

DOI: 10.7596/taksad.v1i4

Farklı Hidrolik Bekletme Sürelerinin Anaerobik Perdeli Reaktörde Sülfat İndirgenmesi Üzerine Etkisi*

Şebnem Özdemir¹, Dilek Akman¹, Kevser Cırık²,
Serden Başak², Dilek Özgün¹, Arzu Kılıç¹, Özer Çınar³

Özet

Amaç: Doğal sularda değişen yapılarda ve konsantrasyonlarda sülfat bileşikleri bulunmaktadır. Ayrıca bazı endüstriyel atıksuların sülfat miktarı yüksektir ve doğal sulara karıştıklarında alıcı ortamdaki sülfat miktarını arttırmaktadır. Mevcut aerobik sistemlerin artan enerji maliyetlerinin işletme giderimini önemli ölçüde yükseltmesi nedeniyle anaerobik sistemler ekonomik bir atıksu arıtma alternatifi olarak önem kazanmıştır. Bu yüzden son zamanlarda yapılan çalışmalar sülfat içeren atıksuların arıtımında anaerobik arıtımın üzerine yoğunlaşmıştır. Anaerobik arıtım sistemlerinden anaerobik perdeli reaktör (APR) yapılan çalışmalar ışığında sülfat indirgenmesi için iyi bir stratejidir. Fakat sülfat içeren atıksuların anaerobik arıtım performansını etkileyen birçok parametre mevcuttur. Bu çalışmada farklı hidrolik bekleme sürelerinin (HBS) anaerobik perdeli reaktörde yüksek sülfat konsantrasyonuna sahip atıksuların arıtılabilirlik çalışmasına etkisi araştırılmıştır.

Tasarım ve Yöntem: APR yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörün bir modifikasyonudur. Kullanılan APR'nin uzunluğu 80 cm, genişliği ve derinliği ise 20 cm'dir. Reaktör camdan imal edilmiş olup toplam su hacmi 19 L'dir. Reaktör perdeler ile 4,75 L'lik

* Bu makale Karabük Üniversitesi tarafından düzenlenmiş olan "Tüketim Toplumu ve Çevre" konulu Ulusal Sempozyumda sunulan tebliğin geliştirilmiş şeklidir.

¹ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Biyomühendislik ve Bilimleri

² Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü

³ Uluslararası Saraybosna Üniversitesi Biyolojik Bilimler ve Biyomühendislik Programı

dört eşit bölmeye ayrılmıştır. Ayrıca, yönlendirme perdeleri kullanılarak reaktöre beslenen atıksuyun çamur yatağında aşağıdan yukarıya doğru bir yol izlemesi sağlanmıştır.

Çalışmada sentetik atıksu kullanılıp elektron verici olarak etanol, elektron alıcı olarak ise sülfat kullanılmıştır. Reaktörün her bölmesinden pH, alkalinite, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), sülfat ve sülfür tainleri için haftada 3 gün numune alınmıştır.

Bulgular: APR 120 gün boyunca farklı HBS'lerde (2; 1,5; 1; 0,5 gün) işletilerek arıtım performansı izlenmiştir. Bekleme süresinin 2 gün olduğu çalışma koşullarında çıkış suyundaki KOİ ve SO_4^{-2} verimleri %84 ile %88 olarak gözlemlenirken bekleme süresinin 0,5 gün olduğu çalışma koşullarında ise bu değer %80 ve %75 olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca bekleme süresinin 2 gün olduğu çalışma koşullarında son bölmedeki sülfür oluşum verimi %75 iken, bekleme süresi 0,5 güne indirildiğinde aynı bölmedeki sülfür oluşum veriminin %96'a çıktığı gözlemlenmiştir.

Çıkarımlar ve Özgün Değer: Yapılan bu çalışma ile yüksek sülfat konsantrasyona sahip atıksuların arıtımında anaerobik perdeli reaktörün iyi bir alternatif olabileceği kanıtlanmıştır. Ayrıca çıkış sülfat ve sülfür konsantrasyonlarının değişen HBS'den etkilenmediği gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Anaerobik perdeli reaktör, hidrolik bekletme süresi, sülfat indirgenmesi.

Effect of Different Hydraulic Retention Time (HRT) on Sulfate Reduction in Anaerobic Baffled Reactor

Design and Method: The anaerobic baffled reactor (ABR) is a modification of up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. A laboratory scale ABR was inoculated with an effluent of a full scale anaerobic digester located in Kayseri Wastewater Treatment Plant, Turkey. Before inoculation, the sludge was sieved to remove coarse materials. The ABR was 20 cm wide, 80 cm long, 20 cm deep and constructed from glass, with a working volume of 19 L. Reactor was divided into four equal 4.75 L compartments by vertical baffles, each compartment having down-comer and riser regions created by further vertical baffle. The lower parts of down-comer baffles were angled at 45^0 in order to direct the flow evenly through the riser.

Ethanol and sulfate are consumed as electron donor and electron acceptor, respectively. Sulfate, dissolved sulfide, pH, alkalinity and chemical oxygen demand (COD) have measured three times a week.

Aim: There are varying structures and concentrations of sulfate compounds in natural waters. In addition, the amount of sulfate is higher in some industrial wastewaters. In addition, some industrial wastewaters and natural waters. Due to rise energy costs of existing aerobic systems, anaerobic systems have gained importance as an economic alternative to wastewater treatment. So that, recent studies have focused on anaerobic treatment of wastewaters containing sulfate. Anaerobic baffled reactor (ABR) from anaerobic systems is a good strategy for the reduction of sulfate. However, many parameters that affect the performance of anaerobic treatment of wastewater containing sulfate are available. In this study, treatability wastewater containing high sulfate concentration investigated the effect of hydraulic retention times (HRT).

Results: The performance of different hydraulic retention times (2; 1.5; 1; 0.5 day) were observed in ABR operated for 120 days. In working conditions of HRT is 2 days COD and sulfate removal efficiency, respectively, were observed in 88% and 84% while in working conditions of HRT is 0.5 days these efficiencies were observed in 80% and 75%. Also the yield of sulfur formation under the same conditions had risen from 75% to 96% in last compartment.

Inferences and Original Value: In this study, in anaerobic baffled reactor treatment of wastewaters with high sulfate concentration has proven to be a good alternative. Effluent sulfate and sulphur concentrations have not effected from varying hydraulic retention times.

Key words: Anaerobic baffled reactor, hydraulic retention time, sulfate reduction

1.Giriş

Dünyadaki ekonomik şartların gelişmesi ve nüfus artışına paralel olarak su kaynaklarına olan ihtiyaç da günden güne artmaktadır. Atıksuların arıtılması ve geri kullanımı son zamanlarda en önemli çevresel problemlerin başında gelmektedir. Bu yüzden atıksu arıtımında güvenilir teknolojilerin gelişmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Anaerobik arıtma; mikroorganizmaların oksijensiz ortamda organik atıkları parçalaması ve bunun sonucunda metan, karbondioksit, hidrojen sülfür, yeni bakteri hücreleri ve diğer organik bileşiklere dönüştürmesi ile oluşan biyolojik bir süreçtir. Mevcut aerobik sistemlerin artan enerji maliyetlerinin işletme giderimini önemli ölçüde yükseltmesi nedeniyle anaerobik arıtma sistemleri ekonomik bir atıksu arıtma alternatifi olarak önem kazanmıştır. Ayrıca anaerobik prosesin dizayn kolaylığı, yüksek giderim verimliliği, az miktarda çamur

üretimi, ilk yatırım ve işletme yatırımının düşük olması gibi avantajları da mevcuttur (Abdullah ve ark., 2005).

Son zamanlarda birçok araştırmacı anaerobik arıtma teknikleri üzerine çalışmalar yapmaktadır. Bunlardan bir tanesi de anaerobik perdeli reaktör (APR) dır. APR ilk olarak 1981 yılında Standford Üniversitesi'nde McCarty ve arkadaşları tarafından kullanılmış ve yukarı akışlı çamur yataklı reaktörler serisi (UASBs) şeklinde tanımlanmıştır. Adından da anlaşıldığı üzere reaktörde seri halinde dikey perdeler bulunur ve suyun bu perdelerin altından ve üstünden geçmesi sırasında, perdelerin yüzeyindeki tutunarak büyüyen mikroorganizmalarla yakından temas sağlanır (Barber ve ark., 2000; Vossoughi ve ark., 2003).

Bütün doğal sularda değişen yapılarda ve konsantrasyonlarda sülfat bileşikleri bulunmaktadır. Ayrıca bazı endüstriyel atıksuların sülfat miktarı yüksektir ve doğal sulara karıştıklarında alıcı ortamdaki sülfat miktarını artırır. Sülfat bileşikleri, çeşitli reaksiyonlar sonunda oluşturdukları tat, koku, toksisite ve korozyon gibi problemleriyle önemli kirleticiler sınıfına girmektedir (Zhou ve ark., 1998). Evsel atıksular 50-200 mg/L sülfat içerirken; bazı besin, kağıt ve yağ endüstrileri atıksularında bu değer birkaç bin mg/L'ye kadar yükselmektedir.

Sülfat içeren atıksuların anaerobik arıtımında sülfat indirgeyen bakterilerin rolü oldukça önemlidir (Khanal ve ark., 2003). Sülfat indirgeyen bakteriler laktat, format, asetat ve etanol gibi çok çeşitli düşük moleküler ağırlıklı organik maddeleri ve hidrojeni elektron kaynağı olarak kullanabilirler. Uygun bir elektron verici varlığında sülfat indirgeyen bakteriler sülfatı elektron alıcı olarak kullanarak H₂S ve alkalinite üretirler (Huisman ve ark., 2006). Sülfatın indirgenmesi için elektron ve karbon kaynağı olarak organik maddeye ihtiyaç duyulmaktadır. SO₄⁻² bileşiğindeki kükürt elementinin değeri +6 iken, bu değer H₂S için -2'dir. Dolayısıyla, SO₄⁻²'ün H₂S'e indirgenmesi için ortama elektron verilmesi gerekmektedir. Bu elektron, ortamda bulunan organik maddenin oksidasyonu ile sağlanabilir (Kaksonen ve ark., 2003a; Kaksonen, 2004; Johnson ve Hallberg, 2005).

APR'lerde sülfat indirgenmesini etkileyen parametreler; pH, sıcaklık, KOİ/SO₄⁻² oranı ve elektron verici kaynağıdır. Sistem performansını etkileyen önemli parametrelerden biriside hidrolik bekleme süresidir (HBS). Bu çalışmada anaerobik perdeli reaktörde (APR) farklı hidrolik bekleme sürelerinin sülfat içeren (1500 mg/L) atıksuların arıtımına etkisi incelenmiştir. Dört eşit bölmeye sahip olan APR'de çalışma boyunca elektron vericisi, elektron alıcısı ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) için karbon ve enerji kaynağı olarak reaktöre etanol eklenmiştir (KOİ/SO₄⁻²: 0,8).

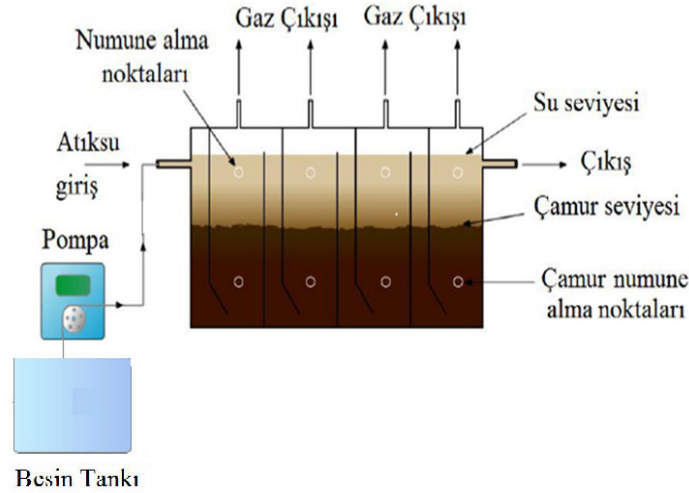
2. Tasarım ve Yöntem

2.1. Deneysel Plan

APR, anaerobik atıksu arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılan yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörün bir modifikasyonudur. Reaktör perdeler ile ayrılmış bölmelerden meydana gelmektedir. Yönlendirme perdeleri sayesinde, suyun sürekli olarak çamur yatağından geçmesi sağlanarak atıksu-bakteri teması sağlanmaktadır.

Kullanılan sülfat indirgeyen anaerobik perdeli reaktörün boyutları 80x20x20 cm'dir. Reaktör camdan imal edilmiş olup toplam su hacmi 18,9'dir. Reaktör perdeler ile dört eşit bölmeye ayrılmıştır. Ayrıca, yönlendirme perdeleri kullanılarak reaktöre beslenen atıksuyun çamur yatağında aşağıdan yukarıya doğru bir yol izlemesi sağlanmıştır. İlave olarak, ölü bölgelerin olmasını engellemek ve atıksu-bakteri temasını maksimum yapabilmek için yönlendirme perdelerinin uç kısmına 45 derecelik bir açığa sahip küçük yönlendiriciler ilave edilmiştir (Şekil 2.1) ve reaktördeki su sıcaklığı 35° de korunmuştur.

HBS sıvı maddelerin işletilen biyoreaktörde toplam kalma süresidir. Arıtılan suyu güvenli bir şekilde doğaya deşarj edebilmek için atıksu arıtım prosesi için gerekli toplam süre olarak da tanımlanabilir. Aşağıdaki denklem kullanılarak sürekli sistemlerde HBS ayarlaması yapılır.



Şekil 2.1. Çalışmada kullanılan Anaerobik Perdeli Reaktör

$$\text{HBS (dk)} = \frac{\text{Reaktör hacmi (ml)}}{\frac{\text{Toplam arıtılan su hacmi (ml)}}{\text{Zaman (dk)}}}$$

Bu denklemdeki zaman terimi, arıtılan suyun belirli bir miktarını toplamak için geçen süreyi ifade etmektedir. Yapılan bu çalışmada; 18.9 L hacmindeki anaerobik perdeli reaktörde

denenecek olan 2, 1.5, 1 ve 0.5 günlük HBS'yi ayarlamak için yukarıdaki denklemden yararlanarak belirli sürede artırılması gereken su miktarından sonuca gidilmiştir. Değişen HBS koşullarında sülfat indirgeyen bakteriler kullanılarak reaktör performansı 120 gün boyunca incelenmiştir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 Reaktör işletim koşulları

Parametre	I. Periyot	II. Periyot	III. Periyot	IV. Periyot
Günler	0-28	29-54	55-88	89-120
HBS (gün)	2	1,5	1	0,5

2.2. Sentetik atıksu içeriği

Çalışmada sisteme elektron verici kaynağı olarak etanol, elektron alıcı kaynağı olarak ise sülfat ($MgSO_4$, Na_2SO_4) verilmiştir. Stokiyometrik $KOİ/SO_4^{-2}$ oranı 0,67'dir. Bu oran kullanılarak yapılan çalışmalarda sülfat giderimi yetersiz kalmıştır. Bu nedenle girişte $KOİ/SO_4^{-2}$ oranı çalışma süresince 0,8'de sabit tutulmuştur. Kullanılan etanol miktarı tüm sülfatı sülfüre indirgeyecek ve tüm etanolü CO_2 'e oksitleyecek şekilde belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada Çizelge 2.2' de verilen makro ve mikro elementler kullanılarak sentetik atıksu hazırlanmıştır.

Çizelge 2.2. Sentetik atıksu içeriği (Şahinkaya, 2008)

Bileşenler	Konsantrasyon (mg/L)
$Mg SO_4 \cdot 7H_2O$	2567
$Na_2 SO_4$	740
NH_4Cl	50
KH_2PO_4	56
Askorbik asit	11
Yeast extract	50
Ethanol (96 %)	743

2.3. Analizler

Reaktörün girişi ve dört bölmesinden pH, alkalinite, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), sülfat ve sülfür tayinleri için haftada 3 kez numune alınmıştır. Sülfat, sülfür ve KOİ ölçümlerinden önce numuneler 4000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Daha sonra numuneler 0.45 μm 'lik şırınga filtreden geçirilerek analizler yapılmıştır.

- pH ölçümlerinde, WTW Multiline P4 marka pH metre kullanılmıştır.

-Alkalinite, standart metot'da tarif edilen yöntemle göre ölçülmüştür (Standart Methods,1999).

-Sülfat ölçümünde türbidimetrik metot kullanılmıştır. Sülfat ölçümü için HACH/DR 5000 spektrofotometre (HACH Company, Loveland, CO., ABD) ve test kitleri kullanılmıştır.

-Toplam sülfür Shimadzu UV-1601 Spektrometre cihazı kullanılarak spektrofotometrik olarak Cord-Ruwish (1985) tarafından tarif edilen metot ile ölçülmüştür.

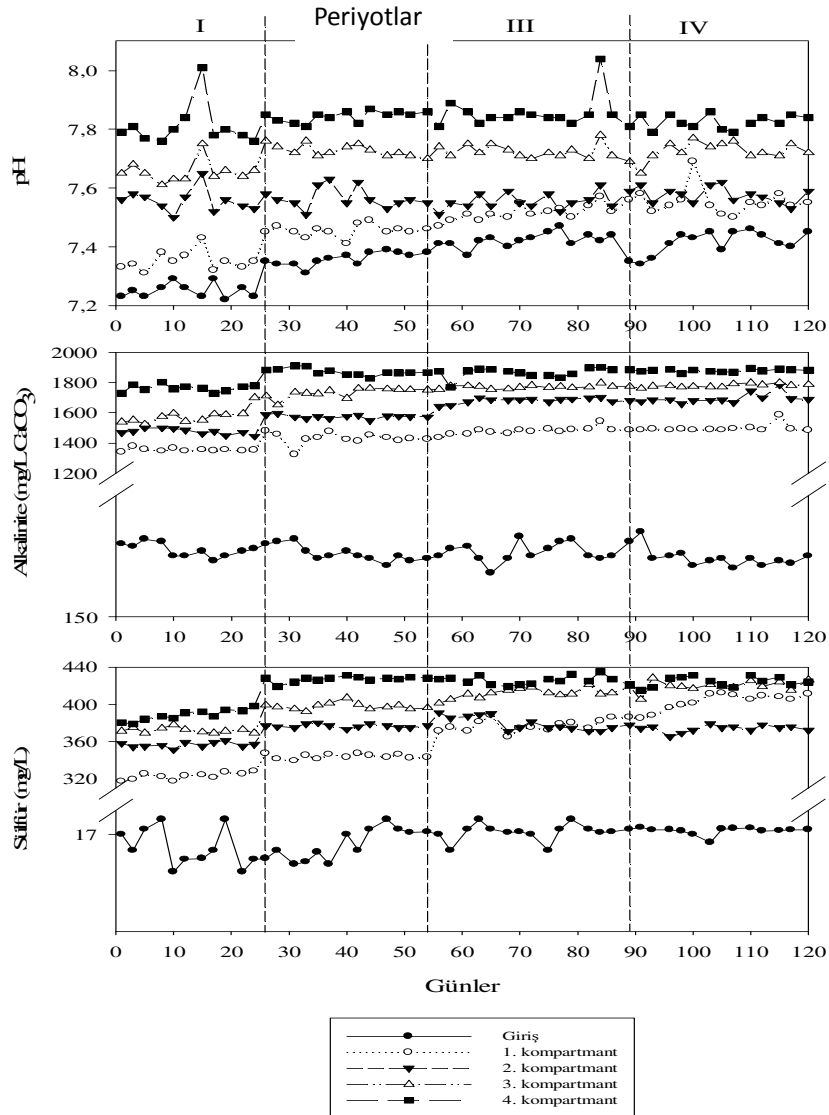
-KOİ analizi için, HACH /DR 5000 spektrofotometre (HACH Company, Loveland, CO., ABD) ve test kitleri kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Anaerobik perdeli reaktör sabit sıcaklıkta 120 gün boyunca farklı HBS değerlerinde işletilerek arıtım performansı ve sülfat indirgenmesi incelenmiştir.

3.1. Farklı HBS'lerin Sülfür ve Alkalinite Üretimine Etkisi

Çalışmada sülfür ve alkalinite üretimlerinin farklı hidrolik bekleme süreleri ile değişimi Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Elektron verici olan etanol varlığında sülfat indirgeyen bakteriler sülfatı elektron alıcı olarak kullanarak sülfür ve alkalinite üretirler.



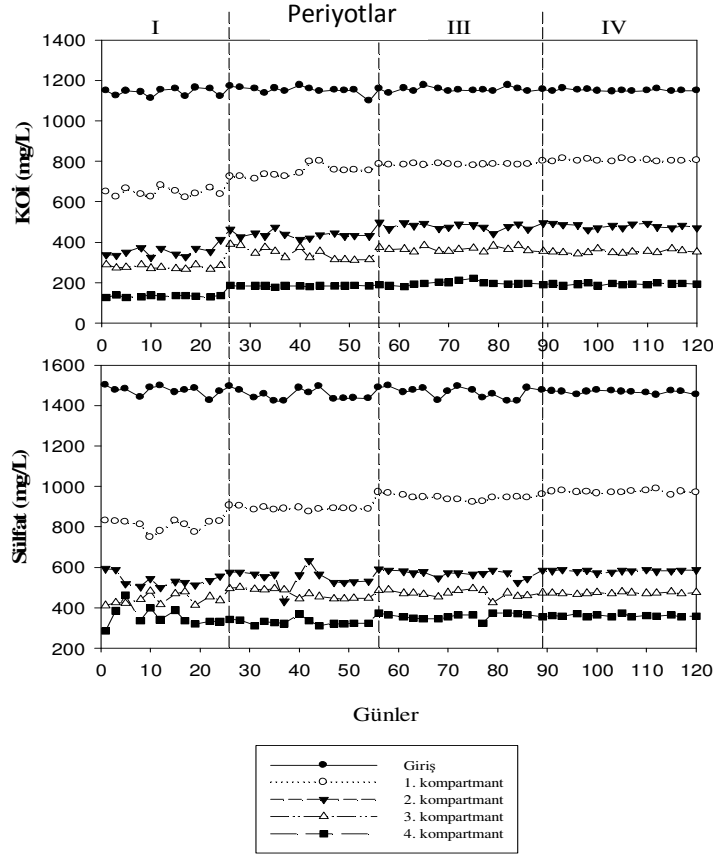
Şekil 3.1 Alkalinite, pH, sülfür performansı

Reaktörde çalışma boyunca denenmiş olan 4 farklı HBS değerlerinde de pH değerleri ilk bölmesinden son bölümüne doğru artış göstermektedir. Sülfat indirgenmesi sırasında üretilen alkalinite sebebiyle reaktör çıkış pH değerleri 7,8 seviyelerine ulaşmıştır.

HBS'nin azalmasıyla yani reaktöre giren atıksuyun artmasıyla sistemde oluşan sülfür konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.1). III. ve IV. periyotta 1. bölmede oluşan sülfür konsantrasyonunun 2. bölmede oluşan sülfür konsantrasyonundan fazla olması sisteme dakikada giren atıksu miktarının, I. periyottakine kıyasla daha fazla olmasıyla ilişkilidir. Çalışma boyunca sisteme giren sülfat konsantrasyonu sabit ve 1500 mg/L iken I. periyotta çıkış sülfür konsantrasyonu 400 mg/L, IV periyottaki çıkış sülfür konsantrasyonu ise 438 mg/L olması HBS artışının sülfür konsantrasyonunu artırdığının göstergesidir (Şekil 3.1).

3.2. Farklı HBS'lerin Sülfat İndirgenmesi ve KOİ Giderimine Etkisi

Çalışmada elektron verici olarak etanol, elektron alıcı olarak sülfat kullanılmıştır. Sistemde elektron vericinin mikroorganizmalar tarafından tüketilmesiyle sülfat sülfüre indirgenir. Şekil 3.2, farklı hidrolik bekleme sürelerinde giriş atıksuyu ile her bir bölmedeki KOİ ve sülfat değişimi gösterilmiştir.



Şekil 3.2. KOİ ve sülfat giderim performansı

Çalışma boyunca her periyotta sülfat ve KOİ konsantrasyonları ilk bölmeden son bölmeye doğru azalış göstermiştir. Çalışmanın I. periyodunda çıkış KOİ giderim verimi % 84 iken IV. periyodunda % 78 seviyelerindedir (Şekil 3.2). % giderimdeki bu azalma sisteme dakikada giden atıksu miktarının artmasıyla ilişkilidir. Yani, sistemde HBS azaldıkça birim mikroorganizma başına düşen atıksu miktarı arttığından giderim verimleri düşmüştür. Çalışmada değişen HBS'lerin sülfat indirgenmesine etkisinin olmadığı şekil 3.2'de gösterilmiştir.

4. Çıkarımlar ve Özgün Değer

Yapılan bu çalışma ile yüksek sülfat konsantrasyonuna sahip atıksuların arıtımında anaerobik perdeli reaktörün iyi bir alternatif olabileceği kanıtlanmıştır. Sülfat indirgeme sırasında üretilen alkalinite çıkış pH değerini nötral seviyelere yükseltmiştir. Sisteme dakikada verilen atıksu miktarının artırılmasıyla KOİ giderim veriminin olumsuz etkilendiği gözlemlenmiştir. Çalışma boyunca 1. bölmede sülfat indirgenmesi azalma eğilimi gösterirken, oluşan sülfür miktarında belirgin bir artış saptanmıştır. Çıkış sülfat ve sülfür konsantrasyonlarının değişen HBS'den etkilenmediği gözlenmiştir.

Kaynaklar

Abdullah L.G., İdris A., Ahmadun F.R., Baharin B.S., Emby F., Megat MNMJ, Nour A.H., (2005). A kinetic study of a membrane anaerobic reactor (MAR) for treatment of sewage sludge. *Desalination*, 183: 439-445.

APHA, (1999). Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA.

Barber, W.P. ve Stuckey, D.C., (2000). Effect of sulfate reduction on chemical oxygen demand removal in an anaerobic baffled reactor, *Water Environ. Res.*, 72: 593-601.

Bayrakdar, A., Şahinkaya, E., Güngör, M., Uyanık S., Atasoy, D., (2009). Performance of sulfidogenic anaerobic baffled reactor (ABR) treating acidic and zinc-containing wastewater, *Bioresource Technology*, 4354-4360.

Cord-RuwischR., (1985). A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate reducing bacteria, *J. Microbiol. Meth.* 33-36.

Huisman, J.L., Schouten, G. ve Schultz, C., (2006). Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 83:106-113.

Johnson, D.B. ve Hallberg, K.B., (2002). Pitfalls of passive mine water treatment. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology*, 1: 335-343.

Kaksonen, A., (2004). The performance, kinetics and microbiology of sulfidogenic fluidized-bed reactors treating acidic metal- and sulfate-containing wastewater. Ph.D Thesis, Tampere University of Technology.

Kaksonen, A.H., Vanhanen M.L., Franzmann P.D. ve Puhakka, J.A., (2003). Performance and ethanol oxidation kinetics of asulfate-reducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater. *Biodegradation*, 14:207-217.

Khanal, S.K., ve Huang, J.C., (2003). ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater. *Water Res.* 37, 2053-2062.

Şahinkaya, E., (2008). Biotreatment of zinc-containing wastewater in a sulfidogenic CSTR: Performance and artificial neural network (ANN) modelling studies. *J. Hazard. Mater.* doi:10.1016/j.jhazmat. 07.130.

Vossoughi, M., Shaketi, M. ve Alemzadeh, I., (2003). Performance of anaerobic baffled reactor treating synthetic wastewater influenced by decreasing COD/SO₄ ratios. *Chem. Eng. Process.*, 42: 811–816.

Zhou G.M. ve Fang H.H.P., (1998). Competition between methanogenesis and sulfidogenesis in anaerobic wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, 38 (8–9), 317–24.