

MAKALE HAKKINDA

Geliş : Mart 2013

Kabul: Nisan 2013

FİZİKOKİMYASAL VE BİYOTEKNOLOJİK METODLAR KULLANILARAK BİYOGAZDAN HİDROJEN SÜLFÜRÜN GİDERİLMESİ

REMOVAL OF HYDROGEN SULPHIDE FROM BIOGAS USING PHYSICOCHEMICAL AND BIOTECHNOLOGICAL METHODS

Rezan Alkan^a

ÖZ

Hidrojen sülfür (H₂S) renksiz, yanıcı ve yüksek derecede toksik bir gazdır. Endüstriyel faaliyetlerle meydana gelen H₂S salınımları istenmeyen kokulara ve aşınmaya neden olur. Düşük dozlarda bile merkezi sinir sistemi üzerinde etkiye sebep olur. Biyogazdan H₂S biyokimyasal, kimyasal ve fiziksel metotlarla giderilmektedir. Bu derlemede, biyogazdan fizikokimyasal ve biyoteknolojik metotlarla yapılan H₂S giderimi özetlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen sülfür, biyogaz, fizikokimyasal ve biyoteknolojik metotlar

ABSTRACT

Hydrogen sulphide (H₂S) is a colourless, flammable and highly toxic gas. Emissions of hydrogen sulphide by industrial activities are frequent cause of corrosion and unpleasant odours. It can cause injury to the central nervous system even at low doses. H₂S removal from biogas is treated via physicochemical and biotechnological methods. In this review, H₂S removal from biogas by physicochemical and biotechnological methods is summarized.

Keywords: Hydrogen sulphide, biogas, physicochemical and biotechnological methods

GİRİŞ

Hidrojen sülfür (H₂S) petrol rafinerileri, petrokimya ve gıda işleme fabrikaları ile aerobik ve anaerobik arıtım tesislerinden çevreye verilmektedir. Renksiz, yanıcı havadan daha ağır olan bu gazın istenmeyen koku oluşturması nedeniyle biyogazdan giderilmesi konusunda birtakım metotlar kullanılmıştır. Biyogazdan H₂S in gideriminde adsorbsiyon, absorpsiyon, yakma gibi çeşitli fizikokimyasal metotlar kullanılmasına rağmen, bu metotların

uygulanmasında kullanılan kimyasalların maliyeti ile enerji gereksinimlerinin yüksek olması ve kalıntı bırakması geri kazanım zorlukları nedeni ile son yıllarda H₂S içeren biyogazları arıtmak amacıyla fizikokimyasal yöntemlere alternatif olarak çeşitli biyolojik metotlar geliştirilmiştir. (Jensen ve Webb1995 ;Smet vd.,1998). Bu amaçla biyolojik filtreler tasarlanmıştır (Deshusses, 1997; Kennes ve Thalasso, 1998; Gabriel ve Deshusses, 2003). Bu sistemlerde bir taşıyıcı malzeme üzerine bakteriler immobilize

^aYrd.Doç.Dr., Kocaeli Üniversitesi, Köseköy MYO, Gıda Teknolojisi, rezanalkan@kocaeli.edu.tr

(tutuklama) edilerek bakteri filmi oluşturularak, biyogaz bu sistemden geçirilmektedir. Biyogaz içerisinde bulunan H₂S taşıyıcı malzeme üzerine tutuklanan mikroorganizmalarla aerobik koşullarda kükürt ve sülfat bileşiklerine oksitlenmektedir (Alonso vd., 1997). Bu sistemlerde kullanılan taşıyıcı maddeler gözenekli ve hidrofobik olmayan özellikle polipropilen yapıda malzemeler, (Tanji vd., 1989), diatome toprağı, seramikler, yüzeylerinin fazla mikroorganizmaların kolay yerleşebilmesi için kullanılabilen maddelerdir (Chitwood ve Devanny, 2001). Bu derlemede, biyogazdan fizikokimyasal ve biyoteknolojik olarak H₂S giderim metodları incelenmiş, biyoteknolojik metodlarda kullanılan mikroorganizma çeşitleri ile bu mikroorganizmaları tutuklama amacıyla kullanılan taşıyıcı maddeler ve özellikleri ile H₂S giderim verimi üzerinde literatür araştırması verilmiştir.

Hidrojen Sülfürün Fizikokimyasal Olarak Giderimi

Adsorsiyonla H₂S giderimi

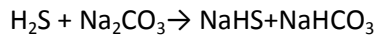
Adsorbsiyon katı bir adsorbe edici maddeye sıvı veya gazın bağlanması işlemidir. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan adsorbent maddeler aktif karbon, demir oksit, silikajel gibi maddelerdir. Aktif karbon yüzey alanının fazla olması nedeniyle en fazla kullanılan maddedir. Pahalı olması, küçük olan gözeneklerinin zamanla tıkanması nedeniyle dezavantajı olan bir madde olduğu açıklanmıştır (Yuan ve Bandozs, 2007). Demir oksit (Fe₂O₃) biyogazdaki hidrojen sülfürle birleşerek demir sülfüre (Fe₂S₃) dönüşmekte ve bu bileşik oksitlendiğinde element kükürt ve demir oksit (Fe₂O₃) oluşmaktadır. Ucuz ve kolay uygulanabilir olması nedeni ile avantajlı, geri kazanım sırasında fazla ısı salınımı, H₂S 'i giderilecek olan biyogazın içerisinde su olması giderim etkinliğini azaltmaktadır. Dolgulama işlemi sırasında çıkan tozun toksik olmasının da dezavantajlı yönlerinden biri olduğu belirtilmiştir (Kohl ve Riesenfeld, 1979). Adsorban madde olarak kullanılan başka bir teknik de çamur kullanımıdır. (Yuan ve Bandozs, 2007) şehir arıtmasından çıkan

biyolojik çamurlarla galvanize metal işleme çamurlarını farklı oranlarda karıştırarak kullanmışlardır. Metal atıkları çamurlarında demir, çinko ve kükürt, silis, kalsiyum miktarları fazladır. Şehir arıtma tesisi çamurları ile galvanize metal tesisi çamurları 50:50; 70:30 ve 90:10 oranında karıştırılmış adsorban madde oluşturmak için 650, 800 ve 950°C de piroliz (ısı dönüşümü) işlemi yapılmıştır. 0,6-1 mm çapında (23 cm³) boyutunda toz haline getirilmiş ve kolona yerleştirilip, bileşiminde %60 CH₄; %40 CO₂; %0,1 H₂S içeren biyogaz bu dolgu maddesinden geçirilmiştir. Giderim kapasitesi dolgu başına 1200 g H₂S olarak tespit edilmiştir. Ancak bu yöntemin etkinliğinin biyogazın nem düzeyine, adsorban maddenin özelliğine bağlı olduğu, ısı dönüşüm sıcaklığı artışı ile metalin adsorblama kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Ancak çamurdan oluşturulan adsorban maddelerin yüzey alanı aktif karbona göre az bulunmuştur. Yine başka bir çalışmada (Troung ve Abatzoglou, 2005), ticari olarak bulunan Sulfatreat-400- n HP adsorban maddesini H₂S giderimi için kullanmışlardır. Aktif bileşenleri Fe₂O₃, Fe₃O₄ platin, altın, gümüş, bakır, kadmiyum ve nikel gibi bir veya birçok katalitik metali içeren aktivatör oksitleri de içerir. Bu maddelerin adsorbsiyon olayındaki reaksiyonları arttırdığı açıklanmıştır. Bu aktif bileşenler gözenekli olmayan silisli matriks (SiO₂) az miktarlarda Al₂O₃ içeren montmorillonit üzerine desteklenmiştir. Silika partikülünün boyutları 4-6,5 mm arasında değişmektedir. Bu maddenin etkinliği kullanılan adsorbent özelliğine, biyogazın akış hızına, temas süresine, gazın içindeki bileşenlere ve nem düzeyine bağlı olarak değişebilmektedir. 1 g adsorban madde için biyogazda 0.11 g hidrojen sülfür giderimi sağlanmıştır. (Chou vd., 1986) da H₂S giderimi için silikajel kullanmışlardır. 6-8 mesh olan silikajel kolon içerisine yerleştirilerek, içerisinden biyogaz geçirilmiştir. Sonuç olarak, H₂S giderimi yanında, CO₂'in de silikajel üzerine < %0.2 oranında adsorbe edildiği tespit edilmiştir. Silikajel doygunluğa ulaştıktan 120 dk sonra H₂S adsorbsiyonu %100 den %26 ya azalma göstermektedir. Gaz içerisinde nem olduğunda H₂S adsorbsiyonunda azalma olduğu bulunmuştur.

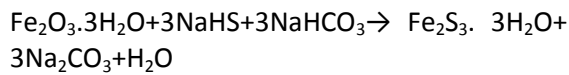
Adsorbsiyon tekniklerinin başlangıçta etkili olduğu , fakat uzun süreli kullanıldıklarında H₂S gideriminde etkinliği sınırlandığı tespit edilmiştir. Bazı durumlarda kullanılan adsorbent madde kısmen geri kazanılabilir. Geri kazanım işlemi için, kolon içerisinden adsorban dolgusunu almak gerekir. Adsorban madde olarak kullanılan silikajelin geri kazanımı için 150-175°C gibi yüksek sıcaklık gerekmektedir. Geri kazanım işlemi için bir kolon, H₂S giderimi için de ayrı bir kolon gerekmektedir. Biri olurken diğeri geri kazanılabilir. Silikajel veya demir iyonun kullanımı biyogazda su varlığında H₂S giderimini azaltmaktadır. Biyogazın taşıyıcı malzeme üzerine tutuklanmış mikroorganizma içerisinden geçirilmeden önce neminin mutlaka alınması gerekir.

Absorbsiyonla H₂S giderimi

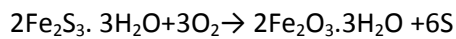
Demir oksit (Fe₂O₃) süspansiyonları H₂S gideriminde absorpsiyon işlemlerinde kullanılmaktadır (Kohl ve Riesenfeld, 1979). Bu işlemde H₂S önce sodyum karbonat veya amonyum gibi alkalın bileşiklerle reaksiyona girer.



Oluşan hidrosülfür Fe₂O₃ ile reaksiyona girer.

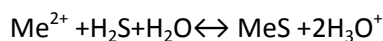


Demir sülfür oksijen ilavesi ile element kükürt ve demir okside dönüşerek rejenerasyon işlemi olur.



Bu işlemlerde biyogazın bileşimine ve işletim koşullarına bağlı olarak yan reaksiyonlar nedeniyle istenmeyen kükürt bileşikleri oluşabilmektedir.

(ter Maat vd., 2005), biyogazdan H₂S giderimi için çinko, bakır, gümüş, magnezyum ve nikel gibi metallerin sülfat bileşiklerini kullanmışlardır. H₂S ve metal iyonları arasında aşağıda verilen reaksiyon gerçekleşir.



Kimyasal oksidasyonla H₂S giderimi

Hem kimyasal hem de biyolojik bir arıtım şeklidir. Zirai atıklar kullanılan anaerobik arıtım yapılan reaktörler içerisine %4-6 oranında oksijen verilmesi durumunda reaktör içerisnde *Thiobacillus* bakterileri geliştirilmiş ve çıkan biyogazda H₂S miktarının azaldığı tespit edilmiştir (Weiland, 2010). Yine evsel atıkların arıtımı sonucu oluşan biyogaz içerisine verilen az miktarda oksijenin benzer etki yaptığı açıklanmıştır (Diaz, 2010). Az miktarda oksijenin metan reaksiyonları üzerinde olumsuz bir etki yaratmadığı (Estrada-Vazquez vd., 2003) açıklanmıştır. Diğer taraftan anaerobik arıtımda az miktarda oksijen ilavesi ile karmaşık yapıda olan organik bileşiklerin daha hızlı hidroliz olduğu (Jenicek vd., 2008) belirtilmiştir.

MALZEME VE YÖNTEM

Biyoteknolojik Metotlarla H₂S Giderimi

Biyofiltrasyon

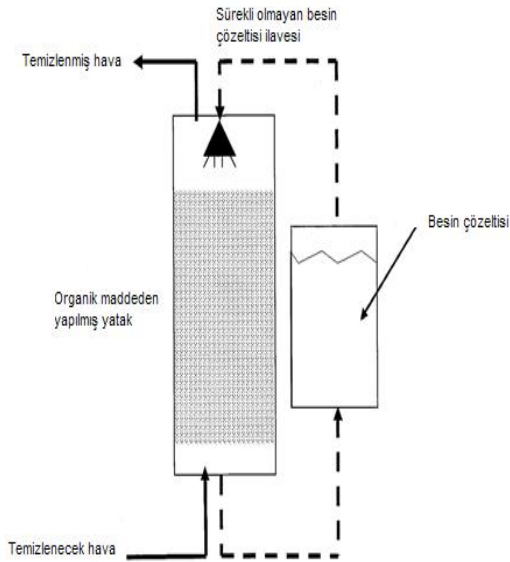
Hava veya suda kirlilik oluşturan maddelerin biyolojik yolla parçalanmasıdır. Az yatırım ve işletim maliyeti, yüksek H₂S giderim etkinliği, yan ürünlerin az miktarda olması nedeniyle tercih edilmektedir (Chung vd., 1996). Bu sistemin etkinliği mikroorganizma popülasyonu, taşıyıcı malzemenin çeşidi, aşılama işlemlerinde yapılan zenginleştirme işlemlerine bağlı olarak değişmektedir. Giderim etkinliğini ortamda bulunan mikroorganizma popülasyonu belirlemektedir. Mikroorganizma popülasyonunun taşıyıcı madde üzerine yerleşmesi ve gelişmesi önemlidir. Biyofiltrenin işletilmesine , sıcaklık, nem, akış hızı, kirlilik oluşturan maddelerin yükü ve yapısının etki ettiği açıklanmıştır (Kim vd., 2008).

Biyofiltrasyon çeşitleri

Biyofiltre, biyotrickling filter (Damlatmalı filtre) ve bioscrubber (Biyolojik olarak gaz temizleme sistemi) olmak üzere üç kısma ayrılmaktadır.

Biyofiltre

Taşıyıcı malzemelere tutuklanmış mikroorganizmaların yerleştiği sabit yataklı biyoreaktörlerdir. Temizlenecek olan gazlar gözenekli taşıyıcı maddelerden geçerler. Bu taşıyıcılarda tutuklanmış olan mikroorganizmalar tarafından kirlilik oluşturan maddelerin parçalanma işlemleri gerçekleştirilir. Besin çözeltilerinin sisteme verilmesi işlemleri sürekli bir şekilde olmaksızın gerçekleştirilebilmektedir. (Delhomenie ve Heitz 2005), tasarladıkları biyofiltre (Şekil.1) de verilmiştir.



Şekil.1. Biyofiltre sistemi

Bu sistemin dezavantajı yüksek konsantrasyonda kirliliklere daha az uygun olması, taşıyıcı malzemenin uzun zaman kullanıldığında bozulmasıdır. Nem, pH gibi parametrelerin kontrol edilmesi zor olup, uzun süre kullanıldığında tıkanma ve basınç azalması gibi sorunlarla karşılaşıldığı açıklanmıştır (Deviny vd., 1999).

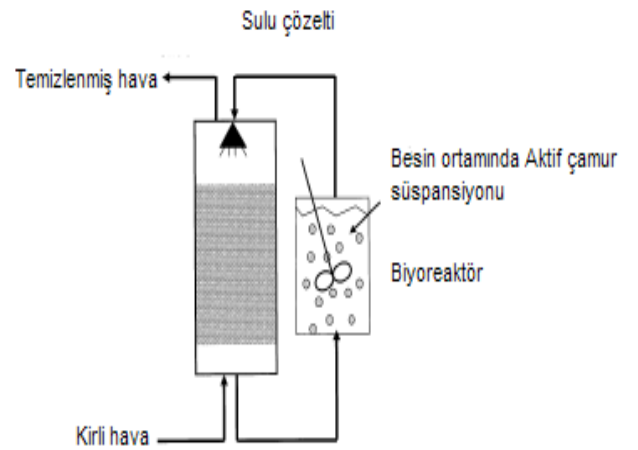
Damlatmalı Filtre (Biotrickling filter)

Biyofiltreden farkı besin çözeltisi ile besleme işleminin sürekli yapılmasıdır. Diğer özellikleri

biyofiltreye benzerdir. Temizlenecek hava sabit yataktan geçirilir. Yatak besin çözeltileri ile sürekli beslenir. Besin çözeltisine mutlaka tampon bir madde eklenir. Basınç düşmesinin artması, kanalların oluşması ve anaerobik tabakaların oluşması gibi bazı dezavantajları vardır. Taşıyıcı malzemenin inorganik yapıda olması tercih edilmektedir.

Biyoscrubber sistemi

Absorbsiyon kulesi ile bir biyoreaktörden oluşmuştur. Absorbsiyon kolonu dolgu yatak içermekte ve bu kısım temizlenecek hava ile su fazı arasında transfer yüzeyinin artırılmasına yardımcı olmaktadır. Mikroorganizmalar biyoreaktör içerisinde süspansiyon şeklinde bulunurlar. Biyoscrubber absorpsiyon ve biyolojik prosesleri ayırır. Her iki proses ayrı olarak optimize ve stabilize edilebilir. Bu sistemde basınç azalmaları olmamaktadır. Bu sistem yüksek çözünürlüğü olan kirlilikleri gidermek için uyarlanmış bir sistemdir. Biyoreaktörün tabanında çamur birikimi olması dezavantajıdır. Biyoscrubber modeli (Şekil.2) de verilmiştir (Delhomenie and Heitz 2005).



Şekil. 2. Biyoscrubber sistemi

Biyolojik Filtrelerde Kullanılan Mikroorganizmaları Taşıyıcı Malzemeler

Biyofiltre ünitesinin modellenmesinde taşıyıcı malzeme seçimi önemlidir. Taşıyıcı malzeme mikroorganizma gelişimini uyarıcı büyük yüzey alanına sahip olmalıdır. Gözeneği fazla olan yatak gazın homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. Suyun alıkonma kapasitesi biyofilm gelişimini arttırmak ve yatağın kuruyup, zarar görmesini önlemede önem taşımaktadır. Taşıyıcı malzemenin pH sında değişme olmaması için, tamponlama kapasitesinin de olması tercih edilmektedir. Kireç, parçalanmış kabuk gibi tamponlayıcı malzemeler üzerinde çalışılmıştır (Devinny vd., 1999). Turba, talaş veya boncuk gibi organik malzemeler de kullanılmaktadır. Turbanın yüzey alanı fazla organik maddesi yüksek olup, iyi su tutma kapasitesine sahiptir. Fakat besin maddesi ve doğal mikroorganizmalar içermemekte olup, asidik ve hidrofobik özelliktedir. Talaş, Hindistan cevizi lifi, pirinç kabuğu gibi zirai atıklarla karıştırılmış bakteriler de kullanılabilir (Rao vd., 2006). Bu malzemeler düşük maliyetli ve doğal mikroorganizmaları içermeleri, büyüme, besin sağlama yönünden mükemmel bir biyolojik ortam oluşturmaları nedeniyle avantajlıdır. Talaş ve domuz gübresi karışımı ile elde edilen maddeleri biyofiltrasyon çalışmalarında kullanılmaktadır (Elias vd., 2002). Biyogazın sisteme giriş hızına bağlı olarak giderim etkinliği %90-100 arasında H₂S giderimi sağlanmaktadır. Taşıyıcı malzemelerde tutuklanan mikroorganizmaların oksidasyon yan ürünü kükürt birikmekte ve oluşan kükürt biyofiltrenin akan su ile kolayca temizlenmesi ile alınmaktadır. Kükürt birikiminin dolgu yatağını tıkamadığı (Elias vd., 2002) açıklanmıştır.

İnorganik yapıda taşıyıcı malzeme mikroorganizma büyümesi için etkilidir. Gözenekli seramik, kristobalit, doğal cam,

granüllü ve yanmış toprak ve çakıl gibi inorganik dolgu malzemeleri ile çalışılmıştır. (Hirai vd., 2001) seramik ve doğal camların çok etkili olduğunu açıklamışlardır. Bazı araştırmalarda hücreler boncuk şeklinde immobilize edilmiştir (Kim vd., 2008). Gözenekli olan biyolojik uyumlu seramikler bakteri taşıyıcısı olarak kullanılmıştır (Lee vd., 2006).

Hidrojen Sülfür Gideriminde Kullanılan Mikroorganizmalar

Biyofiltrede kullanılan mikroorganizmalar kirlilik oluşturan kaynakların daha az zararlı istenen kimyasal şekillere dönüştürülmesi için kullanılmaktadır. Biyofiltrenin işlevi biyofiltrede bulunan mikroorganizmaların seçimine ve saflaştırılacak gazın bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Bütün mikroorganizmalar karbon, enerji ve elektron kaynağına gereksinim duyarlar. CO₂ kaynağını kullananlar ototrof; organik molekülleri kullananlar heterotrofturlar. Işıktan enerji elde ediyorlarsa; fototrof, organik veya inorganik bileşiklerden elde ettikleri enerjiyi kullanıyorlarsa kemotrof adını almaktadır. Organotroflar organik bileşiklerden elde ettikleri elektronları; Litotroflar ise inorganik moleküllerin redüklenmesi ile elde ederler (Willey vd., 2008). H₂S gideriminde etkili olan bakterilerin çoğu kemolitotrofturlar. Enerjilerini hidrojen sülfürün oksidasyonundan sağlarlar. H₂S gideriminde heterotrofik ve ototrofik bakteriler de rol oynamaktadır. H₂S gideriminde izole edilen bakteri türleri ile karışık bakterilerden ibaret koloniler çalışmalarda kullanılmıştır.

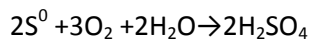
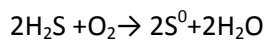
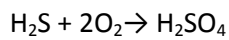
İzole edilmiş bakteri türleri

Pseudomonas putida (Chung vd., 1996), *Methanobacterium thermoautotrophicum* (Strevett vd., 1995), *Acidithiobacillus thiooxidans* (Lee vd., 2006) ve *Thiobacillus*

thiosparus CH 11 domuz gübresinden izole edilen H₂S'i gideren bakterilerdir. *Acidithiobacillus sp Thiobacillus sp*, biyolojik olarak H₂S gideriminde yaygın olarak kullanılan bakterilerdir. Bu bakterilerin birçoğu kemoorganotrof ve fakültatif anaerobik karakterdedir. Solunumlarında oksijen ve nitratı akseptör olarak kullanırlarken, bazıları da H₂ veya CO enerji kaynağı olarak kullanmaktadır (Willey vd., 2008). Bu bakteriler biyogazdan H₂S gideriminde kullanılmaktadır.

Thiobacillus sp, kemolitotrof, aerobik, renksiz kükürt bakterileridir (Wiley vd., 2008). S⁰ ve H₂S i electron donörü olarak kullanır. O₂ ve NO₃ elektron akseptörü olup CO₂ de karbon kaynağıdır (Syed vd., 2006). H₂S 'i element S e oksitleyerek, hücrede depolar. H₂S konsantrasyonları düşük olduğunda element S mikroorganizmalarla SO₄ bileşiğine okside edilir (Chung vd., 1996). *Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Acidithiobacillus ferrooxidans* pH 2-4 arasında asidik ortamlarda en iyi şekilde büyür. (Robertson ve Kuenen, 2006). H₂SO₄ oluşturarak ortamları asitleştirir. *Thiobacillus thiooxidans* pH 0,5-6 arasındaki ortamlarda yaşar.

Genellikle renksiz kükürt bakterileri *Thiobacillus sp* ve *Acidithiobacillus sp*. kükürt bileşiklerini aşağıdaki reaksiyonlarla okside ederler (Robertson, 2006).



Bakteri Karışımları

H₂S giderimi için karışık bakteri türlerinden oluşan aşı kullanmanın tek saf bir bakteriden oluşan aşı kullanımına göre daha etkili ve kararlı olduğu çalışmalarda görülmüştür. Tek bir saf bakteri türü kullanımı ile yapılan

çalışmalar da vardır (Kim vd., 2008; Lee vd., 2006).

Aşı Kaynağı

H₂S giderimi için reçine üretimi sonucu çıkan çamurlarla (Jin vd., 2005b), evsel arıtmadan alınan çamurlar kullanılmıştır (Kim vd., 2008). Bu biyolojik çamurlardan kükürdü okside eden bakterilerin üretilmesi için yararlanılmıştır.

Aşının Şartlandırılması

Thiobacillus ferrooxidans ve *Thiobacillus thiooxidans* aynı asit karakterli mineral ortamlarda enerji kaynağı değiştirilerek üretilmektedir. Temel mineral ortamı % olarak 0.2 g (NH₄)₂ SO₄; 0.01 g KCL; 0.025 g K₂HPO₄; 0.025 g MgSO₄.7H₂O ve 0.001 g Ca(NO₃)₂ içermektedir. pH 1N H₂SO₄ ile 2 olacak şekilde -ayarlanmıştır. Bu temel ortama *Thiobacillus thiooxidans* için enerji kaynağı olarak 105⁰C de 2 müteakip gün sterilize edilen %1 lik toz kükürt kullanılmıştır. *Thiobacillus ferrooxidans* için de enerji kaynağı olarak %1-4 FeSO₄.7H₂O kullanılmıştır (Harrison 1984). (Rao vd., 2006) da biyolojik çamurlardan karışık bakteri türlerinden oluşan kültür hazırlayarak aerobik reaktörde 15 gün bekletmişlerdir. Besin ortamını yenileyerek *Thiobacillus* türlerini zenginleştirmişler ve sonra da zirai atıklarla karıştırıp, kolona yerleştirmişlerdir.

(Kim vd., 2008) Biyogazda H₂S giderimi için reçine üreten işletmeden aldıkları çamur ile şehir arıtmasından aldıkları çamuru karıştırmışlardır. Besi yeri içerisinde 30⁰C de 150 dk./dev hızda çalkalama işlemi yaparak bakterilerin zenginleşmesini sağlamışlardır.

Aşılama İşlemi

Laboratuvar ölçekli biyofiltrede bir kapsül içerisinde tutuklanmış mikroorganizma hücreleri ile yapılan çalışmada (Kim vd., 2008) yüksek miktarda hücre konsantrasyonu ile

çalışılmıştır. Bu işlemin dış etkenlere karşı hücreleri koruma amaçlı yapıldığı belirtilmiştir. Bakterilerin tutuklanma işlemi aerobik koşullar altında yapılmıştır. Temel besin tuzları içeren ortamlarda zenginleştirdikleri bakterileri ortamdan ayırıp, sterilize edilmiş sodium alginate çözeltisi ile karıştırdıktan sonra, karışım içerisine polivinil alkol çözeltisi eklemiştirler. Çözelti dondurularak küp şeklinde jelleştirilmiş ve hücre konsantrasyonu 825 mg/L olarak elde edilmiştir. Bu jelleştirilen yapılar biyofiltre düzeneğine yerleştirilmiştir.

İmmobilize edilmiş boncuklar (Chung vd., 1996) tarafından da incelenmiştir. Heterotrof özellikte olan *Pseudomonas putida* CH11 domuz çiftliği artıklarından ve H₂S içeren atık sudan izole edilmiştir. Bakteri hücreleri besi yerinde üretilmiş, yıkanmış ve %4 lük sodium alginate çözeltisi ile karıştırılmış ve bu çözelti %4 lük CaCl₂ çözeltisine damlatılarak 3 mm çapında içerisinde bakteri bulunan boncuklar elde edilmiştir.

(Hirai vd., 2001) de aktif çamuru inorganik özellikte olan taşıyıcı madde üzerine tutuklamış ve bu dolguyu biyofiltre düzeneğine yerleştirmiştir. pH NaHCO₃ ile 2 nin üzerinde, sıcaklık 22°C, sıvı besin ilavesi günde 40 ml olarak yapılmıştır. Çamurun ortama alıştırılması işlemi 800 ppm H₂S içeren gazla 12 gün süreyle yapılmıştır. Bu sisteme biyogaz giriş akışı 42 L/saat olarak ayarlanmıştır. Bu koşullarda 154 g/H₂S/m³h giderim sağlanmıştır. Başka bir çalışmada aşı kaynağı olarak içki fabrikasından alınan aktif çamur *Thiobacillus sp.* için kullanılan besi yerinde aerobik koşullarda zenginleştirilmiş, taşıyıcı malzeme ile aşı karıştırılmıştır. Taşıyıcı malzeme olarak kullanılan pirinç kabuğu, talaş, Hindistan cevizi lifleri gibi zirai atıklarla eşit oranda karıştırılmış 10 g taşıyıcı malzeme başına 1 g çamur oluşturulmuştur. Aşının alıştırma evresi için dolgulu yataktan 20 gün süre ile 275 ppm H₂S geçirilmiştir. Sisteme giren gaz

akışı 128-927 L/saat olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık 30±5°C de, pH başlangıçta 8.9 sonunda 4.9 olarak tutulmuştur. Bu koşullarda 91g H₂S/m³h giderim sağlanmıştır (Rao vd., 2006). Diğer bir çalışmada ise reçine üreten bir işletmeden alınan biyolojik çamur aşı kaynağı olarak kullanılmıştır. Çamur sodium tiyosülfat içeren besin tuzu ortamlarında zenginleştirilmiş, plastik taşıyıcı malzemelere immobilize edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan mikroorganizmaların bulunduğu taşıyıcı malzemeler biyotrickling filtre (Damlatmalı filtre) düzeneğine yerleştirilmiş ve kullanılacak aşı için ön alıştırma işlemi yapılmamıştır. Sisteme 300-420 L/saat biyogaz verilmiştir. pH 2-7 tutulmuştur. Sıvı besin ilavesi günde 2.77-12.13 L/saat olarak yapılmıştır Bu koşullarda 22.5 g H₂S/m³h lik giderim sağlanmıştır (Jin vd., 2005b). Biyolojik sistemlerde H₂S giderimi yönünden her üç çalışma incelendiğinde inorganik taşıyıcı maddeler kullanıldığında H₂S gideriminin daha yüksek olduğu sonucuna varılmaktadır.

SONUÇ

Çevreye gerek koku yayması ve gerekse canlılar üzerinde toksik etkisi olması nedeniyle, çok değerli olan biyogaz içerisinde atığın bileşimine bağlı olarak değişen miktarlarda bulunan H₂S'in giderimi için çeşitli fizikokimyasal ve biyoteknolojik yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Fizikokimyasal yöntemlerde kullanılan kimyasal maddelerin maliyeti, yan ürün oluşturmaları, geri kazanımlarının zor olması nedeniyle sorunlar oluşturduğu belirlenmiştir. Bu nedenle biyoteknolojik yöntemler alternatif oluşturmaktadır. Çeşitli özellikte taşıyıcı malzemeler kullanılarak uygulanan immobilize teknikler birçok çalışmada kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda aşı olarak karışık bakteri türlerinden oluşan popülasyonu kullanılması dikkat çekicidir. Araştırmalarda pratik olması nedeniyle bazı tesislerden alınan arıtma

çamurları kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Kimyasal oksidasyon yolu ile biyogazdan H₂S giderimi konusunda yapılan çalışmaların daha yeni olduğu görülmektedir. Bu konuda ilave çalışmaların yapılarak etraflı bir şekilde incelenmesi gerekir. Ülkemizde de H₂S Endüstriyel üretimlerde kullanılan sülfat bileşiklerinin azaltılması atık arıtma tesisinden çıkan biyogazda H₂S seviyelerinin düşmesi yönünde pozitif etkide bulunabilir.

KAYNAKLAR

- Alonso, C., Suidan, M. T., Sorial, G.A., Smith, F. L., Biswas, P., Smith, P. J., Brenner, R.C.1997. Gas treatment in trickle-bed biofilters: biomass, how much is enough? *Biotechnology and Bioengineering*, 54(6): 583-594.
- Chitwood, D.E ., Deviny, J.S. 2001. Treatment of mixed hydrogen sulfide and organic vapors in a rock medium biofilter. *Water Environmental Research*, 73(4): 426-435.
- Chou, T. C., Lin, T. Y., Hwang, B. J., Wang, C. C. 1986. Selective Removal of H₂S from Biogas by a Packed Silica-Gel Adsorber Tower. *Biotechnol. Prog*, 2(4), 203-209.
- Chung, Y. C., Huang, C. P., Tseng, C. P. 1996. Microbial Oxidation of Hydrogen Sulphide with Biofilter. *J. Environ. Sci. Health Part A-Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard. Subst. Control*, 31(6), 1263-1278.
- Delhomenie, M. C., Heitz, M. 2005. Biofiltration of Air: A Review. *Crit. Rev. Biotechnol.*,25(1-2): 53-72.
- Deshusses, M.A.1997. Biological waste air treatment in biofilters. *Current Opinion in Biotechnology*, 8(3): 335-339.
- Deviny, J. S., Deshusses, M. A., Webster, T. S. 1999. *Biofiltration for Air Pollution Control*, Lewis Publishers, Boca Raton, Fla.
- Diaz, I., Lopes, A.C., Perez, S.I., Fdz-Polanco, M. 2010. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion. *Bioresource Technology*. 101: 7724-7730.
- Elias, A., Barona, A., Arreguy, A., Rios, J., Aranguiz, I., Penas, J. 2002. Evaluation of a Packing Material for the Biodegradation of H₂S and Product Analysis. *Process Biochem*, 37(8): 813-820.
- Estrada-Vazquez, C., Macarie, H., Kato, M.T., Rodriguez- Vazquez, R., Esparza-Garcia, F., Poggi-Varaldo, H.M. 2003. The effect of the supplementation with a primary carbon source on the resistance to oxygen exposure of methanogenic sludge. *Water Science and Technology*, 48: 119-124.
- Gabriel, D., Deshusses, M A. 2003. Performance of a full scale biotrickling filter treating H₂S at a gas contact time of 1.6 to 2.2 seconds. *Environmental Progress*, 22 (2): 111-118.
- Harrison, A. P. 1984. The Acidophilic *Thiobacilli* and Other Acidophilic Bacteria that Share their Habitat. *Annu. Rev. Microbiol*, 38: 265-292.
- Hirai, M., Kamamoto, M., Yani, M., Shoda, M. 2001. Comparison of the Biological H₂S Removal Characteristics among Four Inorganic Packing Materials. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 91(4): 396-402.
- Jenicek, P., Keclik, F., Maca, J., Bindzar, J. 2008. Use of microaerobic conditions for the improvement of anaerobic digestion of solid wastes. *Water Science and Technology*. 58: 1491-1496.
- Jensen, A B., Webb, C. 1995. Treatment of H₂S-containing gases: A review of microbiological alternatives. *Enzyme and Microbial Technology*, 17(1): 2-10.

- Jin, Y. M., Veiga, M. C., Kennes, C. 2005b. Autotrophic Deodorization of Hydrogen Sulphide in a Biotrickling Filter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80(9): 998-1004.
- Kennes, C. , Thalosso, F. 1998. Waste gas biotreatment technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72 (4): 303-319.
- Kim, J. H., Rene, E. R., Park, H. S. 2008. Biological Oxidation of Hydrogen Sulphide Under Steady and Transient State Conditions in an Immobilized Cell Biofilter. *Bioresour. Technol.*, 99(3): 583-588.
- Kohl, A. L., Riesenfeld, F. C. 1979. *Gas Purification*, 3d ed. - Ed., Gulf Pub. Co., Book Division, Houston.
- Lee, E. Y., Lee, N. Y., Cho, K. S., Ryu, H. W. 2006. Removal of Hydrogen Sulphide by Sulfate- Resistant *Acidithiobacillus Thiooxidans* AZ11. *J. Biosci. Bioeng.*, 101(4): 309-314.
- Rao, A. G., Ravichandra, P., Jetty, A. 2006. Operation of Biofilter with Mixed Agricultural Residue as Filter Material: Effects of Humidification and Inlet Hydrogen Sulphide Volume Fraction on the Performance. *Chem. Biochem. Eng. Q*, 20(2): 189-196.
- Robertson, L. A., Kuenen, J. G. 2006. *The Genus Thiobacillus*. Springer, New York, 812.
- Smet, E., Lens, P. ,Van Langenhove, H.1998. Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28(1): 89-117.
- Strevett, K. A., Vieth, R. F., Grasso, D. 1995. Chemo-Autotrophic Biogas Purification for Methane Enrichment - Mechanism and Kinetics. *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.*, 58(1) :71-79.
- Syed, M., Soreanu, G., Falletta, P., Beland, M. 2006. Removal of Hydrogen Sulphide from Gas Streams using Biological Processes - A Review. *Canadian Biosystems Engineering / Le Genie Des Biosystems Au Canada*, 48: 2-1.
- Tanji, Y., Kanagawa, T. , Mikami, E. 1989. Removal of dimethyl sulfide, methyl mercaptan, and hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* TK-m. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 67 (4): 280-285.
- Maat, H., Hogendoorn, J. A., Versteeg, G. F. 2005. The Removal of Hydrogen Sulphide from Gas Streams using an Aqueous Metal Sulfate Absorbent - Part I. the Absorption of Hydrogen Sulphide in Metal Sulfate Solutions. *Sep. Purif. Technol.*, 43(3): 183-197.
- Truong, L. V. A., Abatzoglou, N. 2005. A H₂S Reactive Adsorption Process for the Purification of Biogas Prior to its use as a Bioenergy Vector. *Biomass Bioenerg*, 29 (2): 142-151.
- Weiland, P. 2010. Biogas production: current state and perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85: 849-86.
- Willey, J. M., Sherwood, L., Woolverton, C., J., Prescott, L. M. M. 2008. Prescott, Harley, and Klein's *Microbiology*, 7th ed Ed., McGraw-Hill Higher Education, New York.
- Yuan, W. X. , Bandosz, T. J. 2007. Removal of Hydrogen Sulphide from Biogas on Sludge-Derived Adsorbents. *Fuel*, 86 (17-18): 2736-2746.