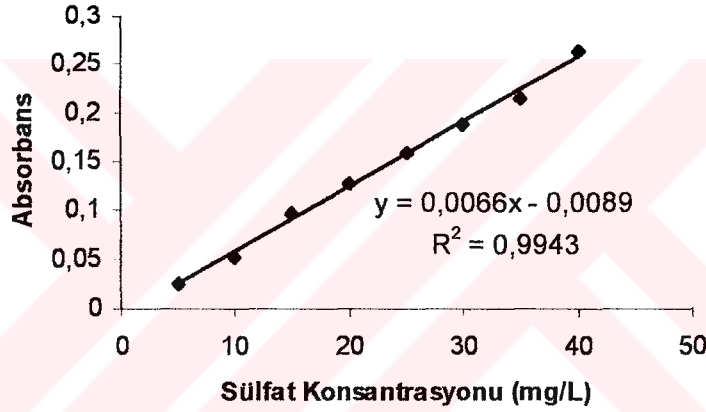
$$mgS^{-2} / L = \frac{[(Ax B) - (Cx D)]}{mL Numune} \times 16.000$$

- A : İlave edilen iyot çözeltisi (mL)
- B : İyot çözeltisinin normalitesi
- C : Sodyum tiosülfat sarfiyatı (mL)
- D : Sodyum tiosülfatın normalitesi

Sülfid analizinde renk oluşumunun daha kolay gözlenmesi için alınan numuneler belli oranlarda seyreltilmiştir. Seyreltme işlemleri azot gazından geçirilen saf su ile yapılmıştır. Tüm deneylerde deneysel hataları en aza indirmek için iyot çözeltisi ile geri titrasyon yapılarak sülfid tayini yapılmıştır.

4.2.2. Sülfat Tayini

Sülfat tayini türbidimetrik yöntem (Standarts Methods, 1989) ile yapılmıştır. 100 mL numune alınır. Üzerine 20 mL tampon çözeltisi (30g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1 g KNO_3 , 20 mL CH_3COOH (%99)) ilave edilir. 1 dakika sabit hızda karıştırdıktan sonra bir miktar BaCl_2 ilave edilir ve tekrar 1 dakika karıştırılır. Numune 5 dakika bekletildikten sonra 420 nm’de spektrofotometrede (CADAS-30S) absorbans okunur. Okunan absorsorbans değeri önceden hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisi formülünde yerine konularak sülfat konsantrasyonu mg/L cinsinden bulunur. Şekil 4.2’de hazırlanan kalibrasyon eğrisi gösterilmektedir. Deneysel sonuçlar Ek 1’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Sülfat Tayini için Hazırlanan Kalibrasyon Eğrisi

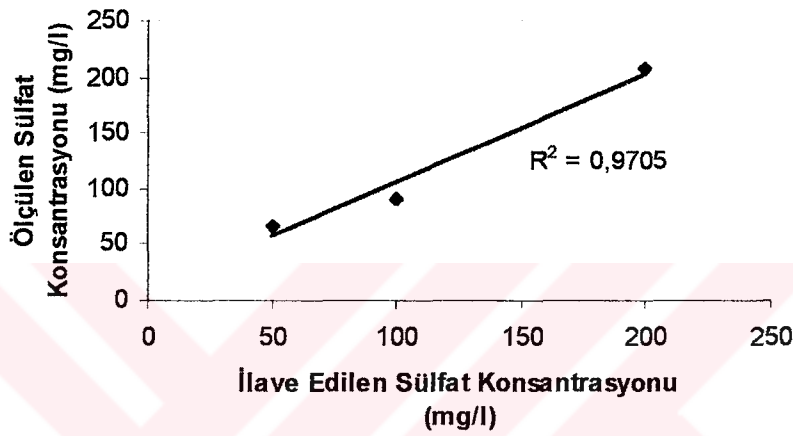
Şekil 4.2.’deki grafikten kalibrasyon eğrisinin formülü;

$$y = 0.0066x - 0.0089 \quad R^2 = 0.994$$

bulunmuştur.

Çalışmada, sülfat analizi için alınan numuneler 1 dk boyunca santrifüj (NÜVEFÜJ 815 markalı; 4000 devir/dk) edilmiş ve sıvı faz kullanılarak sülfat konsantrasyonu ölçülmüştür. Ayrıca atıksuyun renginden kaynaklanabilecek hataları önlemek için BaCl_2 ilave edilmeden önceki numune, kör olarak kullanılarak sülfat tayini yapılmıştır.

Çalışmada santrifüj işleminden dolayı anında sülfat analizi yapmak mümkün olmamıştır. Ayrıca türbidimetrik yöntemle renkli sıvılarda yapılan sülfat analizi, tam doğru sonuçlar vermemektedir. Bu nedenle sülfat ölçümünün ne kadar doğru sonuçlar verdiğini göstermek amacıyla bir kalibrasyon denemesi yapılmıştır. Bu amaçla aktif çamura konsantrasyonu bilinen 50, 100, 200 mg/L sodyum sülfat (Na_2SO_4) çözeltisi ilave edilmiştir. Aktif çamura sülfat ilavesi yapılmadan önce ve sonra sülfat analizi yapılmış ve şekil 4.3'deki grafik elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar Ek 1'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Sülfat Tayini için Kalibrasyon Grafiği

Şekil 4.3'de anlaşıldığı gibi aktif çamurda yapılan sülfat analizi %97 doğru sonuç vermektedir. Fakat analizin anında yapılamayışı sonuçların yanlış çıkmasına neden olmuş olabilir. Bu sistemlerdeki sülfat tayininde, çamur içinde sülfatı anında ölçebilecek daha gelişmiş yöntemler kullanılarak sülfat oluşum mekanizması tam olarak izlenebilir.

4.2.3. Nitrat Tayini

Dr. Lange kitleriyle ölçülmüştür. Ölçüm aralığına göre 1 mL veya 0.2 mL A çözeltisi ve 1 mL veya 0.2 mL numune tüpe konulup çalkalanır. 15 dakika bekletildikten sonra spektrofotometrede ölçüm yapılır. Numunenin nitrat konsantrasyonu mg/L cinsinden okunmuştur. Deneyde nitrat konsantrasyonu, sadece başlangıç (O.) ve bitiş (19. dk) anında (pH 8 ve sıcaklık 35 °C hariç) ölçülmüştür.

4.2.4. Toplam Katı Madde Tayini (TKM)

Önceden nemi alınan, ağırlığı bilinen 0,40 µm'lik filtre kağıdından 1 mL numune süzülür. 105 °C'de 2 saat etüvde (Dedeoğlu markalı) kurutulur ve tartılır. Aşağıdaki formülle numunenin toplam katı madde konsantrasyonu g/L cinsinden hesaplanmıştır.

$$TKM = (A - B) / \text{Numune Hacmi}$$

A : İlk Tartım (g)

B : Son Tartım (g)

4.2.5. Askıda Uçucu Katı Madde Tayini (VSS)

Numune santrifüj edilir. Çöken çamur 105 °C'de 24 saat kurutulur. Porselen krozenin ilk ağırlığı tartılır. Etüvde kuruyan numuneden krozeeye yaklaşık 1-2 g alınarak tekrar bir tartım alınır. Kuru çamur 550 °C'de kül fırınında (Nüve MF 120 markalı) 30 dakika yakılır ve son tartım alınır. Aşağıdaki formülle numunenin aktif çamur içeriği % cinsinden hesaplanmıştır.

$$\%VSS = \frac{[(B - A) - (C - A)]}{(B - A)} \times 100$$

A : Kroze Ağırlığı (g)

B : Numune+Kroze Ağırlığı (g)

C : Yanma Sonrası Numune+Kroze Ağırlığı (g)

4.2.6. Toplam Azot Tayini (Kjeldahl Azot)

Toplam azot tayini, distilasyon ve titrasyon yöntemiyle yapılmıştır. 105 °C'de 2 saat kurutulan çamurdan 0.6 g alınır, 3 g karışım indikatörü (Selen reaktifi; CuSO₄ + K₂SO₄), %98'lik H₂SO₄'den 20 mL ilave edilir. 400 °C'ye ayarlanmış olan yakma ünitesinde (Gerhard markalı) sıvı rengi berrak mavi-yeşil

oluncaya kadar yakma devam edilir. Numuneler saf su ile çalkalanarak 100 mL'ye tamamlanır. Daha sonra distilasyon ünitesine 20 mL numune ve 25 mL %30'luk NaOH konularak pH yükseltilir ve distile edilir. Bu arada 25 mL %3'lük borik aside birkaç damla protein indikatörü (Brom krezol + Metil red) konularak pembe renkli bir çözelti elde edilir. Bu çözelti distilasyon ünitesine yerleştirilerek distilasyon sonucunda açığa çıkan amonyak gazı borik asitte tutulur ve pembe renkli çözelti yeşil olmaya başlayınca 8 dakika süre tutulur. Süre bitince yeşil renkteki borik asit çözeltisi 0.1N H₂SO₄ ile titre edilir. Daha sonra aşağıdaki formülle numunedeki toplam azot miktarı % cinsinden hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Toplam Azot} = \frac{S \times F \times 1.4 \times SF \times 100}{T}$$

- S : Sarfiyat (mL)
 F : 0.1 N H₂SO₄'in Faktörü
 SF : Seyrelme Faktörü
 T : Kurutulan çamurdan alınan tartım (600 mg)

Tüm deneylerde, sıcaklık ve pH'daki değişim %1'den azdır. Ayrıca çalışmada elementel kükürt ve oluşan diğer kükürt bileşiklerinin analizi yapılmamıştır.

Deneyler, değişik pH, sıcaklık ve aktif çamur konsantrasyonlarında (VSS) yapılmıştır. Çalışmada pH'ın, sıcaklığın, iki farklı elektron alıcı kaynağı olan nitrat ve oksijenin ve aktif çamur konsantrasyonunun spesifik sülfid oksidasyon hızı üzerine etkisi araştırılmıştır.



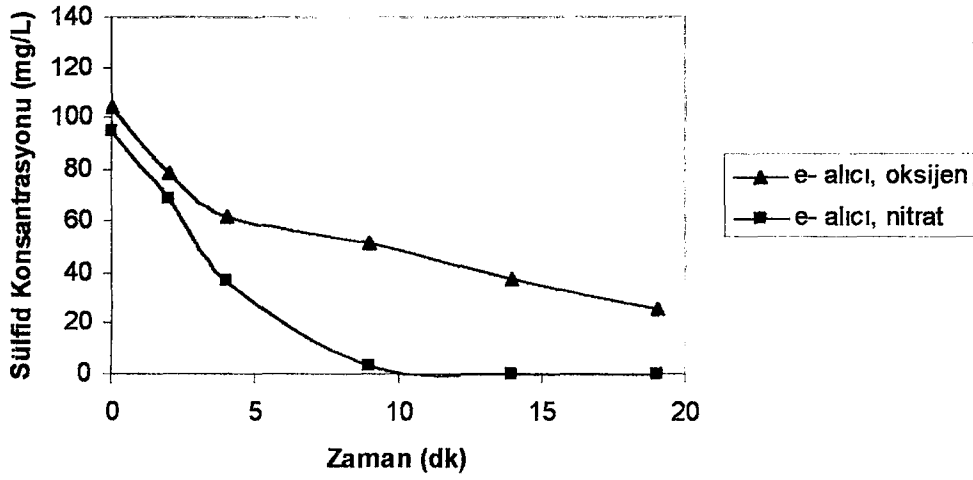
5. BİYOLOJİK SÜLFİD OKSİDASYONU ÜZERİNE ÇEVRESEL KOŞULLARIN ETKİSİ

5.1. Giriş

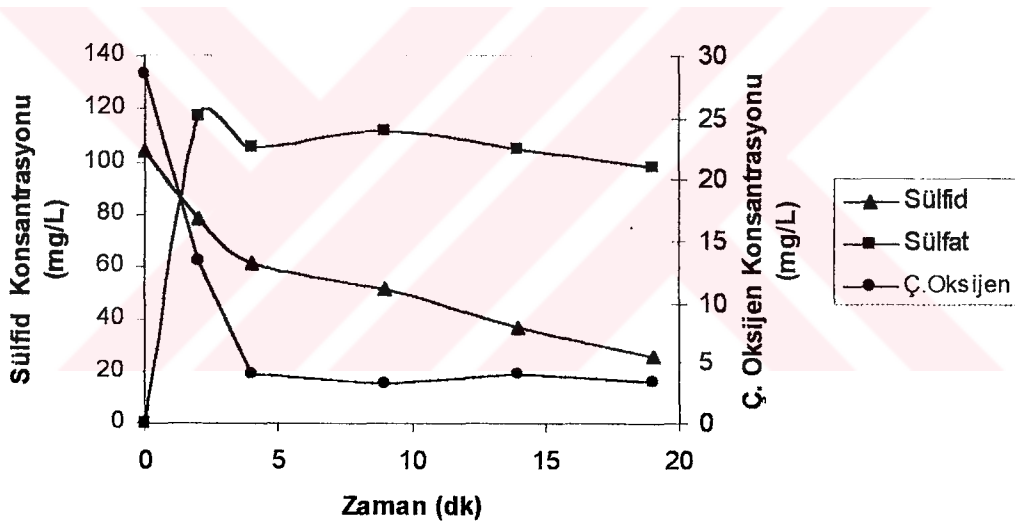
Bu bölümde, biyolojik sülfid gideriminde en uygun şartların bulunabilmesi için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, sürenin etkisi, pH'ın H₂S kaybına ve sülfid giderimine etkisi, aktif çamurun sülfid oksidasyonu üzerine etkisi, pH ve sıcaklığın spesifik sülfid oksidasyon hızı üzerine etkisi ve aktif çamur konsantrasyonunun spesifik sülfid oksidasyon hızı üzerine etkisi araştırılmıştır.

5.2. Sürenin Etkisi

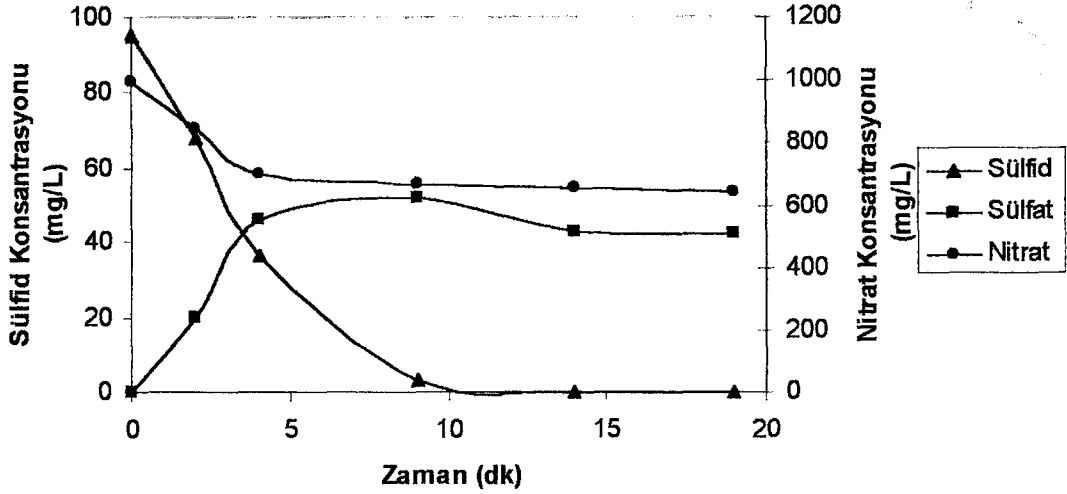
Sülfid giderimi üzerine sürenin etkisini belirlemek için, iki farklı elektron alıcı kullanılarak iki çeşit deneme yapılmıştır. İlk denemede aktif çamura içerisinde yaklaşık olarak 1000 mg/L nitrat olacak şekilde potasyum nitrat çözeltisi ve 100 mg/L sülfid olacak şekilde sodyum sülfid çözeltisi ilave edilmiştir. İkinci denemede ise elektron alıcı kaynağı değiştirilerek aktif çamura 28-30 mg/L saf oksijen ve 100 mg/L sülfid olacak şekilde sodyum sülfid çözeltisi ilave edilmiştir. Oksijenle yapılan denemede sisteme sürekli saf oksijen verilmiştir. Her iki denemede de aktif çamur konsantrasyonu (VSS) 5.65 g/L, pH 8, sıcaklık 35 °C ve reaksiyon süresi 19 dk alınarak sülfid konsantrasyonundaki değişim incelenmiştir. Deney sonuçlarına her iki elektron alıcının kullanıldığı durumlarda sülfid konsantrasyonunun zamana göre değişimi Şekil 5.1'de gösterilmektedir. Şekil 5.2'de, elektron alıcı olarak oksijenin kullanıldığı deneyde sülfid giderimine karşılık sülfat oluşumu ve oksijen konsantrasyonundaki değişim gösterilmektedir. Şekil 5.3'de ise elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı deneyde sülfid giderimine karşılık sülfat oluşumu ve nitrat konsantrasyonundaki değişim gösterilmektedir. Deneysel sonuçlar Ek 2 ve Ek 3'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Sülfid Giderimi Üzerine Sürenin Etkisi (pH 8, sıcaklık 35 °C ve VSS=5.65g/l)



Şekil 5.2. Sülfid Giderimine Karşılık Sülfat Oluşumu ve Oksijen Tüketimi (e⁻ alıcı oksijen, pH 8, sıcaklık 35 °C ve VSS=5.65 g/l)



Şekil 5.3. Sülfid Giderimine Karşılık Sulfat Oluşumu ve Nitrat Tüketimi (e⁻ alıcı nitrat, pH 8, sıcaklık 35 °C ve VSS=5.65 g/l)

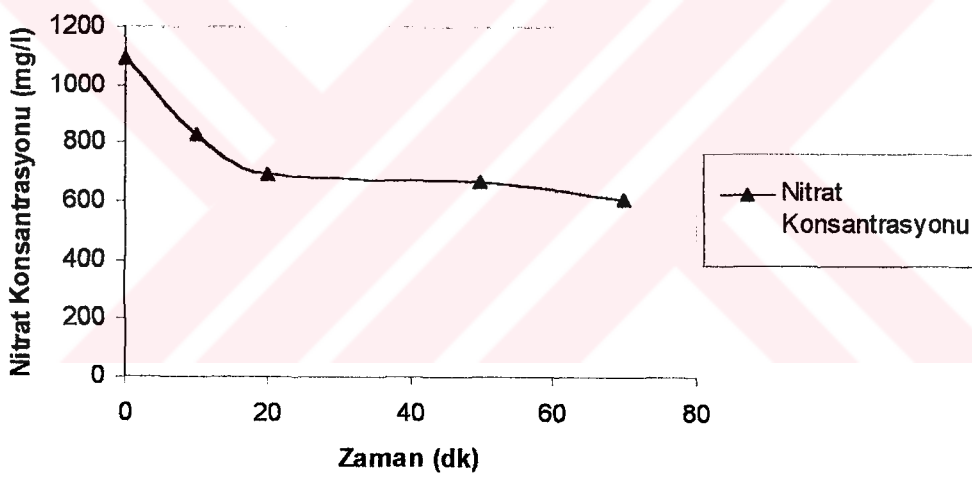
Şekil 5.1'de görüldüğü gibi elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı denemelerde sülfid giderimi daha hızlı olduğu, oksijenin kullanıldığı denemelerde ise sülfid gideriminin daha yavaş olduğu bulunmuştur. Nitrat kullanıldığında, yaklaşık ilk on dakikada ortamdaki sülfid tükenmiştir. Oksijen kullanıldığında ise sülfid konsantrasyonunun belli değere düştükten sonra sabit kaldığı ve reaksiyon süresi (19 dk) boyunca fazla bir değişim göstermediği gözlenmiştir.

Şekil 5.2'de görüldüğü gibi elektron alıcı olarak oksijenin kullanıldığı sistemlerde sülfidin bir kısmı sülfata dönüşmüştür ve oksijen tüketimi sülfid tüketimine göre daha fazladır. Ayrıca deneylerin çoğunda oksijen konsantrasyonu sürekli salınım göstermiştir. Bunun nedeni, oksijenin hem mikroorganizmalar tarafından enerji elde etmek ve çoğalma için kullanılması hem de sülfid oksidasyonu sırasında elektron alıcı olarak kullanılması olabilir. Diğer sıcaklık ve pH'larda yapılan deneylerde elde edilen veriler ve grafikler Ek 2 ve Ek 3'de verilmiştir.

Şekil 5.3'de görüldüğü gibi elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı sistemlerde sülfidin bir kısmının sülfata dönüştüğü ve sülfid gideriminin, nitrat tüketimine göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Yaklaşık %100 sülfid giderimine karşılık nitrat tüketimi %35'tir.

Elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı sistemlerde nitrat hem azot kaynağı olarak denitrifikasyonda hem de elektron alıcı kaynağı olarak sülfid oksidasyonunda kullanılmaktadır. Tüm deneylerde nitrat konsantrasyonu yüksek alındığı (1000 mg/L) için reaksiyon süresi sonunda ortamda nitratın kaldığı gözlenmiştir.

Sistemde sülfid oksidasyonunun yanı sıra denitrifikasyon işlemi de gerçekleşmektedir. Denitrifikasyon işlemi sırasındaki nitrat tüketiminin ne kadar olduğunu bulabilmek için bir deneme yapılmıştır. Bu amaçla pH 7 ve sıcaklık 35 °C’de aktif çamura sadece 1000 mg/L nitrat ilave edilerek 70 dk boyunca sistemin denitrifikasyon kapasitesi ölçülmüştür. Deney esnasında ilk 5-10 dk da pH artma eğilimi göstermiştir. Bunun nedeni, denitrifikasyon esnasında alkalinite üretilmesidir. Şekil 5.4’de aktif çamurun denitrifikasyon kapasitesi gösterilmektedir. Deneysel sonuçlar Ek 4’de verilmiştir.



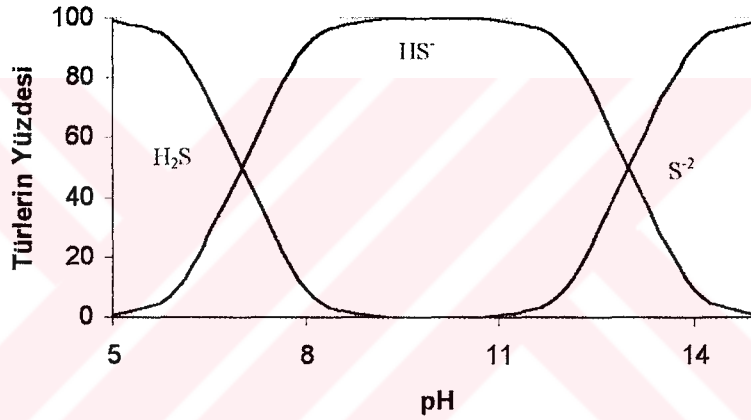
Şekil 5.4. Aktif Çamurun Denitrifikasyon Kapasitesi (pH 7, sıcaklık 35 °C)

Şekil 5.4’de görüldüğü gibi ilk 20 dk nitrat konsantrasyonu sürekli azalırken daha sonra sabit kalma eğilimindedir. Bunun nedeni, 20 dk sonunda ortamdaki karbon kaynağının tükenmiş olabileceğidir. 70 dk sonunda nitratın yaklaşık %44.3’ü denitrifikasyon sonucu tüketilmiştir. 20 dk sonunda nitratın sadece %36.4’ü tüketilmiştir. Yani 20 dk sonunda, sadece denitrifikasyon işlemi için nitratın yaklaşık %36.4’ü harcanmaktadır. Oysa sülfid oksidasyon sistemlerinde nitrat hem denitrifikasyon hem de sülfid oksidasyonu için kullanılmaktadır. Bu durumda nitratla yapılan sülfid oksidasyon sistemlerinde nitrat tüketimi daha fazla olacaktır.

Çalışmada yapılan tüm deneyler sonucunda, 19 dk sonunda nitratin yaklaşık %35-55'nin hem denitirifikasyon hem de sülfid oksidasyonu için kullanıldığı bulunmuştur.

5.3. pH'ın H_2S Kaybına Etkisi

Çözeltideki H_2S 'in molar fraksiyonu çözeltinin pH'ına bağlıdır. pH düştükçe çözeltideki iyonlaşan H_2S 'in yüzdesi artmaktadır. (2.3) ve (2.4)'de verilen denklemler kullanılarak, çalışmada kullanılan 100 mg/L sülfid varlığında değişik pH'larda oluşan H_2S , HS^- ve S^{2-} konsantrasyonları hesaplanmıştır. Şekil 5.5'de bu çalışmada, değişik pH değerlerinde oluşan sülfid türlerinin yüzdesi gösterilmektedir.



Şekil 5.5. Değişik pH Değerlerinde Oluşan Sülfid Formları

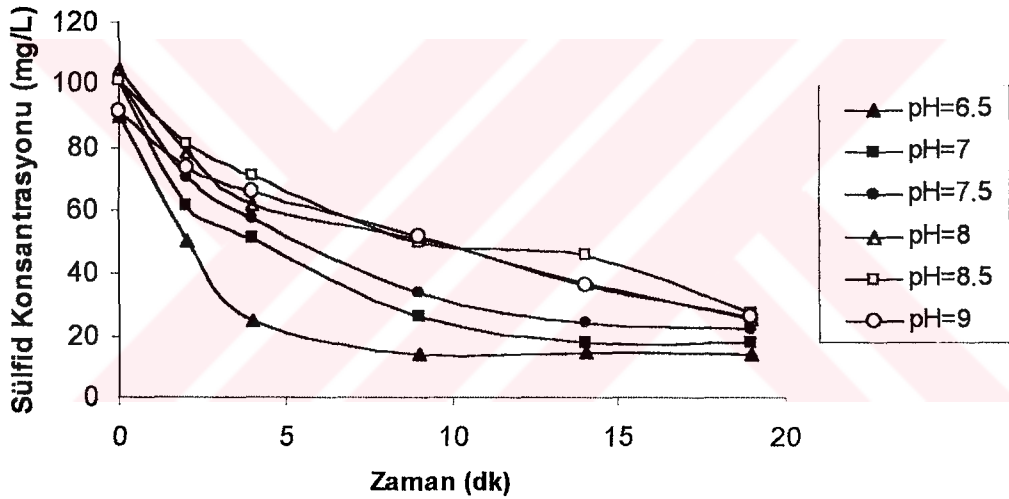
Şekil 5.5'de görüldüğü gibi pH düştükçe H_2S gazının yüzdesi artmaktadır, yani H_2S 'in bir kısmı atmosfere uçmaktadır. Özellikle çalışılan pH aralıklarında (6.5-9), bir miktar H_2S kaybı söz konusudur. Oksijen ile yapılan sülfid oksidasyonu deneylerinde H_2S kaybı ölçülemediği için çalışmada atmosfere uçan H_2S miktarı ihmal edilmiştir. Ayrıca çalışılan pH aralıklarında sistemde bisülfid (HS^-) türünün mevcut olduğu görülmektedir.

5.4 pH'ın Sülfid Giderimi Üzerine Etkisi

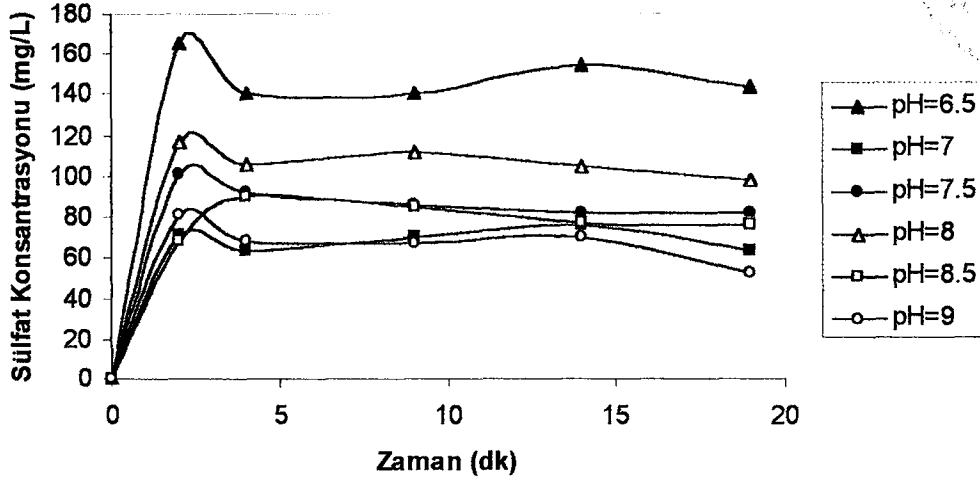
pH'ın, sülfid giderimi üzerine etkisini araştırmak için iki farklı elektron alıcı kaynağı kullanılarak sıcaklık 35 °C ve pH 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5 ve 9.0'da deneyler yapılmıştır. Deneysel sonuçlar Ek 2 ve Ek 3'de verilmiştir.

Elektron alıcı olarak oksijen kullanıldığında;

Şekil 5.6'da, sıcaklık 35 °C'de aktif çamur konsantrasyonlarının birbirine yakın alındığı deneylerde sülfid giderimi ile pH arasındaki ilişki gösterilmektedir. Şekil 5.7'de ise bu deneyde sülfid giderimine karşılık sülfat oluşumunun zamana göre değişimi gösterilmektedir.



Şekil 5.6. pH'ın Sülfid Giderimi Üzerine Etkisi (e⁻ alıcı oksijen ve sıcaklık 35 °C)



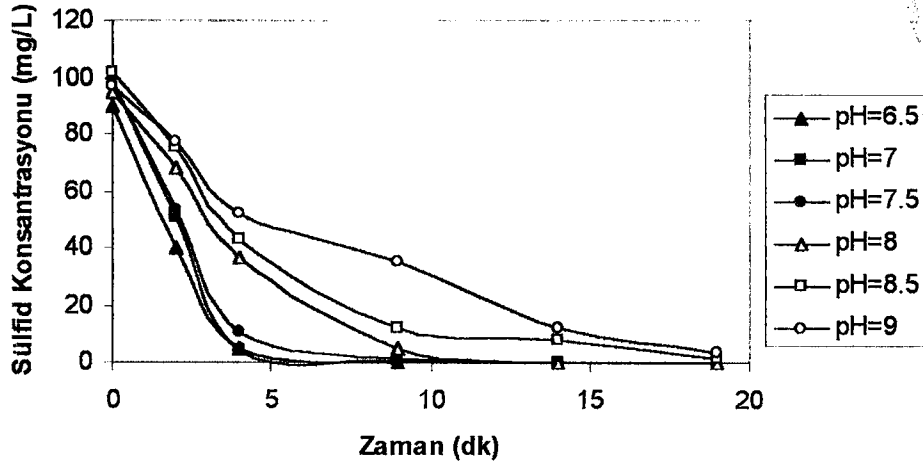
Şekil 5.7. Sülfid Giderimine Karşılık Sülfat Oluşumunun Zamana göre Değişimi (e⁻ alıcı oksijen ve sıcaklık 35 °C)

Şekil 5.6'da görüldüğü gibi oksijenin kullanıldığı deneylerde pH arttıkça sülfid giderimi azalmaktadır. Aslında düşük pH'larda daha yüksek sülfid giderimi sağlanmaktadır. Fakat özellikle pH < 7 olduğunda sistemde H₂S oluştuğundan sülfid oksidasyon sistemlerinde optimum pH 8 olarak belirlenmiştir.

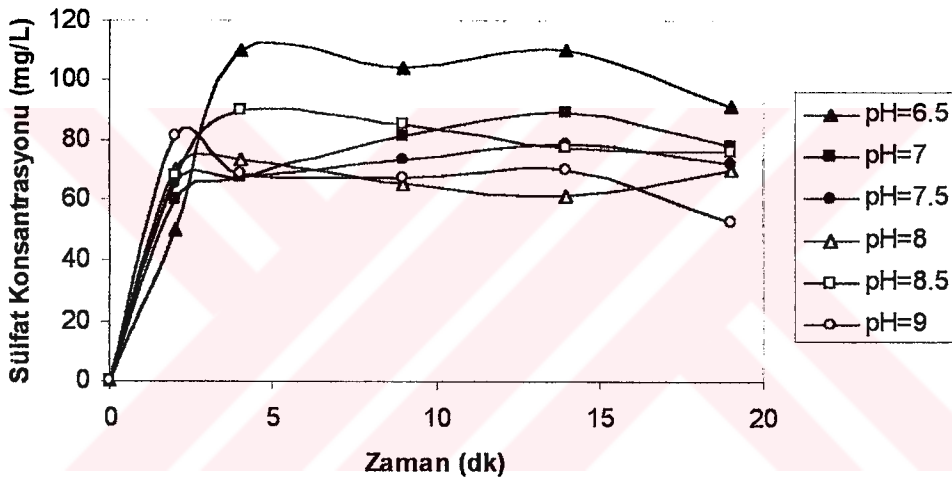
Şekil 5.7'de görüldüğü gibi maksimum sülfat oluşumu pH 6.5'da sağlanırken en düşük sülfat oluşumu pH 9'da sağlanmıştır. Bu da şekil 5.6'daki grafiği doğrulamaktadır. Yani maksimum sülfid giderimi olduğunda, maksimum sülfat oluşumu gerçekleşmiştir.

Elektron alıcı olarak nitrat kullanıldığında;

Şekil 5.8'de, sıcaklık 35 °C'de aktif çamur konsantrasyonlarının birbirine yakın alındığı deneylerde sülfid giderimi ile pH arasındaki ilişki gösterilmektedir. Şekil 5.9'da ise bu deneyde sülfid giderimine karşılık sülfat oluşumunun amana göre değişimi gösterilmektedir.



Şekil 5.8. pH'nin Sülfid Giderimi Üzerine Etkisi (e^- alıcı nitrat ve sıcaklık 35 °C)



Şekil 5.9. Sülfid Giderimine Karşılık Sülfat Oluşumunun Zamana göre Değişimi (e^- alıcı nitrat ve sıcaklık 35 °C)

Şekil 5.8'de görüldüğü gibi nitratın kullanıldığı deneylerde de pH arttıkça sülfid giderimi azalmaktadır. Burada da tüm pH'larda sülfid giderimi gerçekleşmektedir. Ama nitratın elektron alıcı olarak kullanıldığı sistemler genellikle denitrifikasyon sistemleriyle birleştirildiği için pH'ın denitrifikasyon işlemi için de uygun olması gerektiği unutulmamalıdır.

Şekil 5.9'da görüldüğü gibi maksimum sülfat oluşumu pH 6.5'da sağlanırken en düşük sülfat oluşumu pH 8.5-9'da sağlanmıştır. Bu da şekil 5.8'deki grafiği



doğrulamaktadır. Yani maksimum sülfid giderimi olduğunda, maksimum sülfat oluşumu gerçekleşmiştir.

Tüm çalışmalarda deneye başlamadan önce aktif çamurdaki ilk sülfat konsantrasyonu 3-10 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu değer oldukça düşük olduğu için başlangıç sülfat konsantrasyonu sıfır olarak kabul edilmiştir.

Ayrıca her iki elektron alıcı kullanılarak hesaplanan reaksiyon stokiometrisine göre 100 mg/L sülfid kullanıldığında 300 mg/L sülfatın oluşması gerekmektedir. Ama yapılan deneylerin hiçbirinde sülfat konsantrasyonu bu kadar yüksek bulunmamıştır. Bundan dolayı sistemde elementel kükürt veya diğer kükürt bileşiklerinin oluştuğu düşünülmektedir.

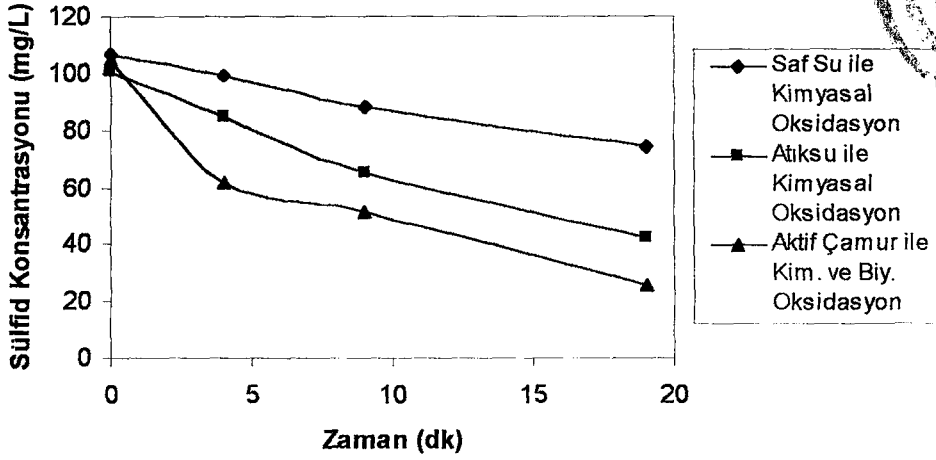
Bazı deneylerde pH 8-8.5 ve 9'da çamurda hafif bir sarı rengin oluştuğu gözlenmiştir. Bu da sistemde elementel kükürdün oluştuğunu düşündürmektedir.

5.5. Aktif Çamurun Sülfid Oksidasyonu Üzerine Etkisi

Aktif çamurun sülfid oksidasyonu üzerinde katalitik bir etkiye sahip olup olmadığını araştırmak için üç deneme yapılmıştır. Birinci denemede elektron alıcı olarak oksijen ve sonra nitrat kullanılarak pH 8 ve sıcaklık 35 °C'de saf su ile kimyasal sülfid oksidasyonu araştırılmıştır. İkinci denemede aynı şartlar altında saf su yerine aktif çamurdaki atıksu (mikroorganizma yok) kullanılarak kimyasal sülfid oksidasyonu araştırılmıştır. Üçüncü denemede ise aynı şartlar altında aktif çamur kullanılarak kimyasal ve biyolojik sülfid oksidasyonu yani toplam oksidasyon araştırılmıştır.

Elektron alıcı olarak oksijen kullanıldığında;

Şekil 5.10'da pH 8 ve sıcaklık 35 °C'de saf su, atıksu ve aktif çamur kullanılarak yapılan kimyasal ve biyolojik sülfid oksidasyonu gösterilmektedir. Deneysel sonuçlar Ek 5, Ek 6 ve Ek 2'de verilmiştir.



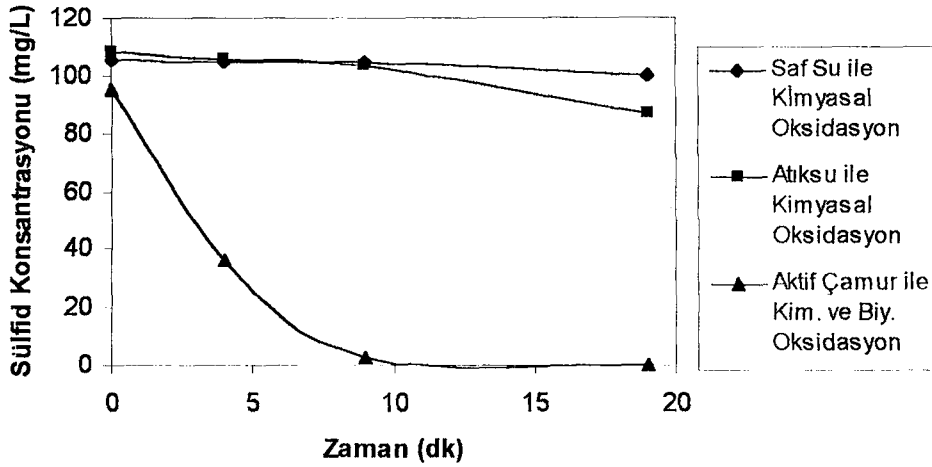
Şekil 5.10. Oksijenle Yapılan Sülfid Oksidasyonunda Aktif Çamurun Katalitik Etkisi (e^- alıcı oksijen, pH 8, sıcaklık 35 °C ve VSS=5.65 g/l)

Şekil 5.10'da görüldüğü gibi oksijenle yapılan sülfid oksidasyonu denemelerinde, aktif çamur kullanıldığında sülfid gideriminin daha hızlı olduğu bulunmuştur. Kimyasal sülfid oksidasyonunda, saf su ile yapılan denemede 19 dk sonunda sülfidin %33'ü giderilmiştir. Atıksu ile yapılan denemede sülfidin %57'si, aktif çamur ile yapılan denemede ise sülfidin yaklaşık %79'u giderilmiştir. Atıksu ile yapılan kimyasal sülfid oksidasyon denemesinde sülfid giderimi, saf su ile yapılan denemeye göre daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeninin atıksu içinde bazı iz elementlerin katalitik etkisinin olabileceği düşünülmektedir.

pH 8 ve sıcaklık 25 °C'de yapılan bir çalışmada da biyolojik oksidasyon hızının kimyasal oksidasyon hızından yüksek olduğu bulunmuştur (Janssen et al., 1989). Şekil 5.10'da görülen grafikte bu sonucu doğrulamaktadır.

Elektron alıcı olarak nitrat kullanıldığında;

Şekil 5.11'de ise pH 8 ve sıcaklık 35 °C'de saf su, atıksu ve aktif çamur kullanılarak yapılan kimyasal ve biyolojik sülfid oksidasyonu gösterilmektedir. DeneySEL sonuçlar Ek 5, Ek 6 ve Ek 3'de verilmiştir.



Şekil 5.11. Nitrat ile Yapılan Sülfid Oksidasyonunda Aktif Çamurun Katalitik Etkisi (e^- alıcı nitrat, pH 8, sıcaklık 35 °C ve VSS=5.65 g/l)

Şekil 5.11'de görüldüğü gibi nitratla yapılan sülfid oksidasyonunda, saf su ile yapılan denemede 19 dk sonunda sülfidin %5'i, atıksu ile yapılan denemede sülfidin %19'u ve aktif çamur ile yapılan denemede ise sülfidin yaklaşık %100'ü giderilmiştir. Buradan nitratın elektron alıcı olarak kullanıldığı sülfid oksidasyon sistemlerinde, mikroorganizma olmadan giderimin neredeyse hiç gerçekleşmediği anlaşılmaktadır.

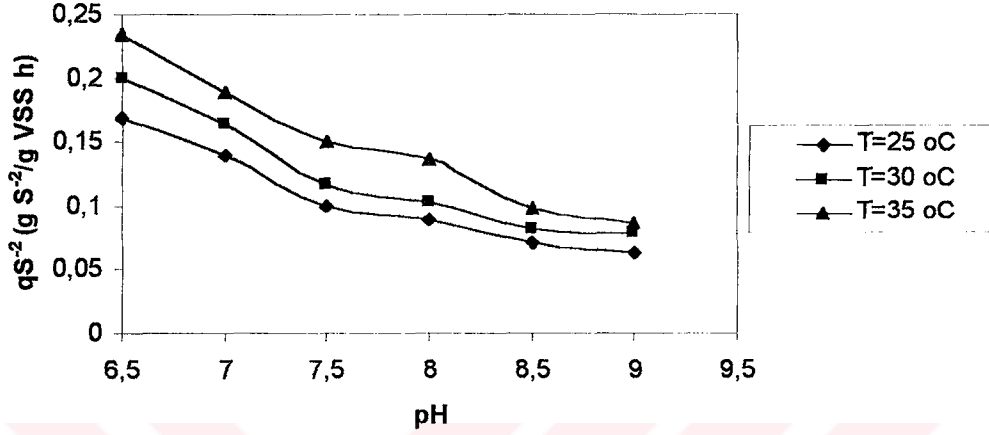
Şekil (5.10) ve (5.11)'de görüldüğü gibi biyolojik sülfid oksidasyonu kimyasal sülfid oksidasyonuna göre daha hızlı bir prosestir. Ayrıca her iki elektron alıcının kullanıldığı sistemde de aktif çamur güçlü bir katalitik etkiye sahiptir.

5.6. pH'ın ve Sıcaklığın Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızı Üzerine Etkisi

pH'ın ve sıcaklığın, spesifik sülfid giderim hızı (q_{s-2}) üzerine etkisini araştırmak için her iki elektron alıcı kaynağı kullanılarak pH 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0 ve 25, 30 ve 35 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Burada da aktif çamur konsantrasyonları birbirine yakın alınmıştır. Hesaplanan spesifik sülfid oksidasyon hız değerleri Ek 7'de verilmiştir.

Elektron alıcı olarak oksijen kullanıldığında;

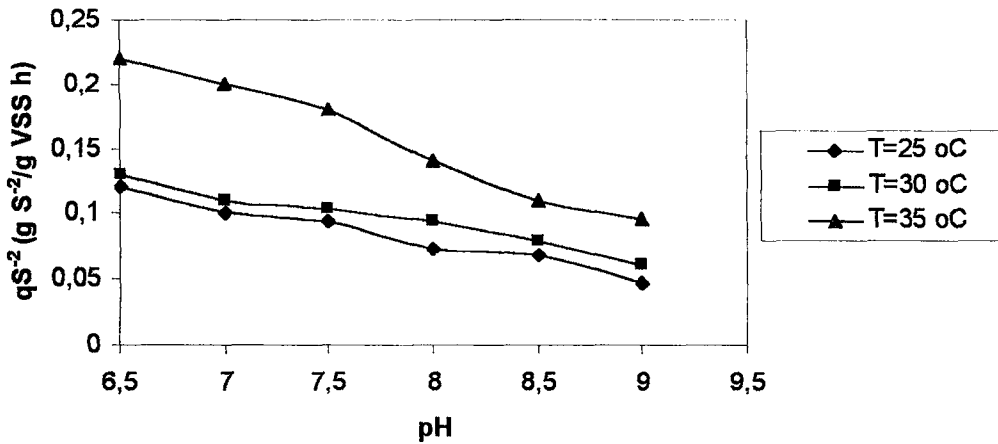
Şekil 5.12’de elektron alıcı olarak oksijenin kullanıldığı deneylerde pH ve sıcaklığın spesifik sülfid oksidasyon hızı üzerine etkisi gösterilmektedir.



Şekil 5.12. pH ve Sıcaklığın Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızına Etkisi (e⁻ alıcı oksijen)

Elektron alıcı olarak nitrat kullanıldığında;

Şekil 5.13’de ise elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı deneylerde pH ve sıcaklığın spesifik sülfid oksidasyon hızı üzerine etkisi gösterilmektedir.



Şekil 5.13. pH ve Sıcaklığın Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızına Etkisi (e⁻ alıcı nitrat)

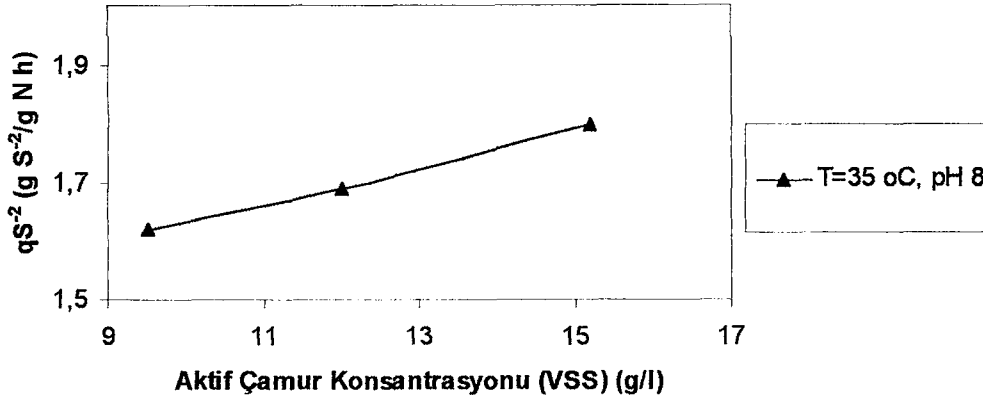
Şekil 5.12 ve 5.13’de görüldüğü gibi değişik sıcaklık ve elektron alıcıların kullanıldığı deneylerde pH arttıkça, spesifik sülfid giderim hızı azalmakta, sıcaklık arttıkça artmaktadır. Oksijenle yapılan sülfid oksidasyon deneylerinde hesaplanan oksidasyon hızları, nitratla yapılan deneylerde hesaplanan oksidasyon hızları ile aşağı yukarı aynı bulunmuştur. Ayrıca her iki elektron alıcı kaynağı kullanılarak yapılan deneylerde de sıcaklık 35 °C’de en yüksek spesifik sülfid oksidasyon hızları elde edilmiştir. Sonuç olarak 35 °C’de maksimum spesifik sülfid giderim hızı sağlanmıştır.

5.7. Aktif Çamur Konsantrasyonunun Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızı Üzerine Etkisi

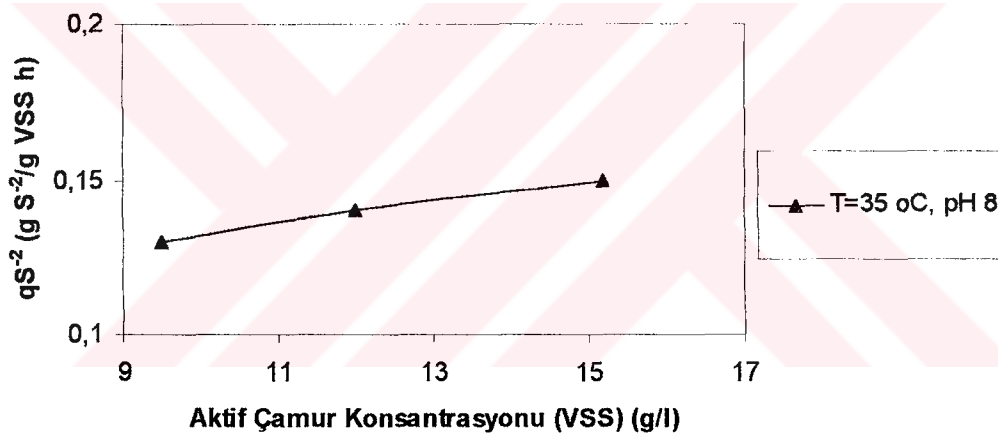
Biyolojik sülfid oksidasyonunda aktif çamur konsantrasyonunun spesifik sülfid oksidasyon hızı üzerine etkisini araştırmak için farklı aktif çamur konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde amaç en yüksek sülfid gideriminin sağlandığı aktif çamur konsantrasyonunu bulmaktır. Bu amaçla her iki elektron alıcı kaynağı kullanılarak farklı aktif çamur konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Deneyde kullanılan konsantre çamur, aktif çamurun bir gün bekletilmesiyle elde edilmiştir. Burada çamur konsantrasyonu hem VSS hem de azot cinsinden ölçülmüştür ve spesifik sülfid oksidasyon hızı $\text{g S}^{-2}/\text{g VSS.h}$ ve $\text{g S}^{-2}/\text{g N.h}$ cinsinden ayrı ayrı hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar Ek 8’de verilmiştir.

Elektron alıcı olarak oksijen kullanıldığında;

Elektron alıcı olarak oksijenin kullanıldığı ve pH 8, sıcaklık 35 °C’de yapılan deneylerde aktif çamur konsantrasyonları 4.698 g/L (Azot içeriği %6.385), 9.498 g/L (Azot içeriği %8.1) ve 15.187 g/L (Azot içeriği %8.4) alınmıştır. Şekil 5.14’de aktif çamur konsantrasyonunun spesifik sülfid oksidasyon hızı ($\text{g S}^{-2}/\text{g N.h}$ cinsinden) üzerine etkisi gösterilmektedir. Şekil 5.15’te ise aktif çamur konsantrasyonunun spesifik sülfid oksidasyon hızı ($\text{g S}^{-2}/\text{g VSS.h}$ cinsinden) üzerine etkisi gösterilmektedir. Deneysel sonuçlar Ek 9’da verilmiştir.



Şekil 5.14. Aktif Çamur Konsantrasyonunun Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızı (g S²/g N.h) Üzerine Etkisi (e⁻ alıcı, oksijen)

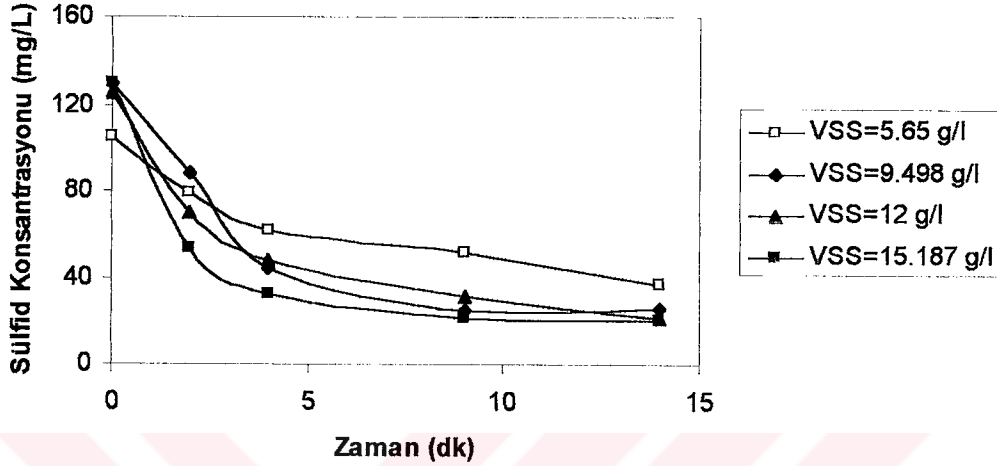


Şekil 5.15. Aktif Çamur Konsantrasyonunun Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızı (g S²/g VSS.h) Üzerine Etkisi (e⁻ alıcı, oksijen)

Şekil 5.14'de ve 5.15'de görüldüğü gibi aktif çamur konsantrasyonunun artırılması spesifik aktiviteyi arttırmaktadır. Yani yüksek aktif çamur konsantrasyonlarında daha yüksek sülfid giderim hızı sağlanmaktadır. Çünkü organik madde konsantrasyonunun artırılması sülfid oksidasyonunu gerçekleştiren mikroorganizma türünün artırılması demektir ki bu da daha yüksek bir sülfid giderimi anlamına gelmektedir. Burada g S²/g VSS.h cinsinden hesaplanan spesifik sülfid oksidasyon hız değerleri, g S²/g N.h cinsinden hesaplanan spesifik sülfid oksidasyon hız değerlerinden düşüktür. Bunun nedeni VSS tayininde, tam olarak

aktif mikroorganizma tayininin yapılamamasıdır. Aktif çamur konsantrasyonunun artırılması spesifik aktiviteyi yaklaşık %91-92 arttırmıştır.

Şekil 5.16'da ise oksijenle yapılan deneylerde, farklı aktif çamur konsantrasyonlarındaki sülfid giderimi gösterilmektedir.

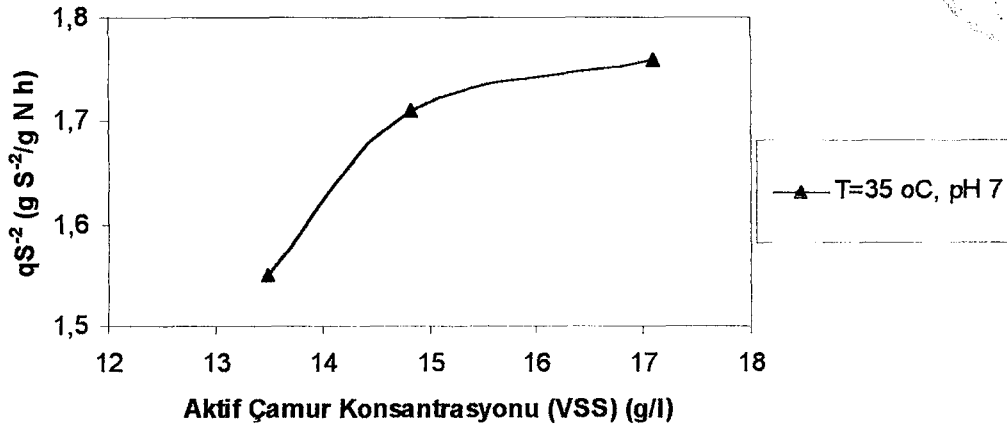


Şekil 5.16. Farklı Aktif Çamur Konsantrasyonlarındaki Sülfid Giderimi (e⁻ alıcı oksijen, pH 8 ve sıcaklık 35 °C)

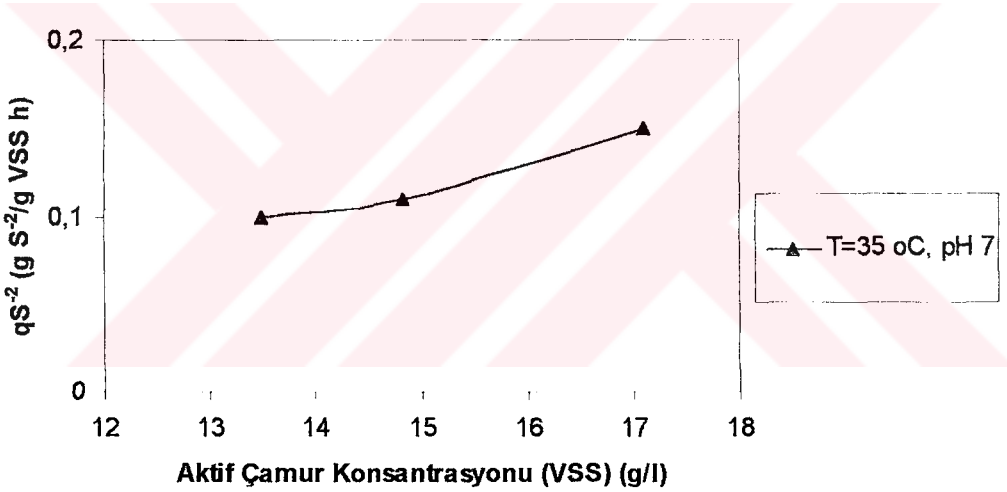
Şekil 5.16'da görüldüğü gibi aktif çamur konsantrasyonu arttıkça sülfid giderimi artmaktadır. Ama oksijenle yapılan denemelerde, aktif çamur konsantrasyonu arttırılsa bile reaksiyon süresi sonunda (19 dk) ortamda hala bir miktar sülfidin kaldığı gözlenmiştir.

Elektron alıcı olarak nitrat kullanıldığında;

Elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı ve pH 7, sıcaklık 35 °C'de yapılan deneylerde ise aktif çamur konsantrasyonu (VSS) 13.486 g/L (Azot içeriği %6.38), 14.8152 g/L (Azot içeriği %6.34) ve 17.091 g/L (Azot içeriği %6.54)'dir. Şekil 5.17'de aktif çamur konsantrasyonunun spesifik sülfid oksidasyon hızı ($\text{g S}^{-2}/\text{g N.h}$ cinsinden) üzerine etkisi gösterilmektedir. Şekil 5.18'de ise aktif çamur konsantrasyonunun spesifik sülfid oksidasyon hızı ($\text{g S}^{-2}/\text{g VSS.h}$) üzerine etkisi gösterilmektedir. DeneySEL sonuçlar Ek 9'da verilmiştir.



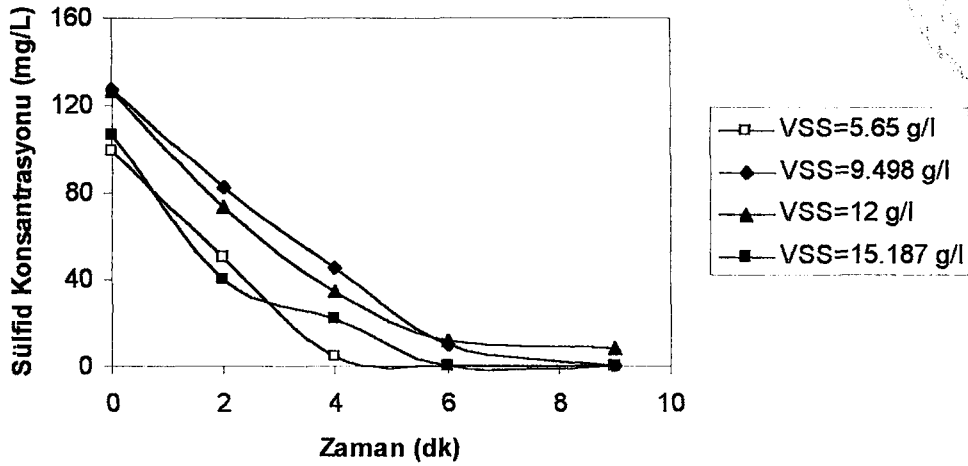
Şekil 5.17. Aktif Çamur Konsantrasyonunun Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızı ($g S^2/g N.h$) Üzerine Etkisi (e^- alıcı, nitrat)



Şekil 5.18. Aktif Çamur Konsantrasyonunun Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızı ($g S^2/g VSS.h$) Üzerine Etkisi (e^- alıcı, nitrat)

Şekil 5.17 ve 5.18’de görüldüğü gibi aktif çamur konsantrasyonunun artırılması spesifik aktiviteyi %87-88 arttırmıştır. Burada da $g S^2/g VSS.h$ cinsinden hesaplanan spesifik sülfid oksidasyon hız değerleri, $g S^2/g N.h$ cinsinden hesaplanan spesifik sülfid oksidasyon hız değerlerinden düşüktür.

Şekil 5.19’da ise farklı aktif çamur konsantrasyonlarındaki sülfid giderimi gösterilmektedir.



Şekil 5.19. Farklı Aktif Çamur Konsantrasyonlarındaki Sülfid Giderimi
(e⁻ alıcı nitrat, pH 7 ve sıcaklık 35 °C)

Şekil 5.19'da görüldüğü gibi aktif çamur konsantrasyonu arttıkça, sülfid giderimi artmaktadır. Ayrıca daha düşük aktif çamur konsantrasyonlarında sistemdeki sülfidin yaklaşık ilk 10 dk'da bittiği bulunmuştur. Burada ise, daha yüksek aktif çamur konsantrasyonunda (VSS= 17.091 g/l) sistemdeki sülfidin ilk 6 dk'da tükendiği gözlenmiştir.

Çizelge 5.1'de farklı çalışmalarda bulunan spesifik sülfid oksidasyon hızları ile bu çalışmada bulunan spesifik sülfid oksidasyon hızları verilmiştir.

Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi tüm çalışmalarda bulunan hacimsel hız ve biyolojik oksidasyon hızları birbirinden farklıdır. Bunun nedeni her çalışmanın değişik şartlar altında yapılmış olmasıdır. Bu çalışmada oksijen ile yapılan kimyasal sülfid oksidasyon denemelerinde bulunan hacimsel hızlar, Jolley and Forster, (1985)'da hesaplanan hacimsel hızın dışında diğer literatürdeki değerlerden yüksek bulunmuştur. Ayrıca nitrat ve oksijenle yapılan biyolojik sülfid oksidasyon denemelerinde de hacimsel hızlar literatürdeki verilere göre yüksek çıkmıştır.

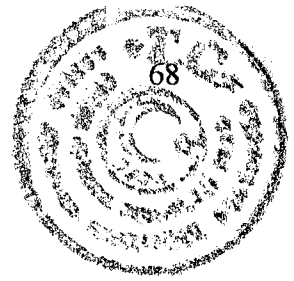
Her iki elektron alıcının kullanıldığı sistemlerde de biyolojik oksidasyon hızı Buisman et al, (1991)'da hesaplanan oksidasyon hızı hariç diğer literatürdeki değerlerden yüksek çıkmıştır.

Bu değerlerdeki farklılıklar, tüm çalışmalarda sülfidi belirlemek için farklı analiz metotlarının ve farklı tampon çözeltilerinin kullanılmasından, farklı sülfid, oksijen ve nitrat konsantrasyonlarının alınmasından, farklı mikroorganizma eşitleri ve farklı konsantrasyonlarda organik madde kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca atıksu içindeki iz elementlerin varlığı ve iyonik şiddetin hesaba katılmaması nedeniyle kimyasal ve biyolojik oksidasyon hızı literatürdeki değerlerden daha yüksek ıkmuş olabilir.



Çizelge 5.1. Farklı Çalışmalardaki Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızları ile Bu Çalışmadaki Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızlarının Karşılaştırılması

Referans	Kültür	Oksidasyon Türü	Elektron Alıcı	Hacimsel Hız (mg/l.h)	Biyolojik Oksidasyon Hızı
Sublette and Sylvester, 1986	<i>T denitrificans</i>	Biyolojik	Nitrat	-	0.17-0.242 g S ⁻² / gN h
Sublette and Sylvester, 1986	<i>T denitrificans</i>	Biyolojik	Oksijen	-	-
Ongcharit et al., 1990	<i>T denitrificans</i>	Biyolojik	Nitrat	102400	-
Gommers et al., 1988	Maya	Biyolojik	Nitrat	83-125	-
Nishimura and Yoda, 1997	Aktif Çamur	Biyolojik	Oksijen	-	0.008 g S ⁻² / gVSS h
Barborosa et al., 2002	Aktif Çamur	Biyolojik	Oksijen	-	0.003-0.0034 g S ⁻² / gMLSS h
Buisman et al., 1991	Karışık Kültür	Biyolojik	Oksijen	240	0.24 g S ⁻² / gN h
Buisman et al., 1991	Karışık Kültür	Biyolojik	Oksijen	740	30 g S ⁻² / gN h
Buisman et al., 1989	-	Kimyasal	Oksijen	18.6	-
O' Brien and Birkner, 1977	-	Kimyasal	Oksijen	10	-
Jolley and Forster, 1985	-	Kimyasal	Oksijen	370	-
Millero et al., 1987	-	Kimyasal	Oksijen	1.6	-
Wilmot et al., 1988	-	Kimyasal	Oksijen	2.9	-
Takashima et al., 2000	<i>C limicola forma thiosulfatophilum</i>	Biyolojik	Nitrat	-	0.012-0.003 g S ⁻² / g N h
Bu çalışma	Aktif Çamur	Biyolojik	Oksijen	2286	0.062-0.234 g S ⁻² / gVSS h
					1.62-1.8 g S ⁻² / gN h
Bu çalışma	Aktif Çamur	Biyolojik	Nitrat	1975	0.047-0.22 g S ⁻² / gVSS h
					1.55-1.76 g S ⁻² / gN h
Bu çalışma (safsu)	-	Kimyasal	Oksijen	119	-
Bu çalışma (atıksu)	-	Kimyasal	Oksijen	241	-



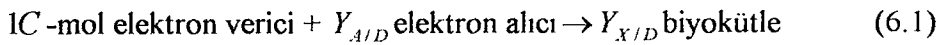
6. BİYOLOJİK SÜLFİD OKSİDASYON STOKİYOMETRİSİ

Çalışmada, biyolojik sülfid oksidasyonundaki biyokütle verimi ve reaksiyon stokiyometrisi deneysel olarak ölçülemediği için termodinamik olarak hesaplanmıştır. Biyolojik arıtım sistemlerinin projelendirilmesinde verim faktörü oldukça önemlidir. Verim faktörü bilindiğinde proses stokiyometrisi kolaylıkla hesaplanabilir.

6.1. Biyokütle Veriminin Hesaplanması

Biyokütle verimi, deneysel olarak ölçülemediği için üreme kinetiğinden yararlanılarak bulunmuştur. Mikroorganizmalar elektron verici ve alıcı çiftlerini Gibbs serbest enerjisini elde etmek için kullanırlar. Elektron vericideki elektronların bir kısmı biyokütle (anabolik reaksiyonlar) aktarılırken geri kalan kısmı ise anabolik reaksiyonlar için gerekli olan Gibbs serbest enerjisini sağlamak için kullanılır. Yani elektron vericideki elektronların bir kısmı enerji üretimi için elektron alıcıya aktarılır ve ATP şeklinde üretilen enerji, elektron vericideki elektronların geri kalanının biyokütle dönüşmesi için kullanılır (Heijnen and Van Dijken, 1999).

1C-mol biyokütle için üreme denklemi (6.1)'de verilmektedir (Heijnen and Van Dijken, 1999).



Denklem (6.1)'de;

$Y_{A/D}$, 1 karbon mol için tüketilen elektron alıcı miktarı,

$Y_{X/D}$, 1 karbon mol için biyokütle oluşum miktarını ifade etmektedir.

Biyokütle verimi ($Y_{X/D}$) denklem (6.2)'deki formül kullanılarak hesaplanmaktadır. (Heijnen and Van Dijken, 1999);



$$Y_{X/D} = \frac{\gamma_D}{\gamma_x} \frac{\Delta G_{eD} - \Delta G_{eA}}{(\Delta G_{eD} - \Delta G_{eA}) + \left[\frac{Y_{G/X}}{\gamma_x} + (\Delta G_{eX} - \Delta G_{eD}) \right]}$$

Denklem (6.2)'de;

$Y_{X/D}$, biyokütle verimi ($C - mol$ biyokütle / $C - mol$ elektron verici)

ΔG_{eD} , ΔG_{eA} ve ΔG_{eX} , sırasıyla elektron verici, elektron alıcı ve biyokütle için Gibbs oluşum enerjileri ($kJ/e - mol$),

γ_D ve γ_x , sırasıyla elektron verici ve biyokütle için indirgenme derecesi ($e - mol / C - mol$),

$Y_{G/X}$, biyokütlenin bir C molü için açığa çıkan Gibbs serbest enerjisi ($kJ / C - mol$),

$Y_{G/X} / \gamma_x$, bir e-mol biyokütle başına açığa çıkan Gibbs serbest enerjisini ($kJ / e - mol$) göstermektedir.

6.2. Reaksiyon Stokiyometrisinin Yazılması

Reaksiyon stokiyometrisi, inorganik yarı reaksiyonlardan yararlanılarak bulunur. Sülfid oksidasyon prosesi gerekli yarı reaksiyonlar ve pH 7'deki Gibbs standart serbest enerjileri çizelge (6.1)'de verilmektedir (Rittman and McCarty, 2001).

Çizelge 6.1. Sülfid Oksidasyonu için Gerekli Reaksiyonlar ve pH 7'de Gibbs standart Serbest Enerjileri (Rittman and McCarty, 2001)

İndirgenmiş- Yükseltgenmiş Bileşikler	Yarı Reaksiyon	ΔG^o (kJ/e-mol)
NO_3^- / N_2	$\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{6}{5}H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{10}N_2 + \frac{3}{5}H_2O$	-72.20
SO_4^{2-} / H_2S	$\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{19}{16}H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{16}H_2S + \frac{1}{16}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$	+20.85
SO_4^{2-} / S^0	$\frac{1}{6}SO_4^{2-} + \frac{4}{3}H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{6}S^0 + \frac{2}{3}H_2O$	+19.15
S^0 / H_2S	$\frac{1}{2}S^0 + \frac{3}{4}H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{4}H_2S + \frac{1}{4}HS^-$	+25.95*
O_2 / H_2O	$\frac{1}{4}O_2 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2O$	-78.72
NH_4^+ (Biyokütle)	$\frac{1}{5}CO_2 + \frac{1}{20}NH_4^+ + \frac{1}{20}HCO_3^- + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{20}C_5H_7NO_2 + \frac{9}{20}H_2O$	
NO_3^- (Biyokütle)	$\frac{5}{28}CO_2 + \frac{1}{28}NO_3^- + \frac{29}{28}H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{28}C_5H_7NO_2 + \frac{11}{28}H_2O$	

*İlgili yarı reaksiyonlar kullanılarak hesaplanmıştır.

6.3. Sülfid Oksidasyon Sistemlerinde Biyokütle Veriminin Hesaplanması ve Toplam Reaksiyon Stokiyometrisinin Yazılması

6.3.1. Elektron Alıcı Olarak Oksijenin Kullanıldığı Sistemlerde Biyokütle Verimi ve Reaksiyon Stokiyometrisi

Elektron alıcı olarak oksijenin kullanıldığı sülfid oksidasyon sistemlerinde, oksijen elektron alıcı, sülfid elektron verici ve amonyum azot kaynağı olarak kullanılmaktadır.

6.3.1.1. Sistemde Ana Ürün Olarak Sülfatın Oluştuğu Reaksiyon Stokiyometrisi;

Biyokütle verimi, denklem (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$SO_4^{2-} / S^{-2} \quad \Delta G_{ed} = +20.85 \text{ kJ/e-mol}$$

$$O_2 / H_2O \quad \Delta G_{ea} = -78.72 \text{ kJ/e-mol}$$

Sülfatın sülfide indirgenme derecesi, $\gamma_D = +8$,

Biyokütle ($C_5H_7NO_2$) oluşumu için Gibbs serbest enerjisi, $\Delta G_{ex} = 33.81 \text{ kJ/e-mol}$

Biyokütlenin 1C molü ($CH_{1.4}N_{0.2}O_{0.4}$) için indirgenme derecesi, $\gamma_x = \frac{20}{5} = 4$

1 C mol biyokütle için açığa çıkan Gibbs serbest enerjisi, $Y_{G/X} = 3500 \text{ kJ/C-mol}$ alınmıştır.

$$Y_{X/D} = \frac{8}{4} \frac{20.85 - (-78.72)}{(20.85 - (-78.72)) + \left[\frac{3500}{4} + (33.81 - 20.85) \right]}$$

$$Y_{X/D} = 0.2 \frac{C - \text{molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}},$$

$$Y_{X/D} = 0.2 \frac{C - \text{molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \cdot \frac{1\text{molS}^{-2}}{8e - \text{mol}} \cdot \frac{4e - \text{molbiyokütle}}{1C - \text{molbiyokütle}},$$

ve

$$Y_{X/D} = 0.1 e - \text{molbiyokütle} / e - \text{mol} \text{ olarak bulunmuştur.}$$

Biyokütle verimi bulunduktan toplam sülfid oksidasyonu ve biyosentez reaksiyon stokiyometrisi denklem (6.3)'den yararlanılarak bulunur (Heijnen and Van Dijken, 1999);

$$R = R_d - Y_{X/D} R_e - (1 - Y_{X/D}) R_a \quad (6.3)$$

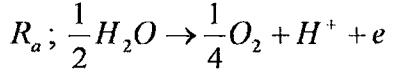
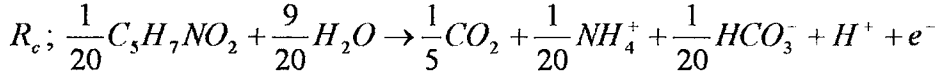
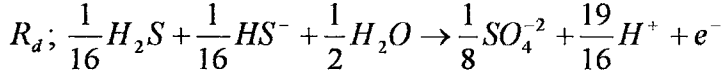
R , Toplam reaksiyon

R_d , Elektron verici yarı reaksiyon

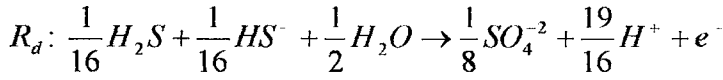
R_a , Elektron alıcı reaksiyonu

R_c , Biyokütle sentezi yarı reaksiyonu ifade etmektedir.

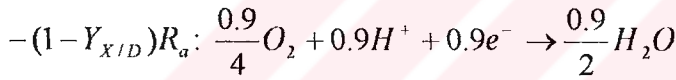
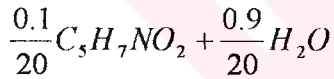
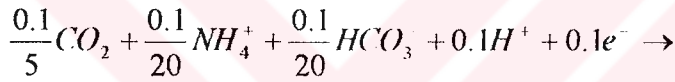
Oksijenle yapılan sülfid oksidasyon sistemlerinde R_d , R_c ve R_a aşağıdaki gibidir;



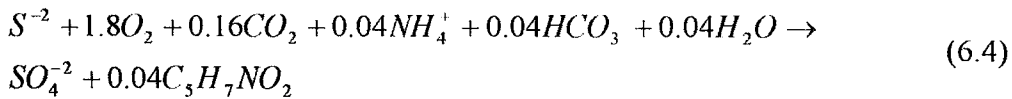
Denklem (6.3) kullanılarak toplam reaksiyon stokiyometrisi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;



$-Y_{X/D}R_c:$



R;



olarak bulunmuştur.

Reaksiyon (6.4)'e göre her 32 g sülfid için 57.6 g oksijen ve 2.4 g alkalinite tüketilmekte, 96 g sülfat ve 4.52 g biyokütle oluşmaktadır.

6.3.1.2. Sistemde Ana Ürün Olarak Kükürdün Oluştugu Reaksiyon Stokiyometrisi;

Biyokütle verimi, denklem (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S^o / S^{-2} \quad \Delta G_{eD} = +25.95 \text{ kJ} / e - mol$$

$$O_2 / H_2O \quad \Delta G_{eA} = -78.72 \text{ kJ} / e - mol$$

Sülfatın sülfide indirgenme derecesi, $\gamma_D = +2$

Biyokütle ($C_5H_7NO_2$) oluşumu için Gibbs serbest enerjisi, $\Delta G_{eX} = 33.81 \text{ kJ} / e - mol$

Biyokütle için indirgenme derecesi, $\gamma_x = \frac{20}{5} = 4$

1 C mol biyokütle için açığa çıkan Gibbs serbest enerjisi, $Y_{G/X} = 3500 \text{ kJ} / C - mol$ alınmıştır.

$$Y_{X/D} = \frac{2}{4} \frac{20.85 - (-78.72)}{(20.85 - (-78.72)) + \left[\frac{3500}{4} + (33.81 - 20.85) \right]}$$

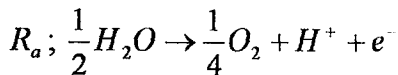
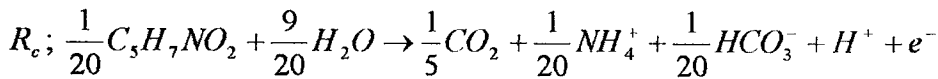
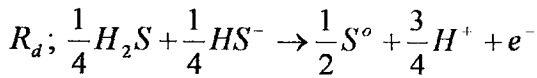
$$Y_{X/D} = 0.053 \frac{C - molbiyokütle}{molS^{-2}},$$

$$Y_{X/D} = 0.053 \frac{C - molbiyokütle}{molS^{-2}} \cdot \frac{1molS^{-2}}{2e - mol} \cdot \frac{4e - molbiyokütle}{1C - molbiyokütle},$$

ve

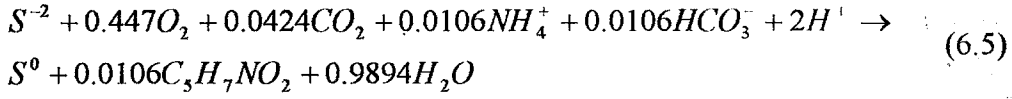
$Y_{X/D} = 0.106 \text{ e} - molbiyokütle / e - mol$ olarak bulunmuştur.

Ana ürün olarak elementel kükürdün olduğu sistemde sadece elektron verici reaksiyon (R_d) değişecektir. Bu durumda R_d , R_c ve R_a aşağıdaki gibidir;



Denklem (6.3) kullanılarak toplam reaksiyon stokiyometrisi aynı şekilde hesaplanır;

R;



olarak bulunmuştur.

Reaksiyon (6.5)'e göre her 32 g sülfid için 14.3 g oksijen ve 0.636 g alkalinite tüketilmekte, 32 g sülfat ve 1.198 g biyokütle oluşmaktadır.

6.3.2. Elektron Alıcı Olarak Nitratin Kullanıldığı Sistemlerde Biyokütle Verimi ve Reaksiyon Stokiyometrisi

Elektron alıcı olarak nitratin kullanıldığı sülfid oksidasyon sistemlerinde sülfid elektron verici nitrat ise hem elektron alıcı hem de azot kaynağı olarak kullanılmaktadır.

6.3.2.1. Sistemde Ana Ürün Olarak Sülfatın Oluştuğu Reaksiyon Stokiyometrisi;

Biyokütle verimi, denklem (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$SO_4^{-2} / S^{-2} \quad \Delta G_{eD} = +20.85 \text{ kJ} / e - mol$$

$$NO_3^- / N_2 \quad \Delta G_{eA} = -72.20 \text{ kJ} / e - mol$$

Sülfatın sülfide indirgenme derecesi, $\gamma_D = +8$,

Biyokütle ($C_5H_7NO_2$) oluşumu için Gibbs serbest enerjisi, $\Delta G_{eX} = 33.81 \text{ kJ} / e - mol$

Biyokütle için indirgenme derecesi, $\gamma_x = \frac{28}{5} = 5.6$

1 C mol biyokütle için açığa çıkan Gibbs serbest enerjisi, $Y_{G/X} = 3500 \text{ kJ} / C - mol$ alınmıştır.

$$Y_{X/D} = \frac{8}{5.6} \frac{20.85 - (-72.20)}{(20.85 - (-72.20)) + \left[\frac{3500}{5.6} + (33.81 - 20.85) \right]}$$

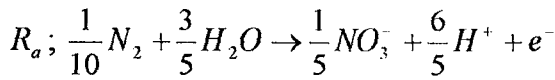
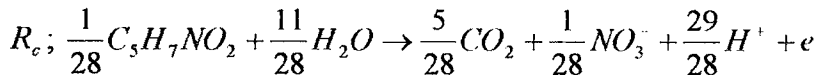
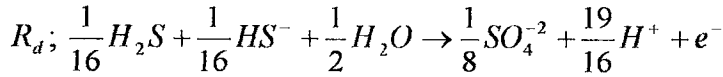
$$Y_{X/D} = 0.18 \frac{C - molbiyokütle}{molS^{-2}},$$

$$Y_{X/D} = 0.18 \frac{C - \text{molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \cdot \frac{1 \text{molS}^{-2}}{8e - \text{mol}} \cdot \frac{5.6e - \text{molbiyokütle}}{1C - \text{molbiyokütle}},$$

ve

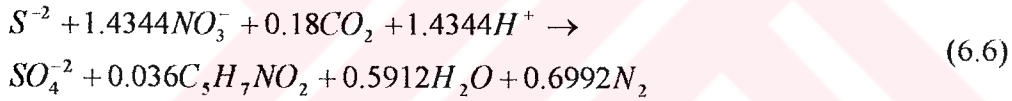
$Y_{X/D} = 0.126 e - \text{molbiyokütle} / e - \text{mol}$ olarak bulunmuştur.

Elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı durumda R_a ve R_c değişecektir. Bu durumda R_d, R_c ve R_a aşağıdaki gibidir;



Denklem (6.3) kullanılarak toplam reaksiyon stokiyometrisi aynı şekilde hesaplanmıştır;

R;



olarak bulunmuştur.

Reaksiyon (6.6)'ya göre her 32 g sülfid için 88.93 g nitrat tüketilmekte ve 96 g sülfat ve 4.068 g biyokütle oluşmakta ve 19.57 g azot gazı açığa çıkmaktadır.

6.3.2.2. Sistemde Ana ürün Olarak Kükürdün Oluştığı Reaksiyon Stokiyometrisi;

Biyokütle verimi, denklem (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S^0 / S^{-2} \quad \Delta G_{ed} = +25.95 \text{ kJ} / e - \text{mol}$$

$$NO_3^- / N_2 \quad \Delta G_{ea} = -72.20 \text{ kJ} / e - \text{mol}$$

Sülfatın sülfide indirgenme derecesi, $\gamma_D = +2$

Biyokütle ($C_5H_7NO_2$) oluşumu için Gibbs serbest enerjisi, $\Delta G_{ex} = 33.81 \text{ kJ} / e - \text{mol}$

Biyokütle için indirgenme derecesi, $\gamma_x = \frac{28}{5} = 5.6$

1 C mol biyokütle için açığa çıkan Gibbs serbest enerjisi, $Y_{G/X} = 3500 \text{ kJ/C - mol}$ alınmıştır.

$$Y_{X/D} = \frac{2}{5.6} \frac{20.85 - (-72.20)}{(20.85 - (-72.20)) + \left[\frac{3500}{5.6} + (33.81 - 20.85) \right]}$$

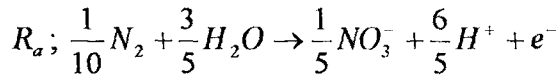
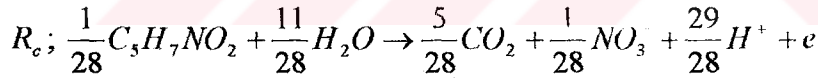
$$Y_{X/D} = 0.048 \frac{\text{C - molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}},$$

$$Y_{X/D} = 0.048 \frac{\text{C - molbiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \cdot \frac{1 \text{ molS}^{-2}}{2e - \text{mol}} \cdot \frac{5.6e - \text{molbiyokütle}}{1C - \text{molbiyokütle}},$$

ve

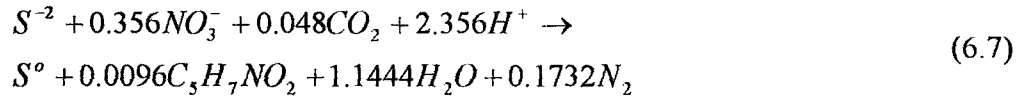
$Y_{X/D} = 0.134 e - \text{molbiyokütle} / e - \text{mol}$ olarak bulunmuştur.

Ana ürün olarak elementel kükürdün oluştuğu sistemde sadece elektron verici reaksiyon (R_d) değişecektir. Bu durumda R_d , R_c ve R_a aşağıdaki gibidir;



Denklem (6.3) kullanılarak toplam reaksiyon stokiyometrisi aynı şekilde hesaplanır;

R;



olarak bulunmuştur.

Reaksiyon (6.7)'ye göre her 32 g sülfid için 22.07 g nitrat tüketilmekte ve 32 g elementel kükürt ve 1.08 g biyokütle oluşmakta ve 4.85 g azot gazı açığa çıkmaktadır.

Çizelge 6.2'de her iki elektron alıcı kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen sülfid oksidasyon sistemlerinde 1mol sülfid giderimi için nitrat-oksijen tüketimi ve buna karşılık oluşan biyokütle miktarı özetlenmiştir.

Çizelge 6.2. Her İki Elektron Alıcı Kaynağı Kullanılarak Gerçekleştirilen Sistemlerde 1mol Sülfid Giderimi için Nitrat-Oksijen Tüketim ve Biyokütle Oluşum Miktarları.

	Ana Ürün Sülfat	Ana Ürün Elementel Kükürt
$Y_{N/S} \left(\frac{\text{molNitrat}}{\text{molS}^{-2}} \right)$	1.4344	0.356
$Y_{X/S} \left(\frac{\text{CmolBiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \right)$	0.036	0.0096
$Y_{O/S} \left(\frac{\text{molOksijen}}{\text{molS}^{-2}} \right)$	1.8	0.447
$Y_{X/S} \left(\frac{\text{CmolBiyokütle}}{\text{molS}^{-2}} \right)$	0.04	0.0106

Çizelge (6.2)'den anlaşıldığı gibi nitrat ve oksijen kısıtlaması altında sistemde yan ürün olarak elementel kükürt oluşmaktadır. Her iki elektron alıcının kullanıldığı ve ana ürün olarak elementel kükürdün olduğu sistemlerde nitrat veya oksijen tüketimi ve biyokütle oluşumu, ana ürün olarak sülfatın olduğu sistemlere göre oldukça azdır. Toplam reaksiyon stokiyometrisine göre elementel kükürdün olduğu sistemlerde %75 daha az nitratın veya oksijenin tüketildiği ve %73 daha az biyokütlenin olduğu bulunmuştur.

Elementel kükürdün olduğu sistemlerde daha az nitrat veya oksijen tüketildiği için bu sistemler oldukça ekonomiktir. Ayrıca daha az çamurun üretilmesi de bu sistemleri oldukça cazip hale getirmektedir. Çünkü tüm biyolojik arıtma

sistemlerinde aşırı çamur üretimi oldukça önemli bir konudur. Tüm sistemlerde aşırı çamur üretiminin azaltılması için çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. Çamurun üretilip daha sonradan arıtılması oldukça masraflıdır. Bundan dolayı günümüzde, biyolojik arıtma sistemlerinde daha az çamur üretimine yönelik teknolojiler tercih edilmektedir.

Sonuç olarak biyolojik sülfid oksidasyon sistemlerinde, daha az biyokütle oluşumu ve daha az enerji harcamak için ana ürün olarak elementel kükürdün oluşması istenir. Elementel kükürt oluşumu ile hem daha az nitrat veya oksijen tüketilir hem de daha az miktarda biyokütle oluşur. Daha az nitrat-oksijen tüketimi maliyeti oldukça azaltmaktadır. Ayrıca sistemde oluşan elementel kükürt kolaylıkla uzaklaştırılır ve tekrar kullanılabilir.

Ayrıca sülfid oksidasyon sistemlerinde oksijen veya nitrat tüketim verilerinden yararlanılarak sistemde hangi son ürünün oluştuğu hakkında yorumlar yapılabilmektedir. Çizelge 6.3'te elektron alıcı olarak nitratın kullanıldığı, tüm sıcaklık ve pH'larda yapılan deneylerde 1 mol sülfid giderimine karşılık nitrat tüketimi gösterilmektedir.

Çizelge 6.3. Elektron Alıcı Olarak Nitratın Kullanıldığı Deneylerde 1 mol Sülfid Giderimi için Nitrat Tüketimi

	pH	Sülfid Giderimi (mg/l)	Nitrat Tüketimi (mg/l)	Deneysel Y_{S^{-2}/NO_3^-} (mol/mol)
T=25 °C	6.5	100	376	0.51
	7	90.22	290	0.67
	7.5	100	235	0.82
	8	100	207	0.93
	8.5	100	303	0.64
	9	100	275	0.7
T=30 °C	6.5	100	276	0.7
	7	100	221	0.77
	7.5	100	252	0.87
	8	100	377	0.53
	8.5	100	390	0.49
	9	100	474	0.41
T=35 °C	6.5	100	120	1.62
	7	100	445	0.43
	7.5	100	288	0.37
	8	100	352	0.55
	8.5	100	352	0.55
	9	93.5	278	0.69



Çizelge 6.3’de farklı pH ve sıcaklık koşullarında yaklaşık olarak 100 mg/l sülfid giderimi için sistemde ne kadar nitratın tüketildiği gösterilmiştir. Ana ürün olarak sülfatın oluştuğu sistemler için hesaplanan reaksiyon stokiyometrisine (6.6) göre $Y_{S^{-2}/NO_3^-} = 0.69$ bulunur. Ana ürün olarak ürün olarak elementel kükürdün oluştuğu sistemlerde ise $Y_{S^{-2}/NO_3^-} = 2.8$ olarak bulunur. Bu çalışmada Y_{S^{-2}/NO_3^-} değerleri, ana ürün olarak sülfatın oluştuğu sistemlerde hesaplanan değere (0.69) oldukça yakındır. Bundan dolayı yapılan çalışmalarda sistemde ana ürün olarak sülfatın oluştuğu düşünülebilir. Daha önce nitrat kısıtlaması altında, sistemde elementel kükürdün oluşacağı bulunmuştu. Çalışmada nitrat konsantrasyonu oldukça yüksek alındığı için sistemde bol miktarda sülfatın oluşması gerekirdi. Ama yapılan analizler sonucunda sistemde oldukça az miktarlarda sülfat ölçüldü. Bunun nedeni sülfat analizinden kaynaklanan hatalı sonuçlar olabilir. Bu sistemlerde nitrat, hem sülfid oksidasyonu için hem de denitrifikasyon için kullanılmaktadır. Bundan dolayı çalışmada hesaplanan bazı değerler, termodinamik olarak hesaplanan değerden düşük çıkmış olabilir.

Ayrıca elektron alıcı olarak oksijenin kullanıldığı sistemlerde de aynı yaklaşımla sistemdeki oksijen tüketiminden yararlanılarak son ürünlerin tahmini yapılabilir. Fakat bu çalışmada sisteme sürekli oksijen verildiği için oksijen tüketimi ölçülememiştir. Dolayısıyla oksijenin kullanıldığı sülfid oksidasyon çalışmalarında oluşan son ürünler hakkında kesin bir sonuca varılamamıştır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kötü koku, zehirlilik ve korrozif özelliğe sahip olması nedeniyle hidrojen sülfür önemli bir kirleticidir. Bu nedenle sülfid giderimi için çeşitli fizikokimyasal ve biyoteknolojik yöntemler geliştirilmiştir. Günümüzde fizikokimyasal yöntemlere bir alternatif olarak geliştirilen biyoteknolojik yöntemler daha çok tercih edilmektedir. Bir biyoteknolojik sülfid giderim yöntemi olan sülfid oksidasyonu ile sülfidin daha az zararlı formlara (sülfat veya tiosülfat) veya elementel kükürde dönüşümü oldukça cazip bir prosestir. Bu tezde yapılan çalışmada şu sonuçlara varılmıştır:

- Nitratın kullanıldığı biyolojik sülfid oksidasyon denemelerinde ilk 10 dakikada ortamdaki sülfid tamamen tükenmiştir. Oksijen kullanıldığında ise sülfid konsantrasyonu belli bir değere düştükten sonra sabit kalmıştır ve reaksiyon süresi (19 dk) sonucunda ortamda hala belli miktarda sülfid bulunmaktadır.
- Her iki elektron alıcının kullanıldığı çalışmalarda pH 6.5-9 arasında sülfid giderimi sağlanmıştır. pH arttıkça sülfid giderimi azalmaktadır. Tüm deneylerde pH 6.5'da maksimum sülfid giderimi sağlanmıştır. Fakat H_2S 'in bu pH değerinde gaz faza geçmesinden dolayı sülfid giderimi için optimum pH 8 olarak alınmıştır.
- Her iki elektron alıcının kullanıldığı çalışmalarda maksimum sülfid gideriminin sağlandığı pH değerinde maksimum sülfat oluşumu sağlanmıştır.
- İki elektron alıcı kaynağının kullanıldığı deneylerde de aktif çamurun güçlü bir katalitik etkiye sahip olduğu görülmüştür. Oksijenle ve saf su ile yapılan kimyasal sülfid oksidasyonunda 19 dk'da sülfid giderimi %33, atıksu ile yapılan kimyasal sülfid oksidasyonunda %57 ve biyolojik sülfid oksidasyonunda yaklaşık %79'dur. Nitratla atıksu ve safsu kullanıldığında ise kimyasal sülfid oksidasyonunda sülfid giderimi çok az (%5), biyolojik sülfid oksidasyonunda ise neredeyse %100'dür.
- pH arttıkça spesifik sülfid giderim hızı azalmaktadır.
- 25-35 °C arasında yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça spesifik sülfid oksidasyon hızı artmıştır.
- Oksijen kullanıldığında aktif çamur konsantrasyonunun arttırılması spesifik sülfid oksidasyon hızı % 91-92 arttırmıştır fakat reaksiyon süresi sonunda

ortamda bir miktar sülfid kalmıştır. Nitrat kullanıldığında ise aktif çamur konsantrasyonunun artırılması ile spesifik sülfid oksidasyon hızı %87-88 arttırmıştır ve ilk 6 dk'da ortamdaki sülfid tamamen tükenmiştir.

- Oksijenin kullanıldığı çalışmalarda atıksu ve safsu için hacimsel hızlar sırasıyla 241, 119 mg/L.h olarak bulunmuştur. Düşük aktif çamur konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda spesifik sülfid oksidasyon hızı 0.062-0.234 gS⁻²/gVSS.h arasında değişmektedir. Daha yüksek çamur konsantrasyonlarında ise spesifik sülfid oksidasyon hızı 1.62-1.8 gS⁻²/gN.h arasında değişmektedir. Nitratin kullanıldığı çalışmalarda ise düşük aktif çamur konsantrasyonlarında spesifik oksidasyon hızı 0.047-0.22 gS⁻²/gVSS.h ve daha yüksek çamur konsantrasyonlarında 1.55-1.76 gS⁻²/gN.h arasında değişmektedir. Bu çalışmada bulunan hacimsel hız ve spesifik oksidasyon hızları literatürdeki verilerden yüksek çıkmıştır.
- Her iki elektron alıcının kullanıldığı sülfid oksidasyon sistemlerinde de spesifik oksidasyon hızları birbirine yakın bulunmuştur. Sülfid oksidasyon sistemlerinde hangi elektron alıcı kaynağının daha uygun olacağı kullanılacak sisteme ve elektron alıcının maliyetine göre değişecektir.
- Her iki sistem için hesaplanan reaksiyon stokiyometrisine göre oksijen ve nitrat kısıtlaması altında sistemde elementel kükürt oluştuğu literatürde belirtilmiştir. Elementel kükürdün oluştuğu sülfid oksidasyon sistemlerinde daha az oksijen veya nitrat tüketilmekte ve daha az biyokütle oluşmaktadır. Bundan dolayı elementel kükürdün oluştuğu sistemler daha ekonomiktir.

Gelecekte bu konu ile ilgili yapılacak çalışmalar için verilen tavsiyeler aşağıda özetlenmiştir;

- Aktif çamurda sülfid oksidasyonunu gerçekleştiren türler zenginleştirilerek sülfid gideriminin incelenmesi.
- Sülfid oksidasyon sistemlerinde oluşan tüm reaksiyon ürünlerinin (sülfat, tiosülfat, sülfid ve elementel kükürt) izlenmesi.
- Sistemde oluşan elementel kükürt ölçülerek maliyet analizinin yapılması.
- Kimyasal oksidasyon hızı hesaba katılarak daha doğru spesifik sülfid oksidasyon hız hesaplamalarının yapılması.

KAYNAKLAR

Barbosa V. L., Buergess J. E., Darke K. and Stuetz R. M. Activated Sludge Biotreatment of Sulphurous Waste Emissions. *Envir. Sci. and Biotech.* 1, 345-362, 2002.

Buisman C., IJspeert P., Janssen A. and Lettinga G. Kinetic of Chemical and Biological Sulphide Oxidation in Aqueous Solutions. *Water Res.* Vol 24, No 5, pp. 667-671, 1990.

Buisman C. J. N., IJspeert P., Hof A., Janssen A. J. H., Hagen R. and Lettinga G. Kinetic Parameters of Mixed Culture Oxidizing Sulfide and Sulfur with Oxygen. *Biotechnol. Bioeng.* 38, 813-820, 1991.

Cadena F. and Peters R.W. Evaluation of Chemical Oxidizers for Hydrogen Sulfide Control. *J. Water Pollut. Control. Fed.* 60, 1259, 1988.

Chen K. Y. and Morris J. C. Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulphide by Oxygen. *Envir. Sci. Technol.* 6, 529-537, 1972.

Garuti G., Garuti Y. and Tilche A. Denitrification with *Thiobacillus denitrificans* in the ANANOX Process. *Biotech. Lett.* 15, 531-536, 1993.

Gommers P. J. F., Bijleveld W. and Kuenen J. G. Simultaneous Sulfide and Acetate Oxidation in a Denitrifying Fluidized Bed Reactor-I. Start-Up and Reactor Performance. *Wat. Res.* 22, 9, 1075-1083, 1988.

Gommers P. J. F., Bijleveld W., Zijderwijk F. J. M. and Kuenen J. G. Simultaneous Sulfide and Acetate Oxidation in a Denitrifying Fluidized Bed Reactor-II. Measurements of Activities and Conversion. *Wat. Res.* 22, 9, 1085-1092, 1988.

Faust S.D. and Aly M.O. *Chemistry of Water Treatment*, 1983.

Fuseler K., Krekeler D., Sydow U. and Cypionka H. A Common Pathway of Sulfide Oxidation by Sulfate-Reducing-Bacteria. FEMS Mic. Let. 144, 129-134, 1996.

Fuseler K. and Cypionka H. Elementel Sulfur as An Intermediate of Sulfide Oxidation with Oxygen by *Desulfobulbus propionicus*. Arc. Microbiol. 164, 104-109, 1995.

Heijnen JJ. and Van Dijken JP. In Search of Thermodynamic Description of Biomas Yields for the Chemotrophic Growth of Microorganisms. Biotech. Bioeng., 39, 833-858, 1992.

Henze M., Harremoes P., Jansen J.C., Arvin E. Wastewater Treatmment. Germany, 1997.

Janssen A. J. H., Sleyster R., Van der Kaa C., Jochemsen A, Bontsema J. and Lettinga G. Biological Sulphide Oxidation in A Fed-Batch Reactor. Biotechnol. Bioeng. 47, 327-333, 1995.

Jenneman G. E., Mcinerney M. J. and Knapp R. M. Effect of Nitrate on Biogenic Sulfide Production. Applied and Enviromental Microbiology. 1205-1211, 1986.

Jolley R. A. and Forster C. F. The Kinetics of Sulphide Oxidation. Envir. Technol. Lett. 6, 1-10, 1985.

Kuhn A.T., Kelsall G. H. and Chana M. S. A Review of The Air Oxidation of Aqueous Sulphide Solutions. J. Chem. Technol. Biotechnol. 33A, 406-414, 1983.

Lefers J.B., Koetsier W.T. and Van Swaaij W.P.M. The Oxidation of Sulphide in Aqueous Solutions. The Chemical Engineering Journal, 15, 111-120, 1978.

Londry K. L. and Suflita J. M. Use of Nitrate to Control Sulfide Generation by Sulfate Bacteria Associated with Oily Waste. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 22, 582-589, 1999.

Montgomery A. D., Mcinerney M. and Sublette K. L. Microbial Control of the Production of Hydrogen Sulfide by Sulfate-Reducing Bacteria. *Biotech. and Bioeng.*, 32, 533-539, 1990.

Nishimura S. and Yoda M. Removal of Hydrogen Sulfide from An Anaerobic Biogas Using A Bio-Scrubber. *Water Science Tech.* 36, 3449-356, 1997.

O' Brien D. J. and Birkner F. B. Kinetics of Oxygenation of Reduced Sulfur Species in Aqueous Solution. *Enviromental Science & Technology.* 11, 12, 1977.

O' Neill P. *Enviromental Chemistry*, 1993.

Ongcharit C., Sublette K. L. and Shah Y. T. Oxidation of Hydrogen Sulfide by Flocculated *Thiobacillus denitrificans* in A Continuous Culture. *Biotech. and Bioeng.* 37, 497-504, 1991.

Percheron G., Bernet N. and Moletta R. Q New Method for Determination of Dissolved Sulfide in Strongly Colored anaerobically Treated Effluents. *Bioprocess Engineering.* 15, 317-322, 1996.

Rittman B.E and McCarty P.L. *Enviromental Biotechnology*. McGraw Hill, 2001.

Sawyer C.N., McCarty P.L. and Parkin G. *Chemistry for Enviromental Engineering*, 1994.

Schönharting B., Rehner R., Metzger J. W., Krauth K. and Rizzi M. Release of Nitrous Oxide (N₂O) from Denitrifying Activated Sludge Caused by H₂S-Containing Wastewater: Qantification and Application of A New Mathematical Model. *Wat. Sci. Tech.* 38, 237-246, 1998.

Sublette K. L. and Sylvester N. D. Oxidation of Hydrogen Sulfide by *Thiobacillus denitrificans*: Desulfurization of Natural Gas. *Biotech. and Bioeng.* 29, 249-257, 1987.

Sublette K. and Sylvester N. D. Microbial Desulfurization of Gases. *Biotech. and Bioeng.* 17, 1986.

Sublette K. and Sylvester N. D. Oxidation of Hydrogen Sulfide by Continuous Cultures of *Thiobacillus denitrificans*. *Biotech. and Bioeng.* 29, 753-758, 1987.

Sublette K. Aerobic Oxidation of Hydrogen Sulfide by *Thiobacillus denitrificans*. *Biotech. and Bioeng.* 29, 690-695, 1987.

Sulfide Task Group of the Water Pollution Management Committee of the Environmental Engineering Division of the American Society of Civil Engineers. Sulfide in Wastewater Collection and Treatment Systems, 1989.

Takashima T., Nishiki T. and Konishi Y. Anaerobic Oxidation of Dissolved Hydrogen Sulfide in Continuous Culture of the Phototrophic Bacterium *Prosthecochloris aestuarii*. *Journal of Bioscience and Bioengineering.* 89, 3, 247-251, 2000.

Timur A ve ark. Teknolojik Esasların Saptanması Sonuç Raporu, İzmit Körfezinde Kirlenmenin Önlenmesi ve Giderilmesi Projesi, 1986.

Türker M. Hidrojen Sülfür İçeren Gazların Arıtılması-1: Fizikokimyasal Yöntemler. *Derleme. SKKD Cilt 10, Sayı 1, sh. 15-26, 2000.*

Türker M. Hidrojen Sülfür İçeren Gazların Arıtılması-2: Biyoteknolojik Yöntemler. *Derleme. SKKD Cilt 10, Sayı 1, sh. 27-44, 2000.*

Wilmot P.D., Cadee K., Katinic J.J. and Kavanagh B.V. Kinetics of Sulfide Oxidation by Dissolved Oxygen. *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol 60, 1264, 1988.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Artvin’de doğan Berna Yavuz, ilk, orta öğrenimini Artvin’de lise öğrenimini ise Trabzon’da tamamladı. 1996 yılında başladığı 19 Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2000 yılında mezun oldu. 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans Eğitimine başlamıştır.





EKLER

EK 1

Sülfat Tayininde Kalibrasyon Eğrisi Formülü için Elde Edilen DeneySEL Sonuçlar

Sülfat Konsantrasyonu (mg/L)	Absorbans
5	0.025
10	0.051
15	0.096
20	0.128
25	0.159
30	0.187
35	0.213
40	0.264

Sülfat Tayini için Kalibrasyon Eğrisi için Elde Edilen DeneySEL Sonuçlar

İlave edilen sülfat konsantrasyonu (mg/L)	Ölçülen Sülfat Konsantrasyonu (mg/L)
50	66.7
100	90.95
200	208

EK 2

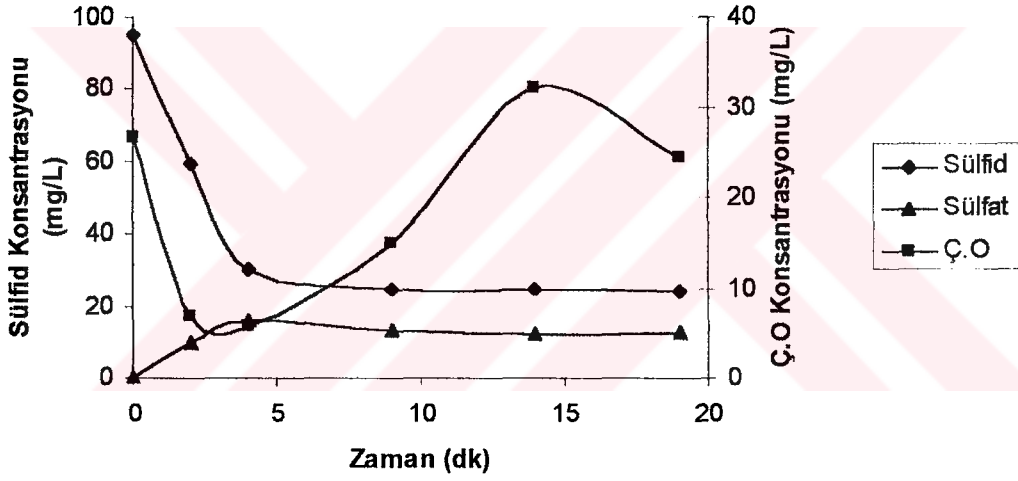


Elektron Alıcı Olarak Oksijenin Kullanıldığı Deneylerde Değişik pH ve Sıcaklıklarda Elde Edilen Deneysel Sonuçlar ve Grafikler;

T 25 °C ve pH 6.5; (Sülfid Giderimi %74.7)

Eklenen HCl 25 ml, TKM 11, % VSS 56.5, VSS 6.215 g/l

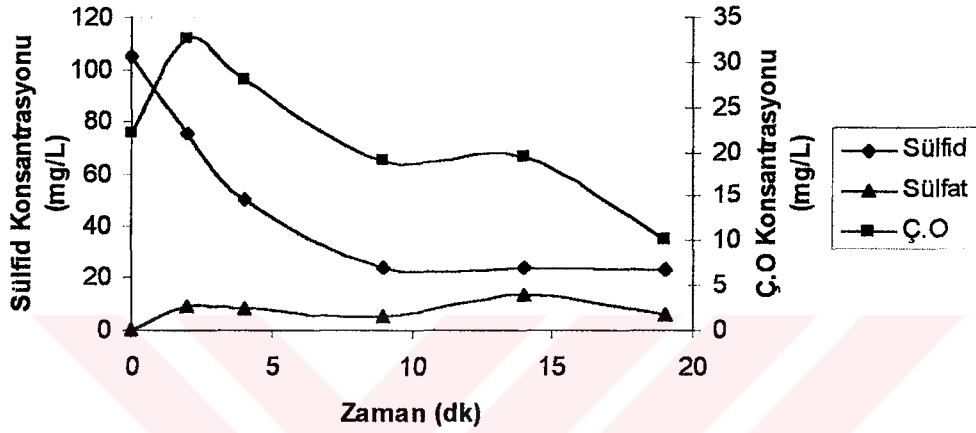
Zaman (dk)	S ²⁻ (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	pH	T (°C)
0	94.86	26.7	0	7.91	25
2	59.55	6.9	10	6.6	25.1
4	30	5.61	16	6.65	25.3
9	25	14.96	13.27	6.55	25.3
14	24.8	32.1	12	6.48	25.2
19	24	24.4	12.6	6.55	25.2



T 25 °C ve pH 7; (Sülfid Giderimi %78)

Eklenen HCl 12 ml, TKM 11, % VSS 56.5, VSS 6.215 g/l

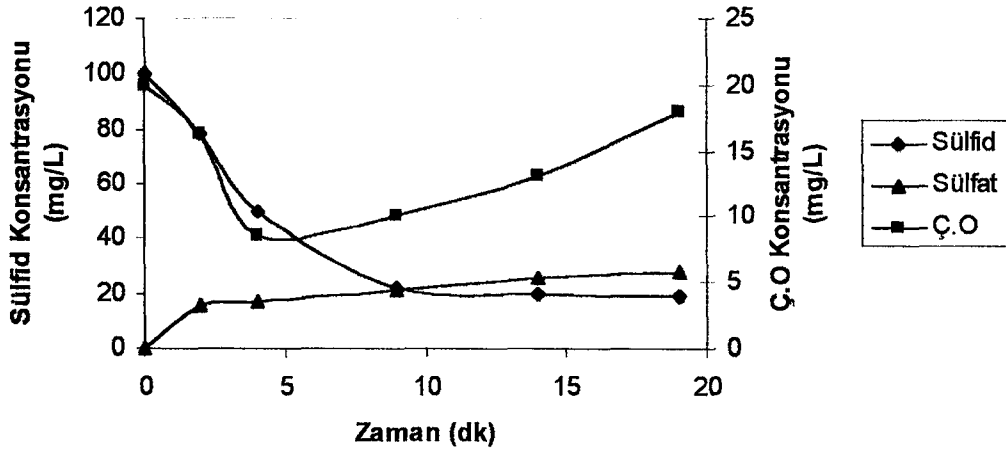
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	105	22	0	7.8	25.3
2	75.66	32.5	9.075	7.1	25.4
4	50.46	28	8.31	7	25.3
9	24	19	5.28	7.1	25.2
14	23.8	19.55	13.62	7	25.3
19	23	10	5.9	7.05	25.3



T 25 °C ve pH 7.5; (Sülfid Giderimi %81)

Eklenen HCl 9 ml, TKM 10, % VSS 62.15, VSS 6.215 g/l

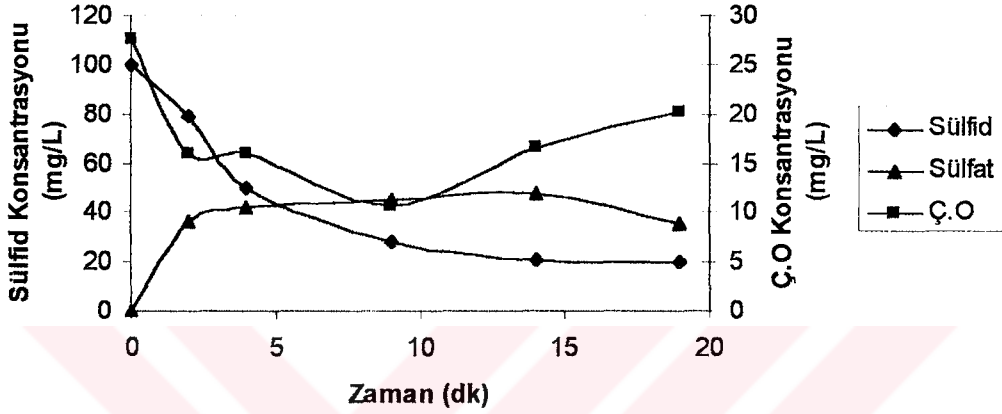
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	100	20	0	7.37	25
2	78	16.34	15.43	7.35	25
4	50	8.5	16.5	7.58	25
9	22.18	10	21.34	7.45	25
14	20	13.05	25.74	7.44	25
19	19	18	28.16	7.52	25



T 25 °C ve pH 8; (Sülfid Giderimi %80)

Eklenen HCl 5 ml, TKM 12, % VSS 60, VSS 7.2 g/l

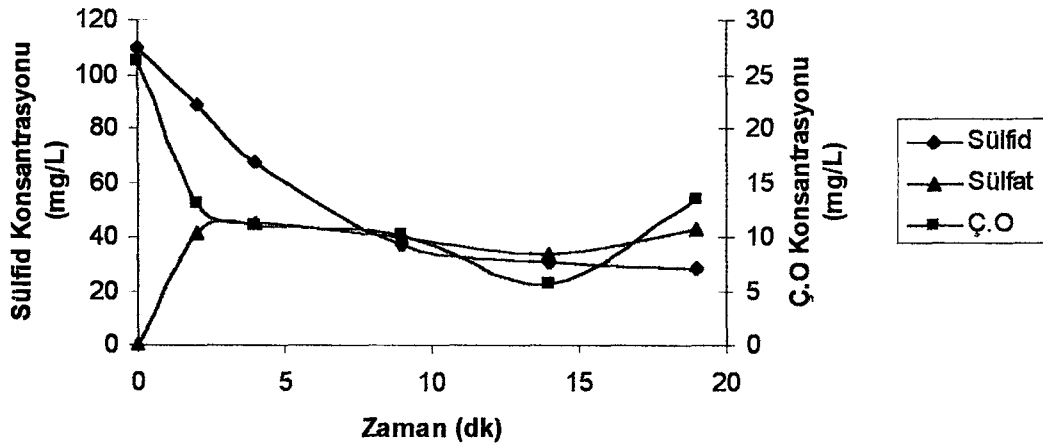
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	100	27.6	0	7.62	25.1
2	78.76	15.94	36.33	8	25.1
4	50	15.81	42	8.05	25.1
9	28	10.73	44.81	7.92	25.1
14	21	16.53	47.54	7.95	25.1
19	20	20.2	35.5	7.92	25.1



T 25 °C ve pH 8.5; (Sülfid Giderimi %74.3)

Eklenen HCl 3 ml, TKM 15, % VSS 60, VSS 9 g/l

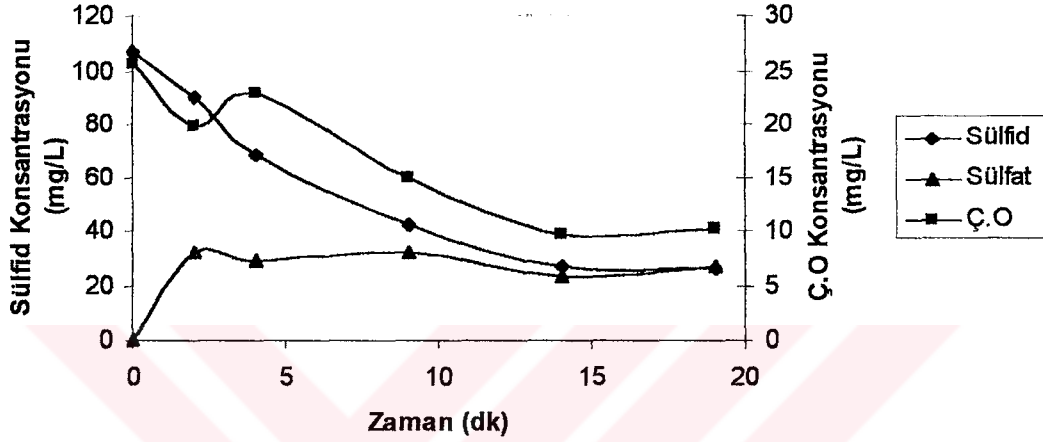
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	110	26.1	0	7.5	25.2
2	88.84	13.09	41.78	8.54	25.2
4	67.63	11.18	45.12	8.5	25.2
9	37.33	10.22	40	8.42	25.2
14	30.26	5.6	33.6	8.4	25.2
19	28.23	13.5	43	8.47	25.2



T 25 °C ve pH 9; (Sülfid Giderimi %75.5)

Eklenen HCl 1.4 ml, TKM 14, % VSS 58, VSS 8.12 g/l

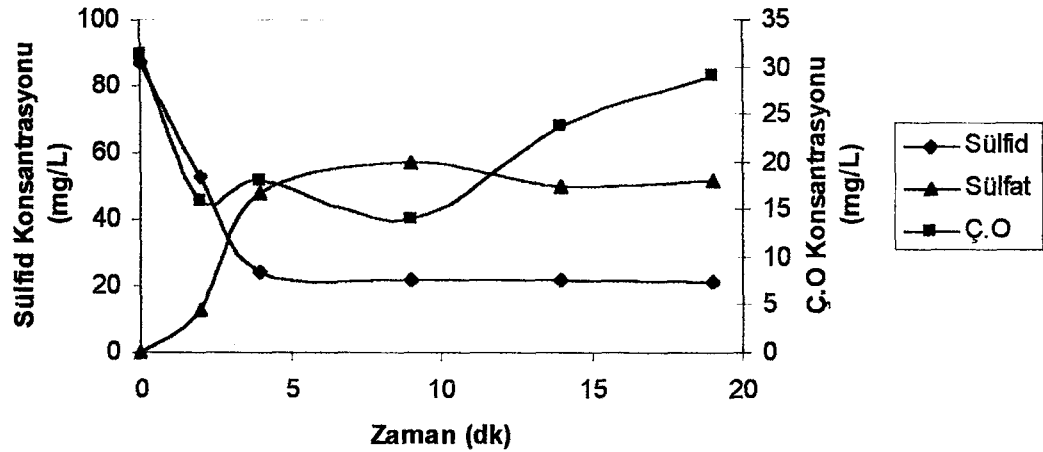
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	107	25.7	0	7.5	25.2
2	90	19.8	32	9	25.2
4	68.65	23	29.1	9.1	25.3
9	42	15	32	9.1	25.3
14	27.23	9.56	23	8.99	25.2
19	26.22	10.24	27	8.98	25.2



T 30 °C ve pH 6.5; (Sülfid Giderimi %75.8)

Eklenen HCl 23ml, TKM 9, % VSS 56.5, VSS 5.085 g/l

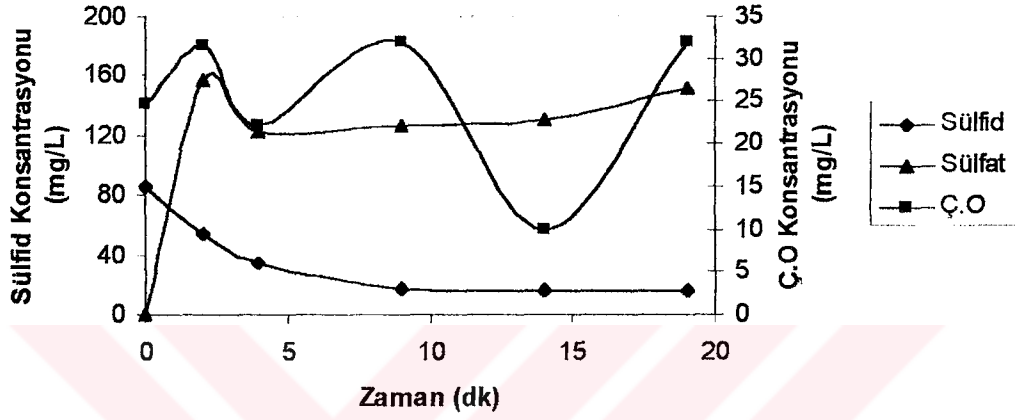
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	87	31.3	0	7.46	30.2
2	52.5	15.88	12.66	6.6	30.1
4	24.18	18.01	47.81	6.5	30
9	22	13.91	57	6.55	30
14	21.78	23.8	50	6.5	30
19	20.98	29	51.45	6.55	30



T 30 °C ve pH 7; (Sülfid Giderimi %81)

Eklenen HCl 15ml, TKM 10, % VSS 56.5, VSS 5.65 g/l

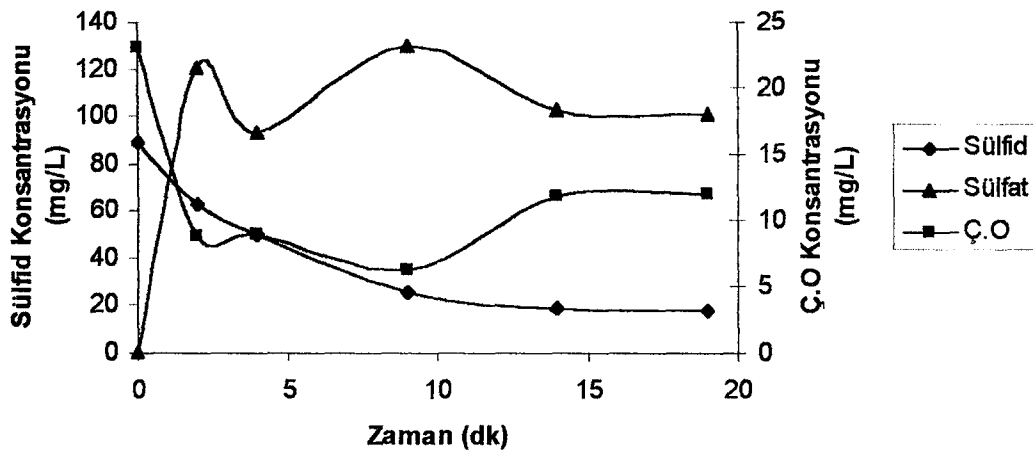
Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	85	24.7	0	7.81	29.8
2	54	31.5	157	7.01	30
4	34	22	122.36	7.03	30
9	17.73	32	126.6	7	30
14	16.13	9.8	130	7.07	30
19	16	32	151	7.08	30



T 30 °C ve pH 7.5; (Sülfid Giderimi %80)

Eklenen HCl 10ml, TKM 12, % VSS 56.5, VSS 6.78 g/l

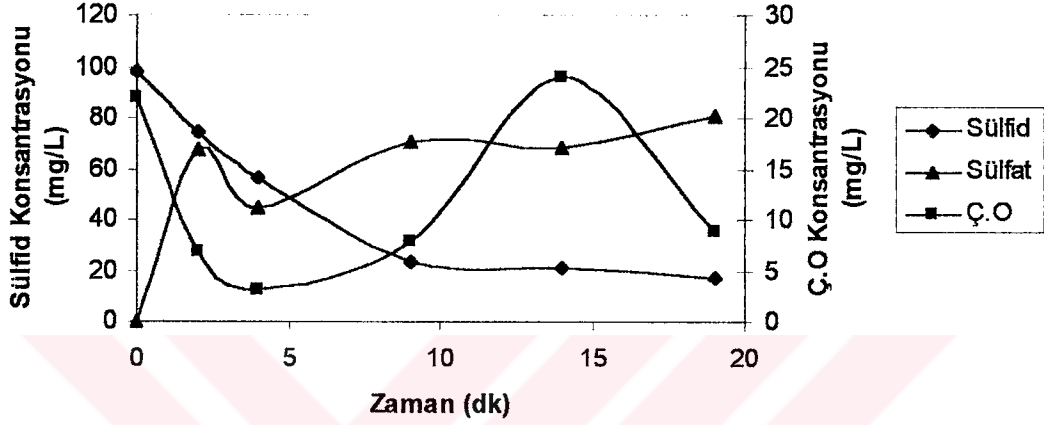
Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	88.78	23	0	7.78	30
2	62.58	8.75	120.54	7.3	30
4	50	8.91	93.27	7.4	30
9	25.8	6.25	130	7.45	30
14	18.55	11.8	103	7.45	30
19	17.75	11.94	101	7.44	30



T 30 °C ve pH 8; (Sülfid Giderimi %82.6)

Eklenen HCl 6.3 ml, TKM 12, % VSS 56.5, VSS 6.78 g/l

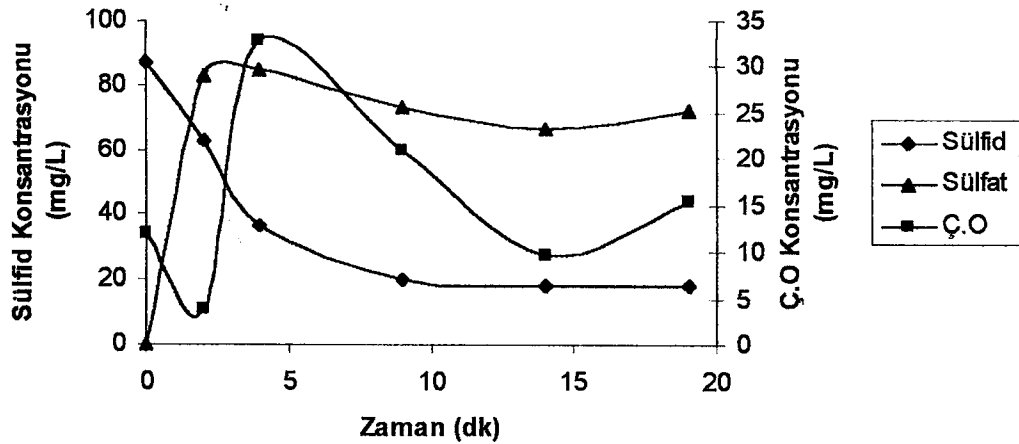
Zaman (dk)	S ²⁻ (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	98	22	0	7.78	30.1
2	74.7	6.93	67.21	7.9	30
4	56.5	3.23	45	8.04	30
9	23.4	7.86	70.84	7.97	30
14	21	24	68.42	7.96	30
19	17	8.78	81	7.93	30



T 30 °C ve pH 8.5; (Sülfid Giderimi %79)

Eklenen HCl 1 ml, TKM 15, % VSS 60, VSS 9 g/l

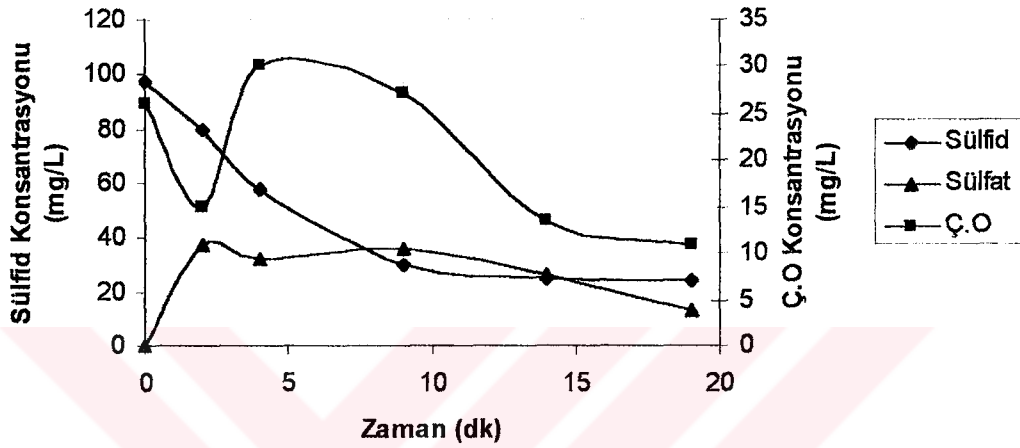
Zaman (dk)	S ²⁻ (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	87	12	0	7.43	29.8
2	62.56	3.77	83	8.47	29.8
4	36.5	32.9	84.78	8.49	30.1
9	20	20.9	73.27	8.54	30.1
14	18.5	9.64	66.6	8.35	30.1
19	18	15.47	72	8.42	30



T 30 °C ve pH 9; (Sülfid Giderimi %75.25)

Eklenen HCl 3.85 ml, TKM 11, % VSS 60, VSS 6.6 g/l

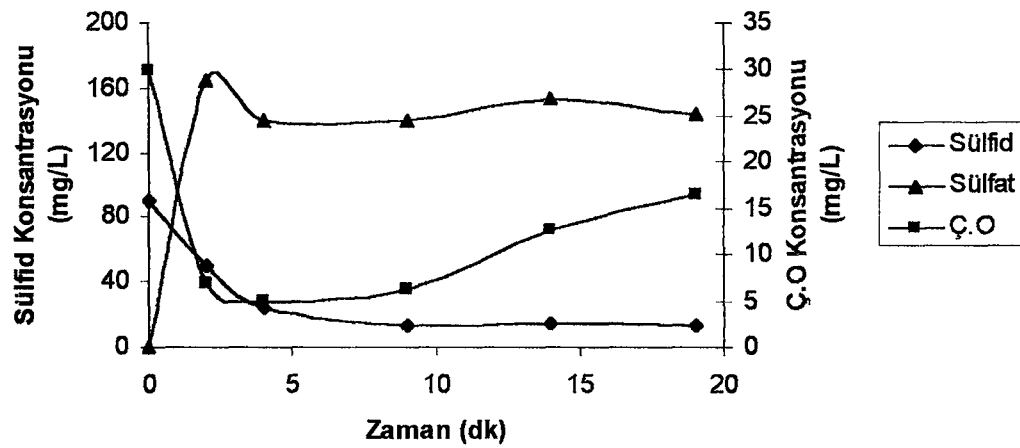
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	97	26	0	7.2	30
2	80	15	37.23	9	30
4	57.55	30	32.25	9	30
9	30.26	27	35.6	9,1	30
14	25.22	13.5	26.5	9	30.2
19	24	10,88	13	9	30.2



T 35 °C ve pH 6.5; (Sülfid Giderimi %84)

Eklenen HCl 25 ml, TKM 9, % VSS 56.5, VSS 5.085 g/l

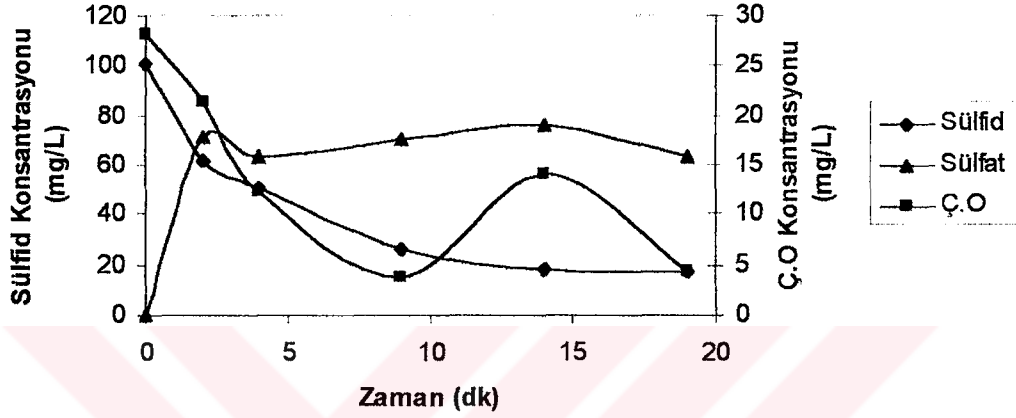
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	90	29.9	0	7.92	34.6
2	50.4	6.86	165	6.65	35
4	25	4.88	140.5	6.7	35.2
9	14	6.21	140	6.52	35.1
14	14.5	12.53	154	6.6	35
19	14	16.51	143.5	6.52	35



T 35 °C ve pH 7; (Sülfid Giderimi %82.45)

Eklenen HCl 13 ml, TKM 11, % VSS 56.5, VSS 6.215 g/l

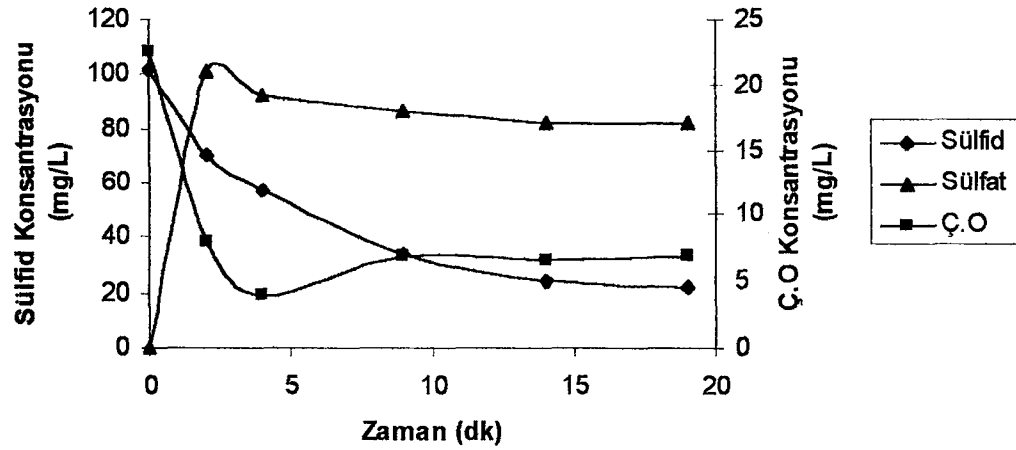
Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	101	28.2	0	7.65	35
2	61.47	21.28	70.84	7.1	35
4	50.82	12.2	63	7.2	35
9	26	3.84	70	7.03	35
14	18	14	76	7.09	35
19	17.75	4.35	63.5	7.07	35



T 35 °C ve pH 7.5; (Sülfid Giderimi %78)

Eklenen HCl 6 ml, TKM 11, % VSS 56.5, VSS 6.215 g/l

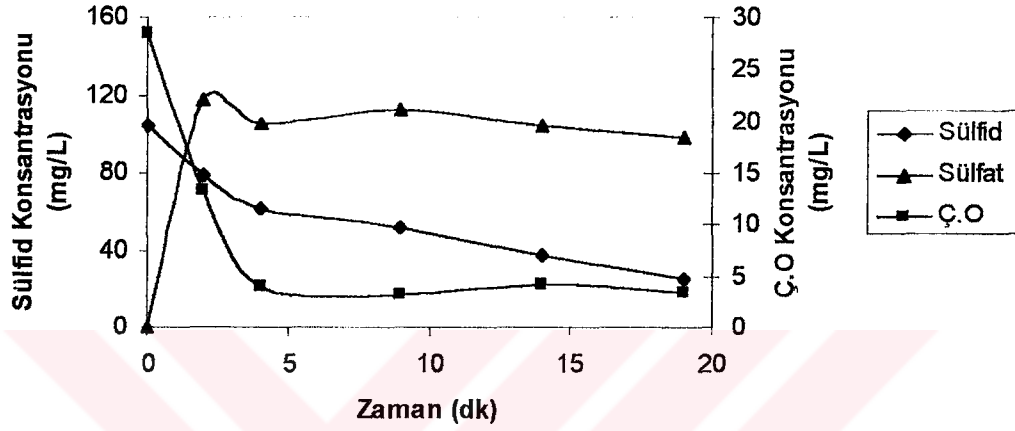
Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	101.4	22.5	0	7.75	35
2	70	8	101	7.46	35
4	57.33	4.01	92	7.55	35
9	34	6.84	86	7.47	35
14	24.3	6.57	81,75	7.6	35
19	22.3	6.79	81,75	7.43	35



T 35 °C ve pH 8; (Sülfid Giderimi %75.4)

Eklenen HCl 4 ml, TKM 10, % VSS 56.5, VSS 5.65 g/l

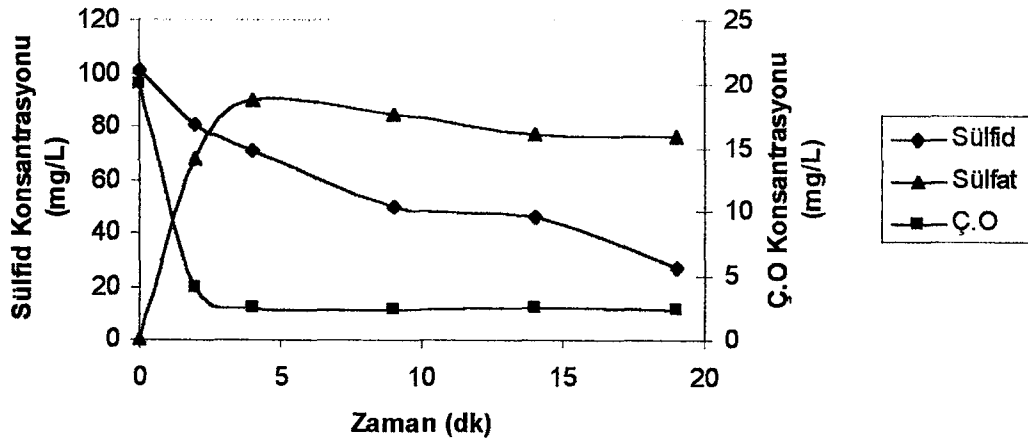
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	104.4	28.5	0	7.71	35
2	78.68	13.34	117	7.93	35
4	61.65	4.01	105.4	8.06	35
9	51.376	3.23	112	7.92	35
14	37.18	4.15	104.78	8.1	35
19	25.68	3.37	98.12	8.1	35

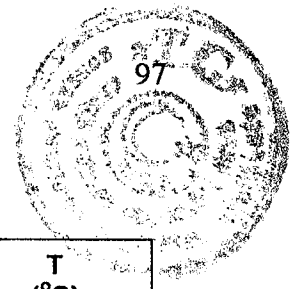


T 35 °C ve pH 8.5; (Sülfid Giderimi %72.8)

Eklenen HCl 1 ml, TKM 11, % VSS 56.5, VSS 6.215 g/l

Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	101	20	0	7.72	35
2	80.75	4.14	67.8	8.43	35
4	71	2.51	90	8.44	35
9	50	2.37	84.78	8.48	35
14	46	2.59	77	8.52	35
19	27.4	2.43	76	8.53	35

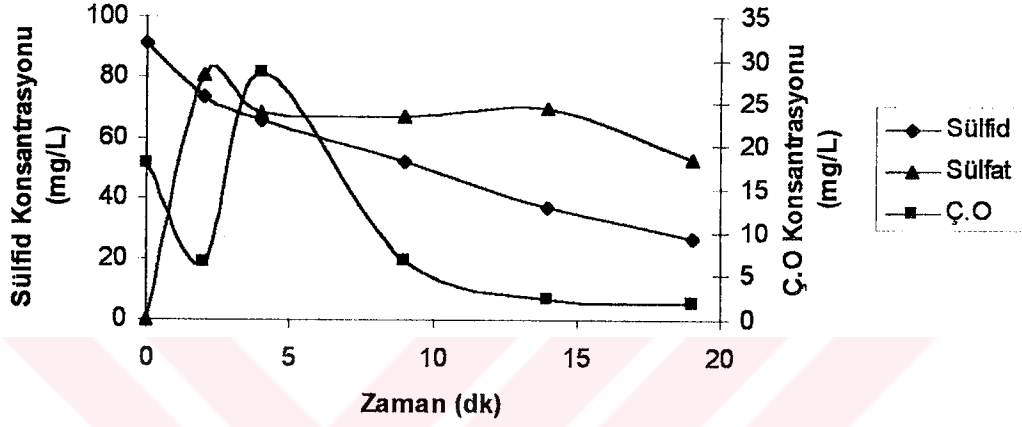




T 35 °C ve pH 9; (Sülfid Giderimi %71.6)

Eklenen HCl 2 ml, TKM 11, % VSS 56.5, VSS 6.215 g/l

Zaman (dk)	S ²⁻ (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	91.58	17.94	0	7.76	35
2	73.69	6.48	81.15	8.82	35
4	65.7	28.6	68.42	8.85	35
9	51.67	6.71	67.21	8.95	35
14	36.6	2.36	70	8.96	35
19	26	1.79	52.66	8.97	35





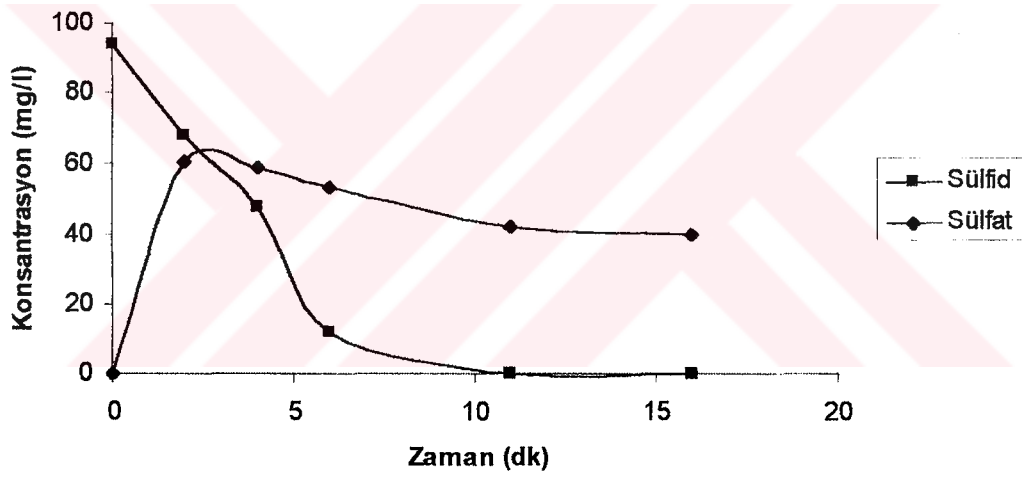
EK 3

*Elektron Alıcı Olarak Nitratın Kullanıldığı Deneylerde Değişik pH ve Sıcaklıklarda
Elde Edilen Deneysel Sonuçlar ve Grafikler;*

T 25 °C ve pH 6.5; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HCl 13 ml, TKM 11, % VSS 60, VSS 6.6 g/l

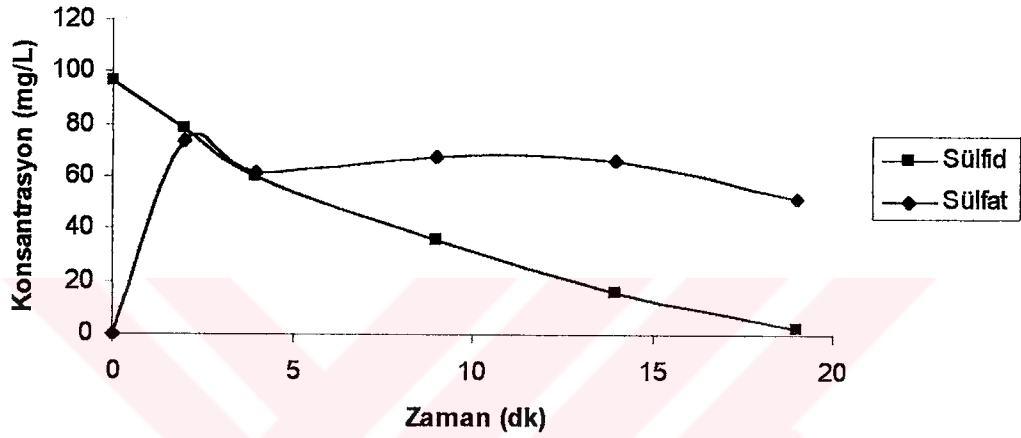
Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	NO_3^{-} (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	94	996	0	7.52	25.2
2	68		60.57	6.56	25.2
4	48		59.3	6.58	25.2
6	12		53.6	6.6	25.1
11	0		42	6.57	25
16	0	620	40	6.6	25



T 25 °C ve pH 7; (Sülfid Giderimi %98)

Eklenen HCl 9 ml, TKM 9, % VSS 59, VSS 5.31 g/l

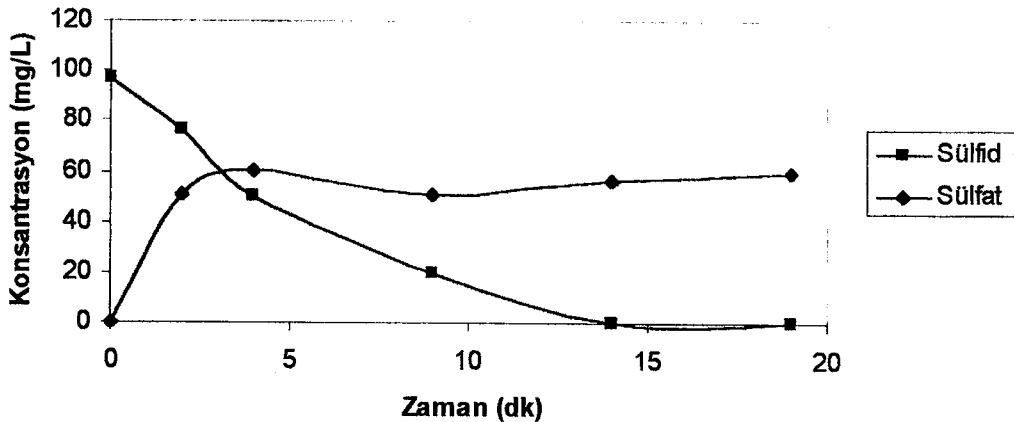
Zaman (dk)	S^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	pH	T (°C)
0	96.22	995	0	7.59	25
2	78		73.72	7.02	24.8
4	60		61.84	7.03	24.8
9	35.65		67.54	7.06	24.7
14	15.73		66	6.98	24.6
19	2	705	52	7.03	25.5



T 25 °C ve pH 7.5; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HCl 7 ml, TKM 11, % VSS 59.8, VSS 6.578 g/l

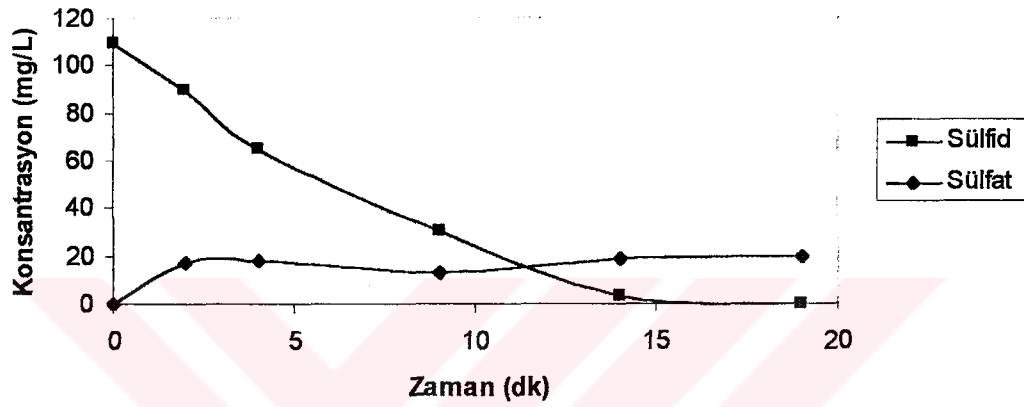
Zaman (dk)	S^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	pH	T (°C)
0	97	875	0	7.43	24.7
2	76.2		50.87	7.4	24.8
4	50		60.54	7.54	25.4
9	20		50.87	7.6	25.6
14	0		56.63	7.53	25.7
19	0	640	59.36	7.47	25.7



T 25 °C ve pH 8; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HCl 5 ml, TKM 13, % VSS 60.2, VSS 7.826 g/l

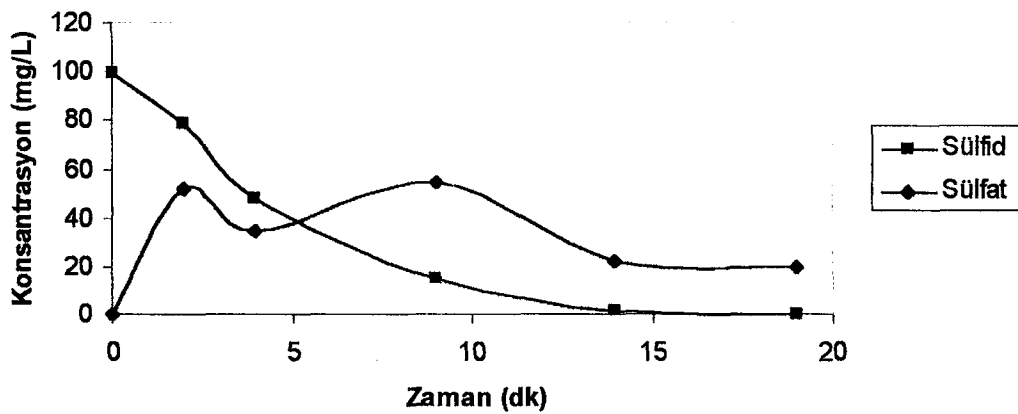
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	109	897	0	7.18	25.2
2	90		17.5	7.91	25.5
4	65.3		18.15	8.04	25.6
9	30.8		13	7.85	25.8
14	3.5		19	8.08	25.9
19	0	690	20	7.85	25.9



T 25 °C ve pH 8.5; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HCl 5 ml, TKM 15, % VSS 60, VSS 9 g/l

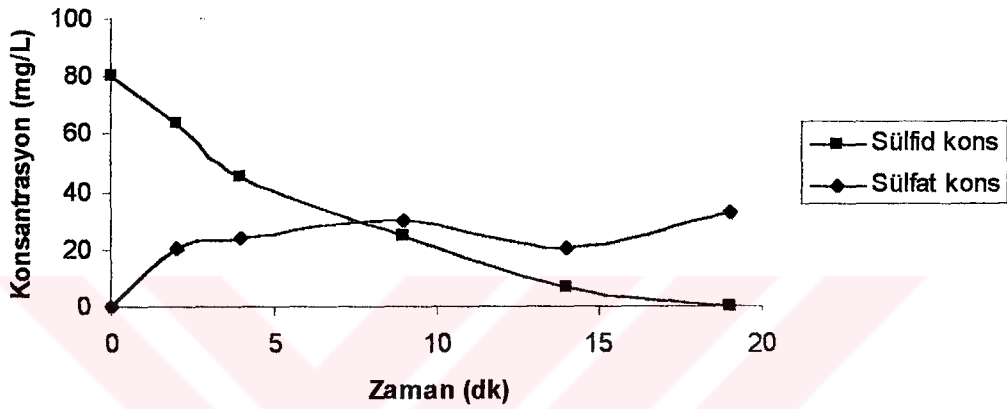
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	99	990	0	7.25	25.3
2	78.5		52	8.48	25.4
4	48.3		34.5	8.6	25.4
9	15		55	8.6	25.6
14	1.4		22	8.47	25.6
19	0	687	20	8.5	25.6



T 25 °C ve pH 9; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HC 13 ml, TKM 17, % VSS 60.2, VSS 10.234 g/l

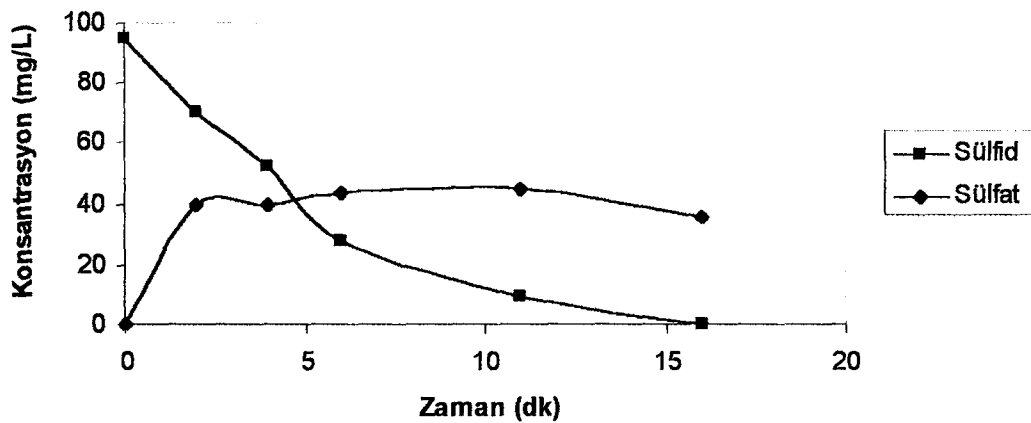
Zaman (dk)	S^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	pH	T (°C)
0	80	873	0	7.26	25.5
2	64		20.8	8.96	25.5
4	45		24.2	9.02	25.5
9	25		30	9.13	25.3
14	7		20.87	9.08	25
19	0	598	33	9.09	24.9



T 30 °C ve pH 6.5; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HC 13 ml, TKM 10, % VSS 59.88, VSS 5.98 g/l

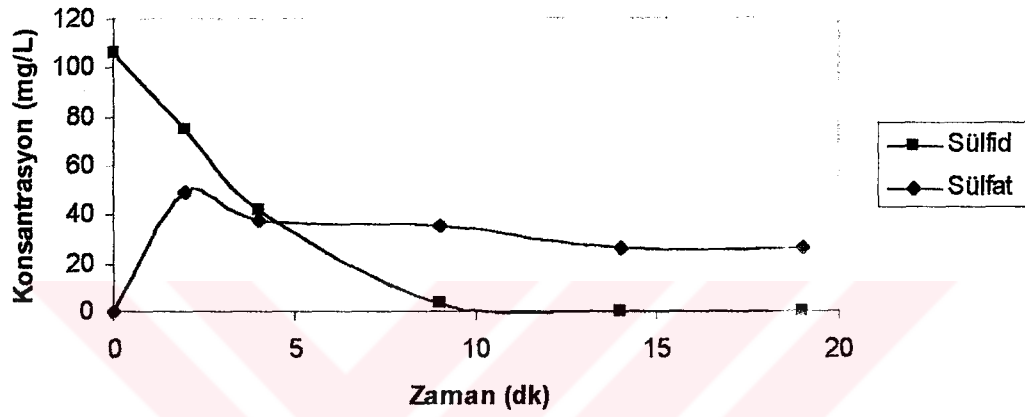
Zaman (dk)	S^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	pH	T (°C)
0	95	863	0	7.33	30.5
2	70		40	6.55	30.4
4	52		40	6.53	30.4
6	28		44	6.54	30.2
11	9		45	6.58	30
16	0	587	35.5	6.58	30



T 30 °C ve pH 7; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HC 10 ml, TKM 14, % VSS 60, VSS 8.4 g/l

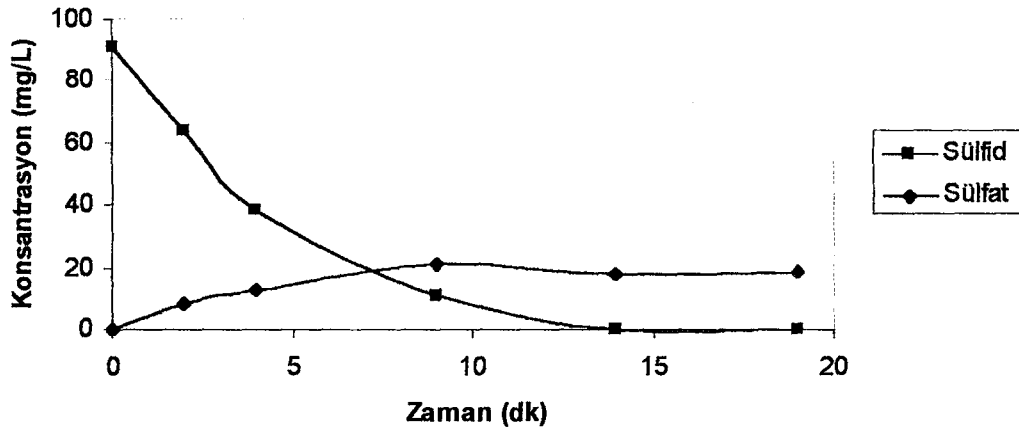
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	106	714	0	7.27	29.7
2	75		49	7.1	29.8
4	42		38	7.1	30
9	3.5		35.5	7.06	30.1
14	0		26.6	6.98	30.3
19	0	630	26	6.99	30.3



T 30 °C ve pH 7.5; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HC 8 ml, TKM 13, % VSS 59.6, VSS 7.748 g/l

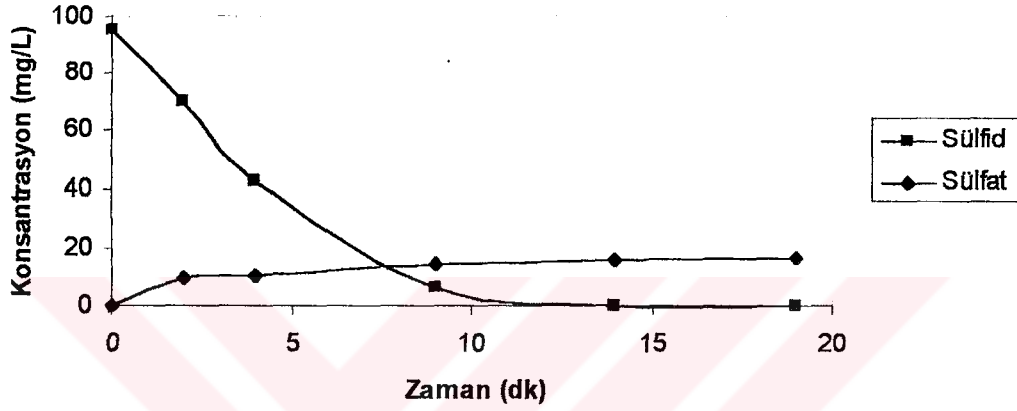
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	90.83	804	0	7.11	30
2	64		8.46	7.25	29.8
4	38		12.7	7.43	29.8
9	10.87		21.18	7.59	29.7
14	0		18	7.6	29.9
19	0	552	18.5	7.65	30



T 30 °C ve pH 8; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HC 6.5 ml, TKM 14, % VSS 56.54, VSS 7.9 g/l

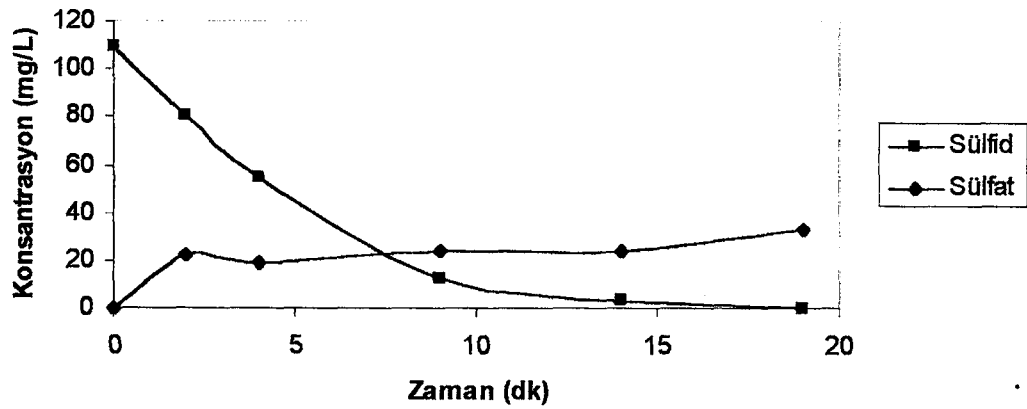
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	95	982	0	7.23	30.3
2	70.16		9.5	8.1	30.3
4	42.5		10.5	7.92	30.3
9	5.9		14.5	7.9	30.3
14	0		15.7	8.08	30.3
19	0	605	16.3	7.95	30.3



T 30 °C ve pH 8.5; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HC 2.8 ml, TKM 18, % VSS 60.5, VSS 10.89 g/l

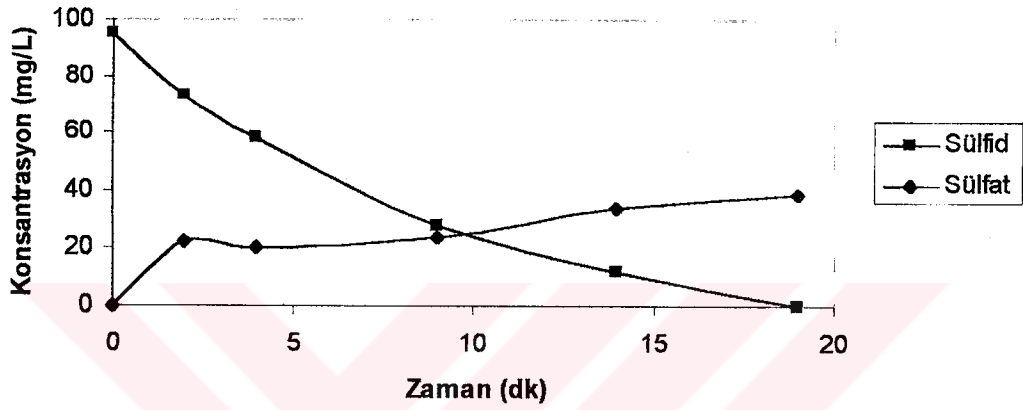
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	109	902	0	6.98	29.8
2	80		22.4	8.44	29.8
4	55		19.06	8.51	29.9
9	12.3		24.2	8.55	30.2
14	3.16		24.2	8.6	30.3
19	0	512	33	8.6	30.3



T 30 °C ve pH 9; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HC 1 ml, TKM 18, % VSS 60.5, VSS 10.89 g/l

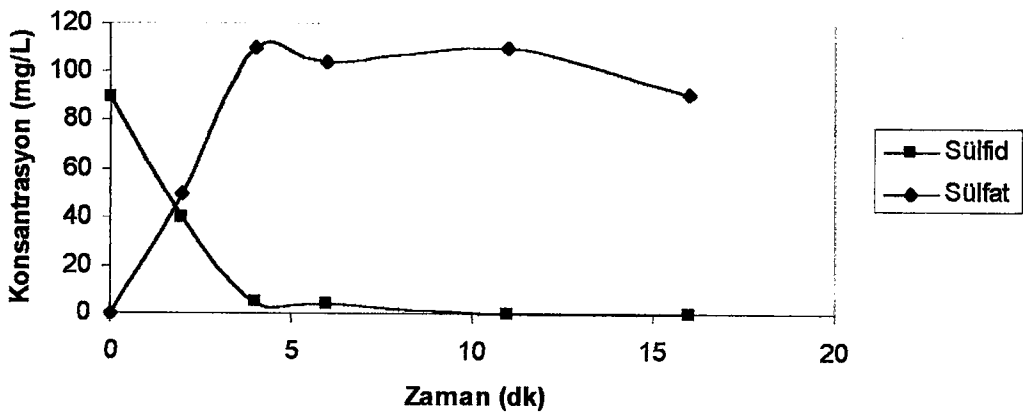
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	95	882	0	7.03	30.1
2	73		22.09	9.02	30
4	58.45		20	9.05	30
9	27.33		23	9.1	29.8
14	11.4		33.6	9.03	29.7
19	0	408	38.45	9.08	30.2



T 35 °C ve pH 6.5; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HC 14 ml, TKM 12, % VSS 56.58, VSS 6.79 g/l

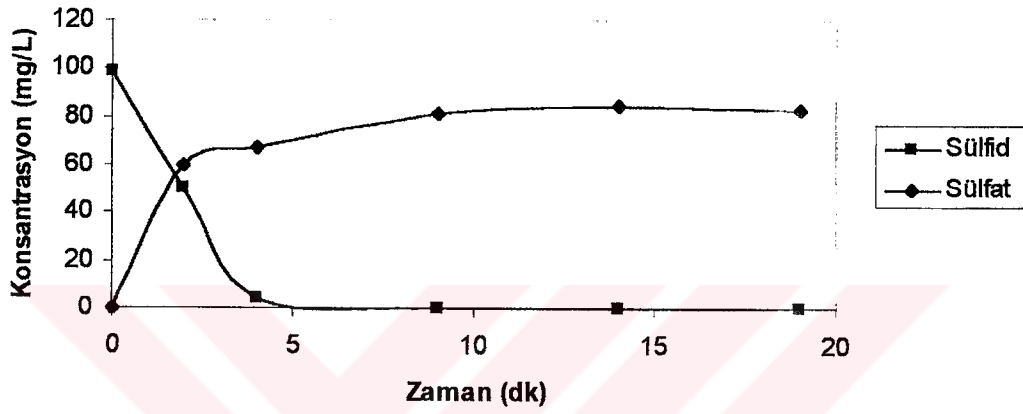
Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	89.6	1010	0	7.57	35
2	40		50	6.59	35
4	5.2		110	6.53	37.4
6	4.1		104	6.56	35.5
11	0		110	6.65	35.4
16	0	890	91	6.57	35



T 35 °C ve pH 7; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HC 11 ml, TKM 13, % VSS 56, VSS 7.28 g/l

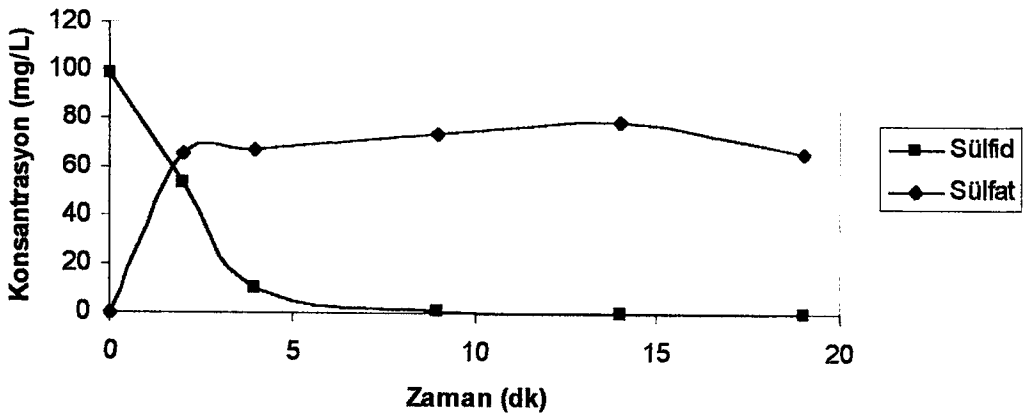
Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	NO_3^{-} (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	99	943	0	7.4	35.4
2	50.3		60	7.02	35.1
4	4.39		67	7.3	35
9	0.34		81	7.16	34.6
14	0		85	7.05	35.2
19	0	498	83	7.02	35.2



T 35 °C ve pH 7.5; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HC 8 ml, TKM 13, % VSS 59.6, VSS 7.748 g/l

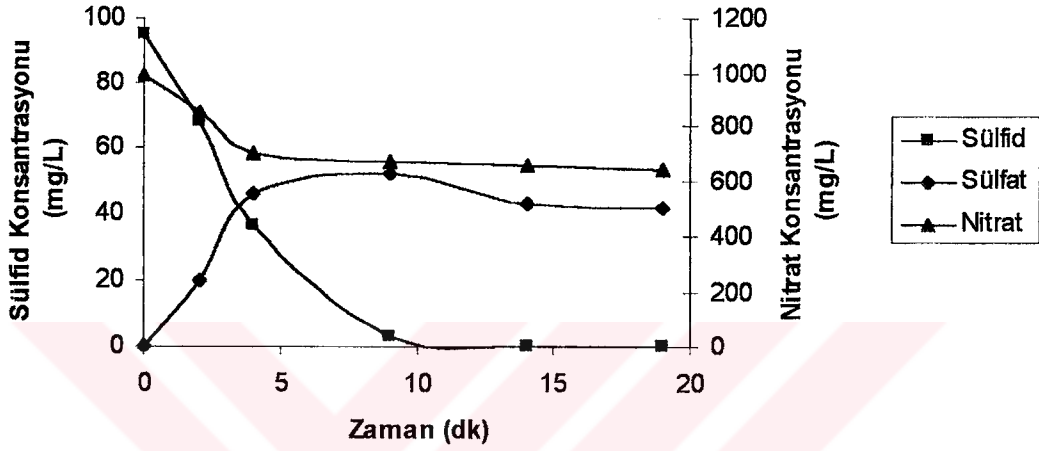
Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	NO_3^{-} (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	98.2	1000	0	7.77	34.5
2	53		65.39	7.52	35
4	10.2		67.2	7.41	35.1
9	1.2		73.27	7.48	35
14	0		78.63	7.57	35
19	0	712	65	7.42	35



T 35 °C ve pH 8; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HCl 6.5 TKM 10 % VSS 56. 5, VSS 5.65 g/l

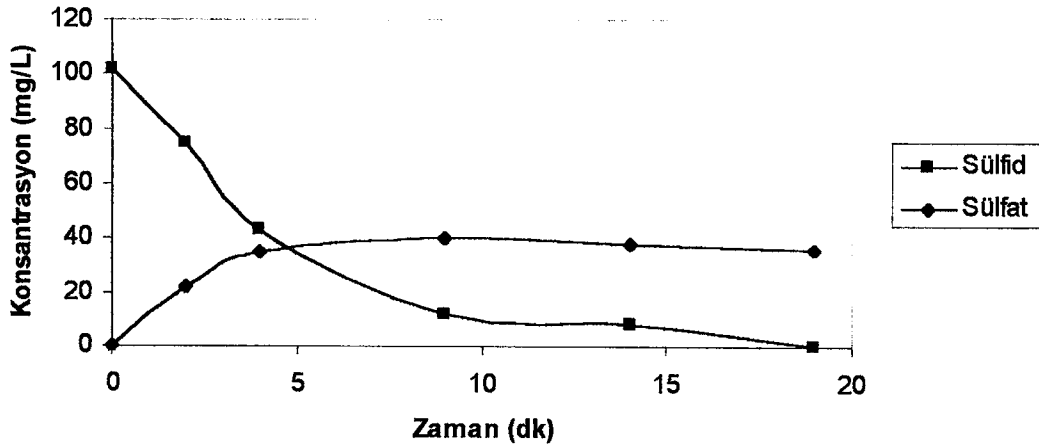
Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	NO_3^{-} (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	95	992	0	6.72	34.7
2	681	850	20	8.1	34.8
4	36.4	700	46	8.13	35
9	3	670	52	8.15	35.2
14	0	654	43	7.98	35.5
19	0	640	42	7.95	35.5



T 35 °C ve pH 8.5; (Sülfid Giderimi %100)

Eklenen HCl 3 TKM 13, % VSS 56, VSS 7.28 g/l

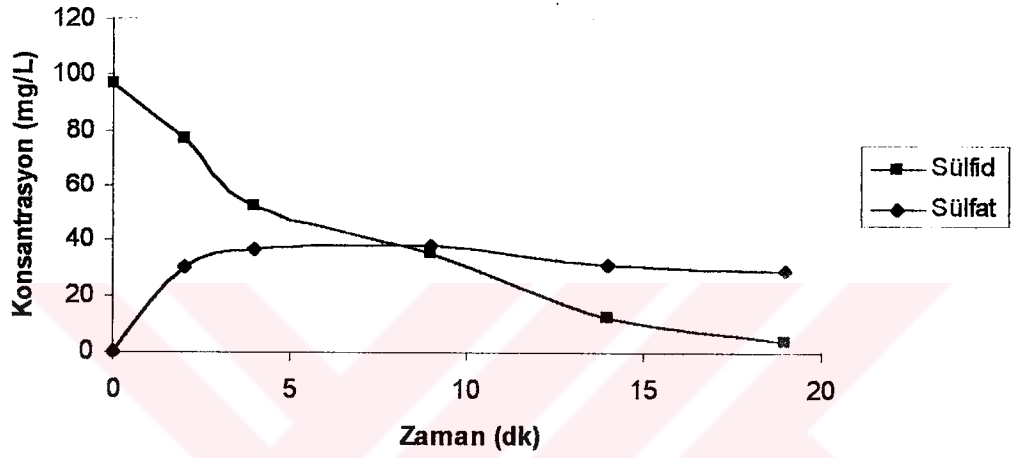
Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	NO_3^{-} (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	102	854	0	7.08	35.3
2	75		22	8.5	35.2
4	43		35	8.47	35.3
9	12		40	8.64	35.4
14	8.3		38	8.55	35.4
19	0	502	36	8.4	35.4

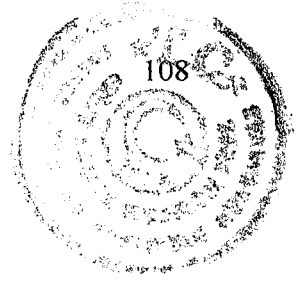


T 35 °C ve pH 9; (Sülfid Giderimi %96.4)

Eklenen HCl 2.8 TKM 11, % VSS 56.7, VSS 6.237 g/l

Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	97	1000	0	7.13	34.7
2	77		30.27	8.93	35
4	52		37	9.05	35
9	35.3		38.45	9.06	35.2
14	12		31	9.12	35.4
19	3.5	722	29	8.9	35.4





EK 4

Aktif Çamurun Denitrifikasyonunda Elde Edilen Deneysel Sonuçlar
(Denitrifikasyon Kapasitesi)

Zaman (dk)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	pH	T (°C)
0	1092	7.01	35.1
10	832	6.95	35
20	694	6.96	35
50	670	7.01	34.94
70	608	7.04	35





EK 5

Saf Su ile Yapılan Deneysel Sonuçlar

Elektron Alıcı Oksijen;

T 35 °C ve pH 8; Eklenen HCl 3.5 ml

Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	107.1	28	0	7.12	34.9
4	99.17	28	32	8.1	34.7
9	87.75	25.8	21	8.1	35.1
19	74	26.8	15	8.05	35.4

Elektron Alıcı Nitrat;

T 35 °C ve pH 8; Eklenen HCl 4 ml

Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	pH	T (°C)
0	105.7	996	6.92	34.8
4	105		7.92	34.8
9	104.5		7.94	34.9
19	100	995	7.98	34.9

EK 6

Atıksu ile Yapılan Deneysel Sonuçlar

Elektron Alıcı Oksijen;

T 35 °C ve pH 8; Eklenen HCl 4.5 ml

Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	100.4	29	0	8.06	34.5
4	84.3	27.3	8.3	8.1	34.7
9	65	23.5	34	8.14	35
19	42	23.9	22	8.03	35.3

Elektron Alıcı Nitrat;

T 35 °C ve pH 8; Eklenen HCl 3.8 ml

Zaman (dk)	S ⁻² (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	pH	T (°C)
0	108	880	8.11	34.8
4	105.5		7.95	34.8
9	103.46		7.98	34.9
19	86.73	876	8.01	34.9

EK 7

Farklı pH ve Sıcaklıklarda Hesaplanan Spesifik Sülfid Oksidasyon Hız Değerleri

Elektron Alıcı Olarak Oksijenin Kullanıldığı Deneylerde Hesaplanan Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızları

	T=25 °C	T=30 °C	T=35 °C
pH	$q_{S^{-2}}$ ($gS^{-2} / g VSS h$)	$q_{S^{-2}}$ ($gS^{-2} / g VSS h$)	$q_{S^{-2}}$ ($gS^{-2} / g VSS h$)
6.5	0.17	0.2	0.234
7	0.14	0.165	0.19
7.5	0.10	0.116	0.15
8	0.89	0.103	0.136
8.5	0.07	0.081	0.098
9	0.062	0.077	0.086

Elektron Alıcı Olarak Nitratın Kullanıldığı Deneylerde Hesaplanan Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızları

	T=25 °C	T=30 °C	T=35 °C
pH	$q_{S^{-2}}$ ($gS^{-2} / g VSS h$)	$q_{S^{-2}}$ ($gS^{-2} / g VSS h$)	$q_{S^{-2}}$ ($gS^{-2} / g VSS h$)
6.5	0.12	0.13	0.22
7	0.10	0.11	0.2
7.5	0.095	0.104	0.18
8	0.073	0.094	0.14
8.5	0.06	0.08	0.11
9	0.047	0.061	0.096

EK 8

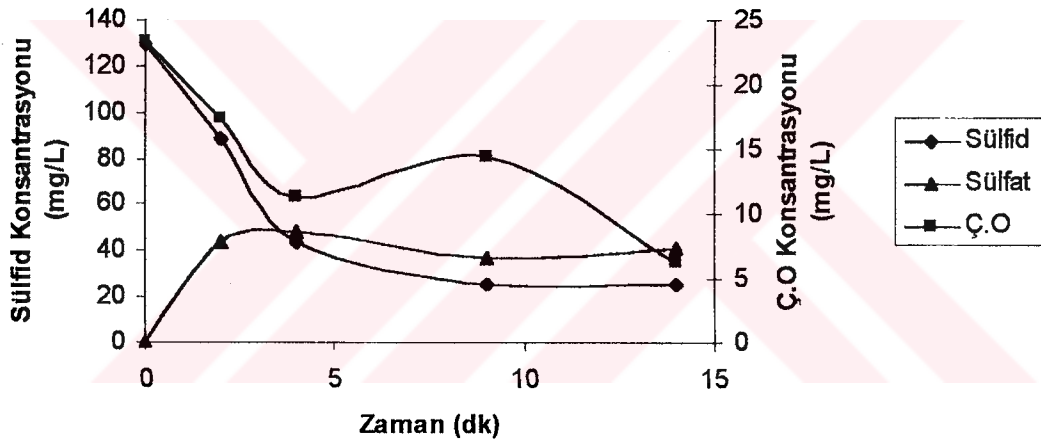
Farklı Aktif Çamur Konsantrasyonlarında Elde edilen DeneySEL Sonuçlar

Elektron Alıcı Oksijen;

T 35 °C ve pH 8;

Eklenen HCl 4.5 ml, TKM 15, % VSS 63.32, VSS 9.498 g/l, %Azot 8.1

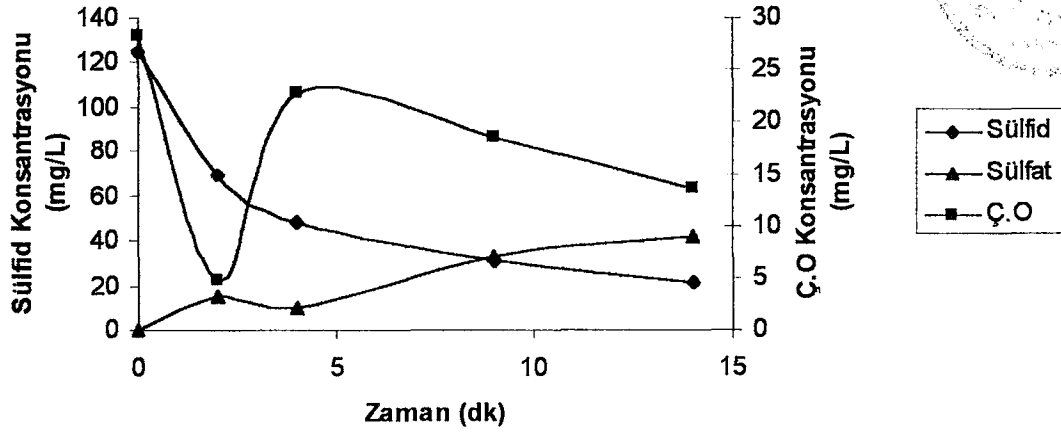
Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	129.8	23.3	0	7.45	34.6
2	88.3	17.3	44	8.01	34.6
4	44.12	11.25	48	7.98	34.7
9	25.03	14.33	36.5	8.03	34.7
14	25.4	6.24	41.5	7.89	34.8



T 35 °C ve pH 8;

Eklenen HCl 4 ml, TKM 19, % VSS 63.22, VSS 12 g/l, %Azot 8.16

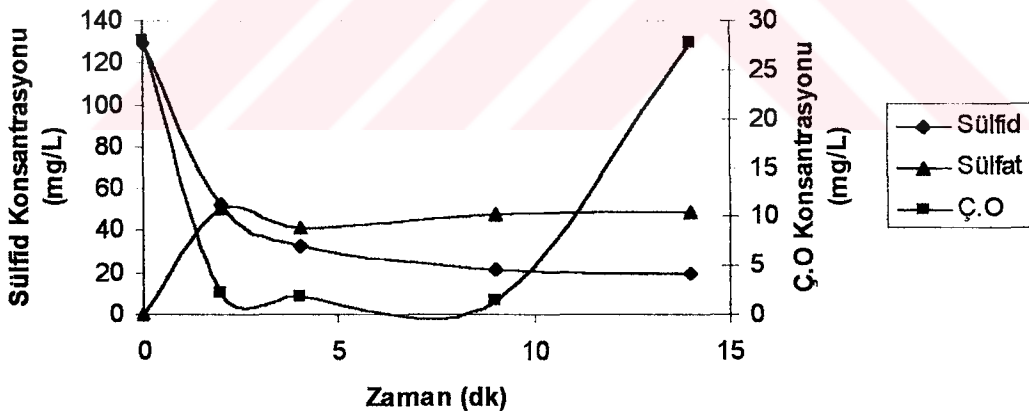
Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	125	28.2	0	7.22	34.8
2	69.8	4.74	15	8.2	34.8
4	48	22.7	10	7.9	34.9
9	31.54	18.47	33	7.86	34.9
14	21.6	13.59	42	7.88	35.2



T 35 °C ve pH 8;

Eklenen HCl 2.6 ml, TKM 24, % VSS 63.28, VSS 15.187 g/l, %Azot 8.4

Zaman (dk)	S ²⁻ (mg/L)	Ç.O (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	129.2	28	0	7.56	34.7
2	53	2.3	50.7	8.1	34.7
4	32.6	1.87	41.78	8.16	34.6
9	21.3	1.48	47.84	8.09	34.7
14	20	27.8	49	8.11	34.8

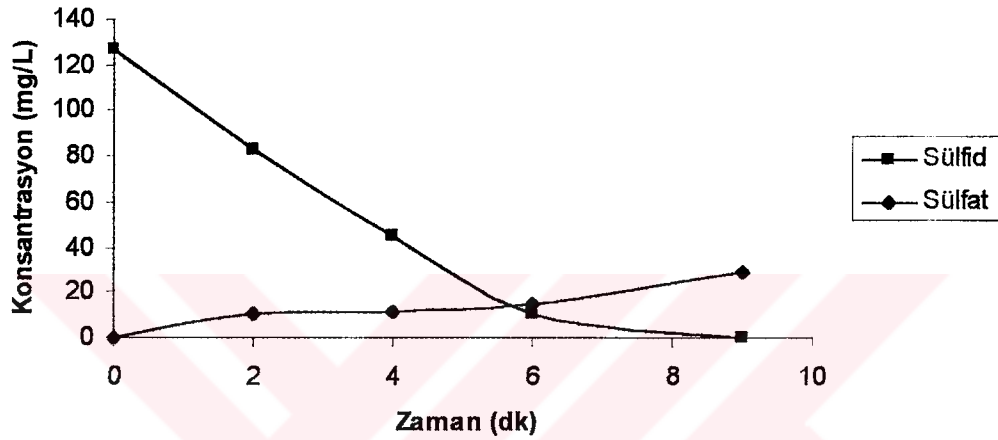


Elektron Alıcı Nitrat;

T 35 °C ve pH 7;

Eklenen HCl 10 ml, TKM 22, % VSS 61.30, VSS 13.486 g/l, %Azot 6.38

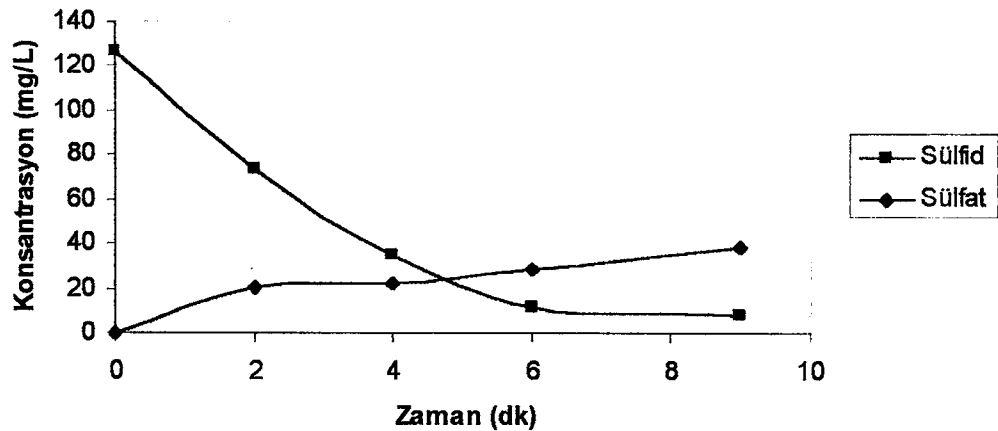
Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	NO_3^{-} (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	127	1000	0	7.14	34.8
2	82.45		10.27	6.97	34.7
4	45.31		11.48	7.04	34.8
6	10.2		15	7.17	34.8
9	0	666	29	7.12	34.8

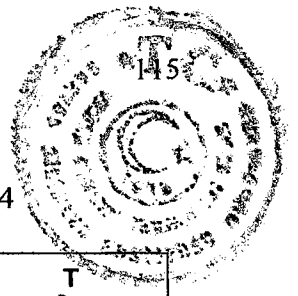


T 35 °C ve pH 7;

Eklenen HCl 10 ml, TKM 24, % VSS 61.73, VSS 14.852 g/l, %Azot 6.34

Zaman (dk)	S^{-2} (mg/L)	NO_3^{-} (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	pH	T (°C)
0	126.6	802	0	6.85	34.8
2	72.88		20.27	7.01	34.7
4	34.5		22.4	7.01	34.8
6	11.52		28.75	7.14	34.9
9	8	576	38.15	7.15	34.9

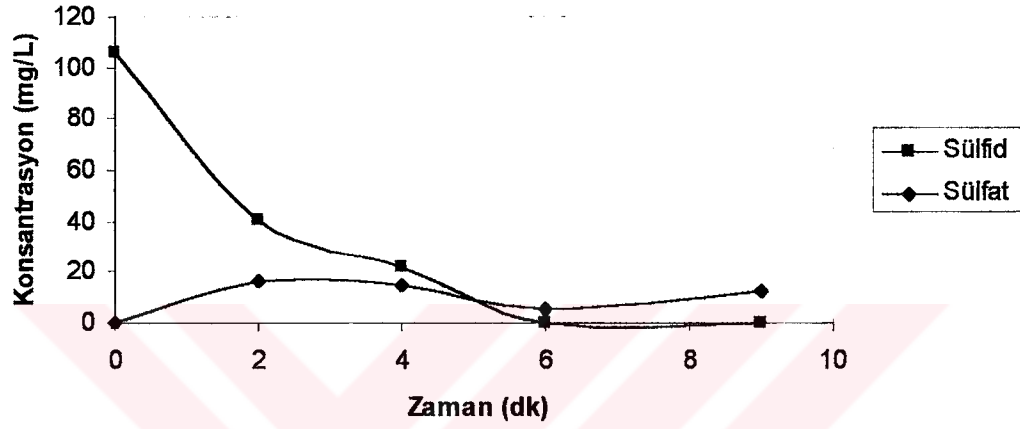


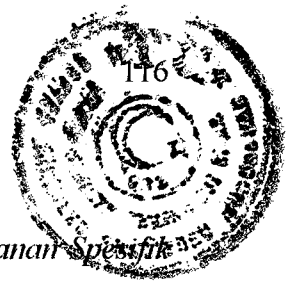


T 35 °C ve pH 7;

Eklenen HCl 10 ml, TKM 27, % VSS 63.3, VSS 17.091 g/l, %Azot 6.54

Zaman (dk)	S ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	pH	T (°C)
0	106	802	0	6.91	35
2	40.17		16.3	7.01	34.8
4	21.87		15	7.01	34.8
6	0		5.42	7.15	34.8
9	0	552	12.7	7.1	34.8





EK 9

Farklı Aktif Çamur Konsantrasyonlarında Yapılan Deneylerde Hesaplanan Spesifik Sülfid Oksidasyon Hızları

Elektron Alıcı Nitrat		Elektron Alıcı Oksijen	
VSS (g/l)	$q_{S^{-2}}$ (g S ⁻² / g N.h)	VSS (g/l)	$q_{S^{-2}}$ (g S ⁻² / g N.h)
13.486	1.55	9.498	1.62
14.8152	1.71	12	1.69
17.091	1.76	15.187	1.8

Elektron Alıcı Nitrat		Elektron Alıcı Oksijen	
VSS (g/l)	$q_{S^{-2}}$ (g S ⁻² / g VSS.h)	VSS (g/l)	$q_{S^{-2}}$ (g S ⁻² / g VSS.h)
13.486	0.1	9.498	0.13
14.8152	0.11	12	0.14
17.091	0.15	15.187	0.15