

Metal İşleme Kaynaklı Yüksek Cr^{6+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} Yüklü Atıksulardan Sülfidojenik Sabit Yataklı Biyofilmreaktörde Metal Gideriminin İncelenmesi

Senem TEKSOY BAŞARAN^{*1}, Fatma Seda KUTLAR², Erkan ŞAHİNKAYA¹

^{*1}İstanbul Medeniyet Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Biyomühendislik Bölümü, İSTANBUL

²İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çevre ve Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı, İSTANBUL

(Alınış / Received: 03.02.2025, Kabul / Accepted: 22.03.2025, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2025)

Anahtar Kelimeler

Sülfat İndirgeyen Bakteri,
Aktif Karbon Yataklı
Sülfidojenik Biyoreaktör,
Ağır Metal Giderimi, Cr^{6+} , Cu

Öz: Bu çalışmada sülfat indirgeyen sabit aktif karbon yataklı bir biyofilmreaktörde (Sİ-AKYB), metal işleme sanayii klışecilik faaliyetlerinden kaynaklanan Cr^{6+} , Cu^{2+} ve Fe^{3+} yüklü atıksu simüle edilerek sistem kararlılığı ve metal giderim performansı araştırılmıştır. 140 gün süren deneysel çalışmada, hidrolik bekleme süresi (HBS) ve ağır metal yükü değişimlerinin biyoreaktör performansı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Cr^{6+} (100 mg/L'ye kadar) ve Cu^{2+} (300 mg/L'ye kadar) sülfat indirgeme verimi üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmamış, ancak Cu^{2+} 'in 500 mg/L ve üzeri konsantrasyonları sülfat indirgeme performansında belirgin bir düşüşe yol açmıştır. HBS'nin 24 saatten 6 saate düşürülmesi, metal giderim verimini düşürmüştür. Fe^{3+} ilavesi başlangıçta olumlu bir etki göstermemekle birlikte, yüksek konsantrasyonlarda sülfür tüketimini artırarak Cr^{6+} ve Cu^{2+} gideriminde azalmaya yol açmıştır. Sonuç olarak, Sİ-AKYB, Cr^{6+} ve Cu^{2+} gibi ağır metallerin gideriminde etkili bir biyolojik arıtım sağlayabilmiştir. Bununla birlikte, optimum pH (≥ 6), sülfat/KOİ oranı ve HBS'nin dikkatli yönetilmesi gerektiği belirlenmiştir. Bu çalışma, biyolojik ağır metal giderimi için sürdürülebilir ve çevre dostu bir alternatif sunmaktadır.

Investigation of Metal Removal From High Concentration Cr^{6+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} Laden Metal Finishing Wastewaters In A Sulfidogenic Activated Carbon Bed Bioreactor

Keywords

Sulfate Reducing Bacteria,
Activated Carbon Bed
Sulfidogenic Bioreactor,
Heavy Metal Removal, Cr^{6+} ,
Cu

Abstract: In this study, the stability and metal removal performance of a Sulfate-Reducing Fixed Active Carbon Bed Biofilmreactor (SR-FACBB) were investigated by simulating wastewater containing Cr^{6+} , Cu^{2+} and Fe^{3+} originating from the metal processing industry and photogravure activities. The effects of varying hydraulic retention time (HRT) and metal loading on reactor performance were evaluated over a 140-day experimental period. The results indicated that Cr^{6+} (up to 100 mg/L) and Cu^{2+} (up to 300 mg/L) did not significantly affect sulfate reduction performance; however, Cu^{2+} concentrations exceeding 500 mg/L caused a notable decrease in sulfate reduction efficiency. The sulfide produced in the process facilitated Cr^{6+} reduction to Cr^{3+} and Cu^{2+} precipitation as CuS. Reducing HRT from 24 hours to 6 hours negatively impacted metal removal efficiency. Fe^{3+} addition initially showed no adverse effects but, at higher concentrations, increased sulfide consumption, leading to reduced Cr^{6+} and Cu^{2+} removal efficiencies. In conclusion, SR-FACBB could achieve effective biological treatment in heavy metal removal. However, optimal pH control (≥ 6), sulfate/COD ratio, and HRT management are critical for maintaining system performance. This study provides a sustainable and eco-friendly alternative for biological heavy metal removal.

*İlgili Yazar, email: steksoybasaran@gmail.com

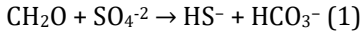
1. Giriş

Metal işleme endüstrisi, deri tabaklama, ahşap işleme, madencilik vb. endüstriler yüksek miktarda krom ve diğer ağır metalleri (Cu, Fe) içeren atıksu deşarjları ile sonuçlanan endüstriyel faaliyetler arasında yer almaktadır. Cr⁶⁺'nın çevrede taşınımının daha kolay oluşu ve canlılar üzerinde kanserojen ve mutajen etkiye sahip oluşu (Venitt ve Levy, 1974) nedeniyle, öncelikle Cr⁺³ formuna indirgenerek nötral ve bazik koşullarda (pH > 6) çözünürlüğü çok daha düşük olan Cr(OH)₃ olarak uzaklaştırılır (Owlad vd., 2009).

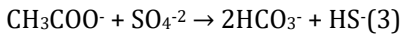
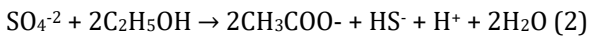
Metal işleme endüstrisinde yüksek miktarda sülfürik asit tüketilmesine bağlı olarak atıksularda sülfat konsantrasyonları oldukça yüksektir (Bijmans vd., 2010). Metal yüzeylerden organik ve mineral yağları temizlemek için kullanılan organik solventler de organik madde yükü oluşturmaktadır.

Krom da dahil olmak üzere ağır metal içerikli asidik atıksuların ve metal işleme endüstrisi atıksularının arıtımında, kimyasal arıtma yöntemleri uygulama kolaylığı ve daha kısa bekletme süreleri nedeniyle tercih edilmektedir. Bu amaçla; genellikle Fe⁺² ve sodyum metabisülfid (SMBS) ile krom indirgeme, yüksek pH'da metallerin çöktürülmesi gibi yöntemler kullanılmaktadır (Sedlak ve Chan, 1997; Ramakrishnaiah ve Prathima, 2011). Kimyasal metal gideriminde yüksek miktarlarda kimyasal ihtiyacı ve kimyasal çamur oluşumu öne çıkan dezavantajlardır (Marchioretto vd., 2005). Bununla birlikte metal giderimine yönelik biyolojik arıtma yöntemlerine ilişkin başarılı ve ümit verici araştırma sonuçları literatürde yer almaya başlamış olup (Şahinkaya vd., 2007, Şahinkaya vd., 2009; Şahinkaya vd., 2011; Qian vd., 2016, Chang ve Kim, 2007), biyolojik arıtma sistemlerine olan ilgi artmaktadır.

Sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) organik maddenin elektron vericisi olarak bulunduğu anaerobik ortamlarda sülfatı sülfüre indirgemektedir (Reaksiyon 1) (Kaksonen ve Puhakka, 2007). Metal işleme endüstrilerinde oluşan atıksular, sülfat konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle SİB biyoprosesi için uygun olup bu reaksiyon sırasında üretilen alkalinite ile düşük pH'ya sahip atıksuyun kimyasal ilavesiz (veya daha az kimyasalla) nötralizasyonu mümkün olmaktadır.

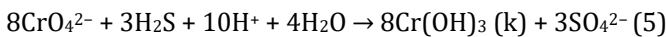
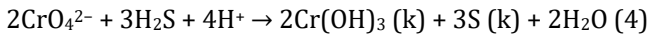


Kullanılan karbon kaynağının etanol olması halinde, etanolün SİB'lerce asetata (Reaksiyon 2) veya CO₂'e kadar oksitlenmesi (Reaksiyon 3) mümkündür (DeSmul vd., 1997). Etanolün, asetata oksitlenmesi durumunda yani tam oksidasyonun (CO₂'e kadar oksidasyon) gerçekleşmemesi durumunda alkalinite üretilmemektedir. Nötralizasyon için ihtiyaç duyulan alkalinitenin üretilmesi için asetatin ortamda birikmeksizin yükseltgenmesi gerekmektedir (Reaksiyon 5) (Liamleam ve Annachhatre, 2007). Bu nedenle verimli bir sülfidojenik proses için biyoreaktöre organik madde ve sülfat yüklemesinin dikkatlice seçilmesi gerektiği anlaşılmıştır (Şahinkaya et al., 2007a, 2007b).



Reaksiyon 4 ve Reaksiyon 5'e göre 1 g sülfatın indirgenmesi için 0,67 g KOİ gerektiği ve teorik HS⁻ üretiminin 0.32 gHS⁻/gSO₄ olduğu hesaplanabilir.

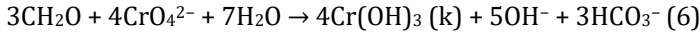
Literatürde biyolojik Cr⁶⁺ giderimi için iki temel yaklaşım görülmektedir. Bu yaklaşımların ilki; organik madde varlığında anaerobik ortamda, SİB tarafından sülfatın biyolojik olarak indirgenmesi ile oluşan sülfürün Cr⁶⁺'yı Cr⁺³'e indirgemesi ve oluşan Cr⁺³'ün de Cr(OH)₃ olarak çöktürülmesi yoluyla (Reaksiyon 4 ve Reaksiyon 5) (Kim vd., 2001) gerçekleşmektedir.



Buna göre, sülfürün sülfata oksitlenmesi durumunda g Cr⁶⁺ başına 0.24 g HS⁻, sülfürün kükürte oksitlenmesi durumunda ise g Cr⁶⁺ başına 0.95 g HS⁻ ihtiyacı olmaktadır.

Anaerobik ortamda biyolojik olarak üretilen sülfürün Cr⁶⁺'yı Cr⁺³'e indirgediği farklı biyoreaktörlerin test edildiği çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir (Şahinkaya vd., 2012a; Şahinkaya vd., 2012b, Cırık vd., 2013; Qian vd., 2016). Bir diğer yaklaşım ise Cr⁶⁺'yı elektron alıcısı olarak kullanan SİB grubuna ait *Desulfovibrio* benzeri bakterilerce ve kromat-indirgeyen bakterilerce (sitokromları vasıtası ile) Cr⁶⁺'yının doğrudan Cr⁺³'e indirgenmesidir (Reaksiyon

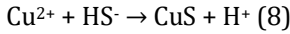
6) (Arias ve Tebo, 2003). CrO₄²⁻'nin SO₄²⁻'ye benzer kimyasal yapılarına dikkat çekilerek benzer biyoaktiviteye sahip olabilecekleri düşünülmüştür.



SİB ile yürütülen biyoproseslerin en yaygın çalışıldığı atıksular, yüksek miktarlarda ağır metal (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, As) varlığı ve düşük pH ile karakterize edilen asidik maden sızıntı suları olmuştur (Kaksonen vd., 2003). SİB ile anaerobik ortamda organik madde varlığında sülfür üretilmiş ve ağır metaller sülfür ile tepkimeye girerek çözünürlüğü çok sınırlı metal sülfür kompleksleri oluşturarak çözüldürülmüştür (Reaksiyon 7) (Kaksonen ve Puhakka, 2007).



Burada M²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, veya Fe²⁺ gibi metalleri temsil etmektedir. Cu²⁺'nın HS⁻ ile CuS olarak çöktürülmesi için stokiometrik olarak 0,52 mgHS⁻/mgCu²⁺ kadar HS⁻ ihtiyacı olacağı hesaplanmıştır (Reaksiyon 8).



Genel olarak Cr³⁺'nin pH 5,5-11 arasında immobilize olduğu düşünülürken, hidrojen-tabanlı bir biyofilm membran reaktörde çözünmüş Cr⁶⁺'nin giderimi çalışılırken, Cr³⁺'nin pH 7 civarında çökmeye başladığı ve pH 7,5-9,0 arasında en yüksek seviyeye geldiği raporlanmıştır (Chung vd., 2006). CuS çöktürülmesi süreci pH'ya sıkı şekilde bağlıdır; pH 6-8 aralığında CuS tercih edilen çökelti olurken, pH > 8,5 seviyelerinde Cu(OH)₂ çökmesi baskın hale gelmektedir (Young vd., 2003). CuS'nin son derece düşük çözünürlüğe (K_{sp} ≈ 10⁻³⁶) sahip olması nedeniyle, yeterli HS⁻ varlığı ve pH'nın optimal aralıkta kontrol edilmesi koşuluyla etkili bir şekilde bakır giderimini sağlanabilir. pH'nın 4,0'ün altına inmesi ile CuS çözünürlüğü artmakta ve H₂S'in gaz fazına kaybedilmesi söz konusu olmaktadır.

Literatürde, farklı reaktör konfigürasyonlarında, gerçek ve sentetik asidik maden sızıntı suları ile yürütülen çalışmalarda oldukça yüksek ağır metal giderim verimleri raporlanmıştır (Kaksonen ve Puhakka, 2007; Şahinkaya vd., 2011; Şahinkaya vd., 2013; Altun vd., 2014). Ağır metallerin sülfür ile çöktürülmesi sonucu oluşan çamur hacimce, metal-hidroksit çamuruna kıyasla çok daha düşüktür. Ayrıca, metal-sülfür çamuru daha kolay susuzlaştırılabilir ve çok daha stabil bir çamurdur (Huisman et al., 2006). Metal-sülfür kompleksi ile çöktürme yaklaşımı ilave bir adımda metal geri-kazanımına da olanak sağlamaktadır (Şahinkaya vd., 2009).

Literatürde raporlanan çalışmalar yüksek miktarda sülfat, Cr⁶⁺, Cu²⁺ gibi ağır metaller ve organik madde içeren metal işleme endüstrisi atıksularının sülfidojenik arıtım için oldukça uygun olduğunu işaret etmiştir. Örneğin Şahinkaya vd. (2012) elementer kükürt indirgeyen dolgu yataklı bir biyoreaktörde giriş Cr⁶⁺ konsantrasyonu 0-50 mg/L ve hidrolik bekletme süresi 0,36-1,0 gün olacak şekilde çalıştırdığı sistemde, her koşulda Cr⁶⁺ ve toplam Cr giderimlerinin, sırasıyla, %97 ve %85'in üzerinde kaldığını göstermiştir.

Cr⁶⁺'nin 25 mg/L üzeri konsantrasyonlarda SİB üzerinde toksik etkisi gösterilmekle birlikte (Marsh vd., 2000), Yukarı akışlı çamur yataklı biyoreaktörde 50 mg/L'a kadar (Qian vd., 2016), sabit yataklı biyoreaktöre (Şahinkaya vd., 2012) ise 150 mg/L'ye kadar Cr⁶⁺ konsantrasyonlarında bile sülfidojenik aktivitenin devam ettiği gösterilmiştir. Ayrıca Cr⁶⁺'ya bağlı inhibisyonun saf kültürlerde karışık kültürlerle oranla daha etkin olabildiği raporlanmıştır (Lowe vd., 2003). Song vd. (1998) 130 mg/L Cr⁶⁺ konsantrasyonunun SİB aktivitesini yalnızca %15 kadar inhibe ettiğini raporlamıştır.

Loreto vd. (2021) anaerobik çamur (0.67 g COD/g SO₄²⁻ oranı) kullanarak 0-50 mg/L Cu²⁺ konsantrasyonlarını test ettikleri toksisite deneylerinde, 20 mg/L Cu²⁺ konsantrasyon değerinde sülfat gideriminin durduğunu, glikoz oksidasyonunun ise %95 azaldığını raporlamıştır. Garcia vd. (2001), İspanya'daki Pirit Kuşağı'nda bulunan bir piritik atık havuzunun dibinden izole edilen karışık SİB popülasyonu ile aynı depolama sahasında oluşan asidik maden drenajı (AMD) sularının arıtımı çalışmış ve SİB'lerin, ortam aşırı asidik olmadığı sürece (pH>4), 9.000 mg/L'ye kadar sülfatı ve 100 mg/L'ye kadar Cu²⁺'yu etkili bir şekilde giderebildiklerini raporlamıştır. Albuquerque vd. (2013), 150 mg/L eşit konsantrasyonlarda Ni²⁺, Zn²⁺ ve Cu²⁺ yüklenen yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik biyoreaktörde, sülfat indirgemenin etkilenmediğini ve metal giderim verimlerinin diğer metaller için %99,5 Cu²⁺ için de %99,8 olduğunu raporlamıştır.

Yüksek ağır metal yüklerini tolere etme konusunda sabit ve akışkan yataklı biyoreaktör konfigürasyonun diğer biyoreaktörlere kıyasla daha üstün olabildikleri literatürde gösterilmiştir (Şahinkaya vd., 2012, Özkaya vd., 2019). Sabit Yataklı Reaktörlerde, biyofilm, taşıyıcı ortam üzerinde gelişmekte, çöken MeS çamuru periyodik

çamur çekimi ile uzaklaştırılmaktadır. Akışkan Yataklı Reaktörlerde taşıyıcı ortam sürekli hareket halinde olup; çamur birikimi sınırlıdır. Yoğunluğu yüksek MeS partikülleri, taşıyıcı partiküllerden daha hızlı çökerek reaktörün alt kısımdan ayrılabilir. Çamur, reaktör çıkışından önce yerleştirilen çöktürme tankı veya lamella ayırıcılarla toplanabilmekte; çıkış hattında yer alan ikincil çökeltme veya filtrasyon sistemleriyle ayrılabilir.

Sabit ve akışkan yataklı biyoreaktörler, yalnızca metal iyonlarının çözeltiden uzaklaştırılmasında değil, aynı zamanda oluşan metal-sülfür (MeS) çamurunun verimli şekilde ayrılmasında da avantaj sağlamaktadır. Bu reaktör konfigürasyonlarında oluşan MeS çökeltisi, yüksek yoğunluklu ve konsantre formda biriktiğinden, kolayca ayrılabilir ve daha düşük hacimde atık üretimi sağlanmaktadır. Ayrıca, çökelen metal sülfürlerin (örneğin CuS , ZnS) ekonomik değeri yüksek olduğundan, bu sistemler metal geri kazanımı açısından da sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır. Böylece hem çevresel yük azaltılmakta hem de değerli metallerin yeniden kullanımı mümkün hale gelmektedir (Kaksonen & Puhakka, 2007; Gadd, 2010).

Bu bağlamda, bu çalışmada, SİB ile zenginleştirilmiş anaerobik koşullarda işletilen yukarı akışlı ve sabit aktif karbon yataklı bir biyoreaktörde farklı hidrolik bekleme sürelerinde (HBS) (24 – 6 saat), oldukça yüksek konsantrasyonlara varan Cr^{6+} (150 mg/L), Cu^{2+} (570 mg/L) ve Fe^{3+} (10-115 mg/L) yüklü atıksulardan metal giderimi ve nötralizasyon performansı incelenmiştir. Çalışmada kullanılan sentetik atıksudaki ağır metaller, metal konsantrasyonları ve pH değeri, İstanbul ilinde metal kaplama ve metal işleme sanayi kapsamında faaliyet gösteren bir klışecilik tesisinden alınan atıksu numunelerinde yapılan analizler dikkate alınarak ve olası en yüksek yükler de dahil sistemin dayanıklılığını test edebilmek üzere seçilmiştir.

Bu kapsamda, atıksuda bu kadar yüksek konsantrasyonlarda ve karışık halde bulunun ağır metallerin aktif karbon sabit yataklı sülfidojenik bir reaktörde giderimine yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmanın bu anlamda literatüre ve bu alandaki uygulamalara yeni bir boyut kazandırması beklenmektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Sülfat-İndirgeyen Sabit Aktif Karbon Yataklı Biyoreaktör (Sİ-AKYB)

Bu çalışmada, daha önce Teksoy Başaran ve diğ. (2021) tarafından Cr^{6+} (100 mg/L) giderimine yönelik test edilen laboratuvar ölçekli, yukarı-akışlı ve sabit granül aktif karbon (GAK) (1 mm) yataklı cam kolon biyoreaktör sistemi kullanılmıştır (Şekil 1). Cam kolon biyoreaktörde (Y: 50 cm, Ç: 6.6 cm) toplam su hacmi 750 mL olup, yatak hacmi yaklaşık 500 mL'dir. SİB'in biyofilm oluşturabilmesi için kullanılan GAK, ilk çalışmadaki işletme öncesinde üzerindeki safsızlık ve kalıntı metallerin giderimi için, önce saf su, sonra HCl çözeltisi (pH 2) ile yıkanmış ve saf su ile durulanmıştır. Bu çalışmada da aynı biyofilm adaptasyonu korunarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Metal ilaveli sentetik atıksular, besleme tankından reaktöre peristaltik besleme pompası (Seco, PR7) ile reaktörün tabanından verilmiş, arıtılmış çıkış suları üst porttan cazibe ile sistemden uzaklaşarak arıtılmış su tankında toplanmıştır. HBS besleme pompasının debisi ile ayarlanmıştır.



Şekil 1. Lab ölçekli Sülfat-İndirgeyen Sabit Aktif Karbon Yataklı Biyoreaktör (Sİ-AKYB) Sistemi (1. Atıksu besleme tankı, 2. Atıksu besleme pompası, 3. Sabit sülfat indirgeyen aktif karbon yataklı biyoreaktör, 4., 5. Numune alma portları, 6. Biyoreaktör çıkışı)

2.2. İşletme Koşulları ve Atıksu Kompozisyonları

Organik madde olarak 2.000 mg KOİ/L etanol içerikli sentetik atıksuya öncelikle sadece Cr⁶⁺ ilave edilerek reaktöre beslenmiş, daha sonra da sırası ile Cu ve Fe³⁺ ilave edilerek nihai kompozisyonunda reaktöre beslenmiştir. Çalışmada dikkate alınan klişecilik tesisi atıksu karakterizasyonu Tablo 1’de sunulmuştur. Cr⁶⁺ ve Cu konsantrasyonları gerçek atıksudaki değerler de dikkate alınarak üst sınırlarda test edebilmek üzere seçilmiştir. Gerçek atıksuyun pH değeri 1,2 – 2,5 arasında olması nedeniyle Fe³⁺ konsantrasyonları oldukça yüksek ölçülmekle birlikte, biyolojik sisteme bu pH’da bir atıksu beslenemeyeceği için, gerçek atıksuyun pH’sı 4’e getirilerek Fe ölçümleri tekrar edilmiştir. Hazırlanan metalli sentetik besin çözeltisindeki Fe³⁺ konsantrasyonu da pH 4’de gözlenen seviyeye yakın tutularak ve ilave Fe³⁺ etkisini gözlemlemek üzere 35 - 110 mg/L arasında tutulmuştur.

Tablo 1. Klişecilik atıksuları: Ham atıksu ve pH 4’te ön-çöktürme uygulanmış atıksu

Parametre (mg/L)	Ham atıksu	pH 4’te ön-çöktürülmüş atıksu
Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı (T-KOİ)	3.000 – 3.500	2.750
Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (Ç-KOİ)	2.000-2.500	2.000-2.500
pH	1,2-2,5	3,97-4
Sülfat	3.000-4.000	1.300-1.500
T-Cr	108	108
Cr ⁶⁺	103	103
T-Fe	500-1.500	6
Fe ³⁺	500-1.500	5
Fe ²⁺	10	0,3
T-Cu	870-1.000	870-1.000

Bu çalışmadan önce yürütülen bir çalışmada aynı biyofilm reaktörde sülfat ve etanol içeren sentetik atıksu ile SİB zenginleştirilmesi yapılmış; ve 100 mg/L’ye kadar Cr⁶⁺ ilavesi ile 20°C’de ve 24 saatlik hidrolik bekletme süresinde 126 gün boyunca test edilmiştir. Hem Cr⁶⁺ ilave edilmeyen hem de 100 mg/L Cr⁶⁺ ilave edilen dönemlerde oldukça yüksek sülfidogenik performans elde edilmiştir. Başlangıçta sülfat indirgeme ve karbon oksidasyon verimleri sırasıyla %99 ve %93 olarak ölçülmüş, pH 4.0’da 100 mg/L Cr⁶⁺ ilavesi sonrası her iki performansta yalnızca %3’lük bir düşüş gözlemlenmiştir. İlk test döneminde alkalinite oluşumu, teorik olarak beklenen değer %99’una ulaşmış ve çıkış pH’sı 6.7’den 8.2’ye yükselmiştir. Cr⁶⁺ eklenen dönemde ise ortalama alkalinite konsantrasyonu 2.316 mgCaCO₃/L olarak kaydedilmiş ve biyolojik olarak üretilen HS’in Cr⁶⁺ indirgemesi nedeniyle ek asit tüketimi ile pH 4.0’dan 8.2’ye yükselmiştir. Çıkış suyundaki Cr⁶⁺ konsantrasyonu 0.5 mg/L’nin altında kalmış (ortalama 0.13 mg/L), toplam krom konsantrasyonu ise ≤0.2 mg/L olarak belirlenmiştir.

Mevcut çalışmada ise aynı Sİ-AKYB’de Tablo 2’de sunulan farklı işletme koşulları ve atıksu kompozisyonları test edilmeye devam edilmiştir. Bu nedenle başarılı bir SİB adaptasyonu ve biyofilm oluşumu elde edildiği çıkarımı bir önceki çalışmadan elde edilen bulgulara dayanarak yapılmıştır. Mevcut çalışmada uygulanan işletme koşulları Tablo 2’de gösterilmiştir. Buna göre bir önceki çalışmada Cr⁶⁺ 100 mg/L ilavesi ile 2 ay kadar işletilen sisteme, kademeli olarak artan konsantrasyonlarda Cr⁶⁺ (100-150 mg/L), Cu²⁺ (150-570 mg/L) ve Fe³⁺ (35-100 mg/L) eklenerek sülfat indirgeme performansı ve metal giderim verimi izlenmiştir. Fe³⁺ ilaveli periyotlarda giriş atıksuyunda pH 3,5’a ayarlanmıştır. Sistem Cr⁶⁺ ve Cu²⁺ için sırasıyla 600 mg/L.gün ve 2280 mg/L.gün’e varan yüklerde test edilmiştir. Yüksek metal konsantrasyonlarında işletilen sistemde ayrıca HBS’nin etkisi de 24 saatten kademeli olarak 6 saate kadar indirilerek incelenmiştir. Sistem toplamda 140 gün kadar işletilmiştir.

Tablo 2. Sİ-AKYB’de uygulanan işletme koşulları ve atıksu kompozisyonları

İşletme periyodu	Günler	Gün sayısı	HBS (saat)	Sülfat (mg/L)	KOİ* (mg/L)	pH	Cr ⁶⁺ (mg/L)	Cu ²⁺ (mg/L)	Fe ³⁺ (mg/L)
I	1-6	6	24	2.500	2.000	4,0	100	150	
	7-14	8	24	2.500	2.000	4,0	100	300	
	15-46	31	24	2.500	2.000	4,0	100	520	
II	47-70	23	24	2.000	2.000	7,0			

III	71-72	2	24	2.000	2.000	3,5	50	170	35
	73-74	2	24	2.000	2.000	3,5	75	250	70
	75-99	25	24	5.000	5.000	3,5	150	570	110
IV	100-105	6	18	5.000	5.000	3,5	150	500	110
	106-126	21	12	5.000	5.000	3,5	100	500	110
	127-140	14	6	5.000	5.000	3,5	100	510	110

*KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Tüm deneysel çalışmalar ortalama 21.3 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Giriş sülfat ve KOİ konsantrasyon oranları P-I dönemi hariç (P-I'de SO₄/KOİ oranı 1,25 uygulanmıştır) 1,0'de tutulacak şekilde HBS'nin 24 saat olduğu dönemlerde 2.000 mg/L, devamındaki HBS'nin düşürüldüğü ve metal yükünün artırıldığı dönemde de 5.000 mg/L olarak uygulanmıştır. Reaktör girişinde istenilen KOİ değerlerine ulaşmak amacıyla etanol sentetik atıksuya ilave edilmiştir. Sentetik atıksu, etanol (2.000-5.000 mg/L), yeast ekstratı (50 mg/L), MgSO₄·7H₂O (2.562 mg/L), Na₂SO₄ (1.479 mg/L), KH₂PO₄ (56 mg/L) ve NH₄Cl (110 mg/L) bileşenlerinden hazırlanmıştır. İstenen ağır metal konsantrasyonlarını elde etmek üzere kullanılan metalli bileşikler K₂Cr₂O₇, CuSO₄·7H₂O ve FeCl₃'tür. Girişte istenen sülfat ve KOİ konsantrasyonu metal ilavesi de dikkate alınarak ayarlanmıştır.

2.3. Analitik Yöntemler

Deneysel çalışma boyunca KOİ konsantrasyonu ölçümleri Mikrosindirir/ Titrasyon yöntemi ile (APHA Yöntem No. 5222-D, 2005), Sülfat konsantrasyonu BaCl₂ ile bulanıklaştırma yöntemi ile (APHA Yöntem No. 4500-SO₄²⁻, A2005), toplam sülfür (T-S) (H₂S, HS⁻, S²⁻) Cord-Ruwisch (1985) yöntemine göre spektrofotometre ile ölçülmüştür. Metal ölçümlerinde, toplam Bakır ve toplam Krom AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi), Toplam Demir ICP (Endüktif Eşleşmiş Plazma), Fe²⁺ fenantrolin ile renklendirme yöntemi (APHA Yöntem No. 3500-Fe B, 2005), Cr⁶⁺ difenil karbazid ile spektrofotometrik yöntem (EPA Yöntem No. 7196A, 1992) kullanılarak ölçülmüştür. Tüm ölçümler en az iki tekrarlı yapılmıştır. Uçucu yağ asitleri (UYA) ölçümleri numunenin pH 5'ten pH 4'e asit ile titrasyonunda harcanan asidin UYA miktarı ile orantılı kabul edildiği Buchauer (1998)'e göre yapılmıştır. Alkalinite HCl titrasyon yöntemi ile (APHA Yöntem No. 2320-A, 2005) belirlenmiştir.

Yapılan analizlerde, çözünmüş sülfat, sülfür, Cr⁶⁺ ve KOİ analizlerinden önce numuneler 0,45 µm PVDF filtreden geçirilmiştir. KOİ analizlerinden önce ise numunelere H₂SO₄ ilave edilerek pH 2'nin altında olacak şekilde yaklaşık 5 dakika N₂ geçirilerek H₂S uzaklaştırılmıştır. Toplam metal konsantrasyonu analizleri öncesinde metal çökeleklerini çözünmüş forma getirmek üzere H₂SO₄ ilavesi ile pH 1'e getirilerek 0,45 µm membran filtreden geçirilmiştir. Yukarıdaki analizlere ilave olarak, anaerobik ve aerobik reaktörlerde pH takibi için portatif pHmetre (HACH HQ40d) kullanılmıştır.

3. Bulgular

3.1. Sülfidojenik performans

İlk periyotta sistemde üretilmesi beklenen teorik HS⁻ konsantrasyonu 800 mg/L (2.500 mgSO₄/L x 0,32 mgHS⁻/mgSO₄) olarak hesaplanmıştır. Çalışmada test edilen en yüksek metal yükleri dikkate alındığında, ihtiyaç duyulan HS⁻ konsantrasyonu, Cr⁶⁺'nın Cr³⁺'ya indirgenerek Cr(OH)₃ olarak, Cu²⁺'nın ise CuS olarak çözeltiden uzaklaştırılması için sırasıyla 36 mg/L ve 260 mg/L olarak hesaplanmıştır, dolayısıyla teorik HS⁻ üretimi, metal giderimine yönelik stokiyometrik ihtiyacın çok üzerindedir. Bununla beraber, çalışmada kullanılan aktif karbon yatak boyunca biyofilm halinde çoğalan SİB'in, literatürde farklı biyoreaktör konfigürasyonlarında raporlanan toksik eşik değerlerden (Cr⁶⁺ > 130 mg, Cu²⁺ > 100 mg/L) çok daha yüksek değerleri tolere edebileceği düşünüldüğü ve gerçek atıksu örneği de dikkate alınarak, Cr⁶⁺ için 100 mg/L ve Cu²⁺ için ise 150, 300 ve 500 mg/L metal konsantrasyonları test edilmiştir.

Sİ-AKYB'de, 4 ana işletme periyodu süresince sülfat indirgeme performansı, sülfat, sülfür (Şekil 2) ve KOİ konsantrasyonları (Şekil 3), pH, alkalinite ve UYA konsantrasyonları (Şekil 3.3) üzerinden izlenmiştir. P-I'de SO₄/KOİ oranı 1,25 uygulanmış ve kademeli olarak artan konsantrasyonlarda Cr⁶⁺ (150 mg/L'ye kadar), Cu²⁺ (520 mg/L'ye kadar) yüklenmesi sırasında sistem performansı düşmüş ve 14. günden itibaren çıkışta sülfat konsantrasyonu artmaya başlanmış, ayrıca çıkış HS⁻ konsantrasyonu 46. günde 60 mg/L'ye kadar inmiştir. Bu dönemde KOİ giderim verimi %94'ten %50'lere kadar gerilemiş, UYA konsantrasyonları 2.000 mg/L'ye kadar yükselmiştir. SİB'ler, organik maddeyi CO₂'e kadar tamamıyla oksitleyebilen tam oksitleyici SİB'ler veya organik maddeyi kısmen parçalayan eksik oksitleyici SİB'ler olarak ikiye ayrılmaktadır (Muyzer ve Stams, 2008). Sülfat

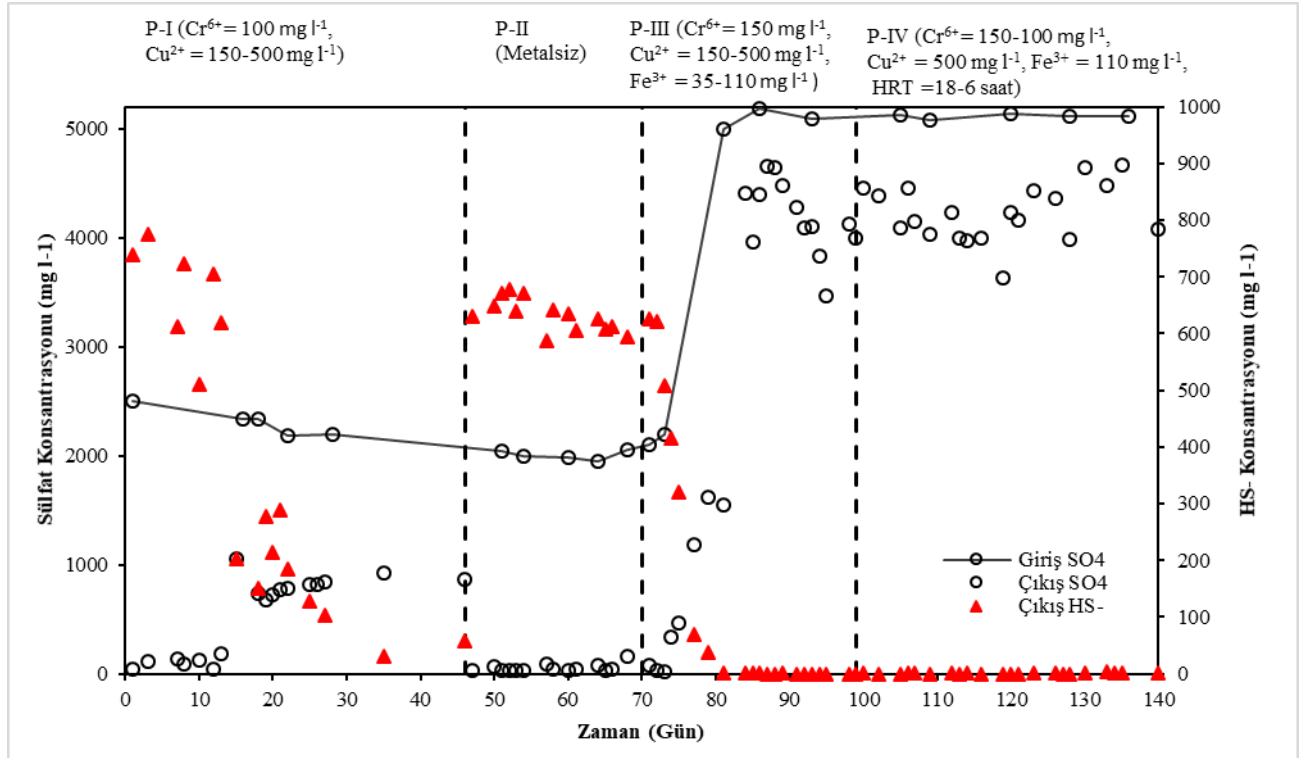
indirgeyen proste UYA birikimi organik maddeyi CO_2 'ye kadar oksitleyebilen SİB'lerin faaliyetinin ortamdaki toksik etkilerden daha fazla etkilendiğine işaret etmiştir. Literatürde, çevresel faktörlerin bu bakteri türlerinin popülasyon dinamiklerini ve substrat kullanımını önemli ölçüde etkilediği gösterilmiştir. Özellikle, eksik oksitleyici SRB, laktat ve etanol gibi substratların varlığında daha yüksek bir spesifik büyüme oranına sahip olma eğilimindedir (Detmer vd., 2001).

Alkalinite $500 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ 'ye kadar gerilemiş, pH değeri ortalama 7,4'te tutulabilmiştir (Şekil 4). Bununla beraber, bu periyot boyunca T-Cr ve T-Cu giderimlerinin %99,6'nın üzerinde seyretmesi, literatürde raporlanan değerlerden çok daha yüksek metal konsantrasyonlarının sistemde tolere edilebileceğini göstermiştir.

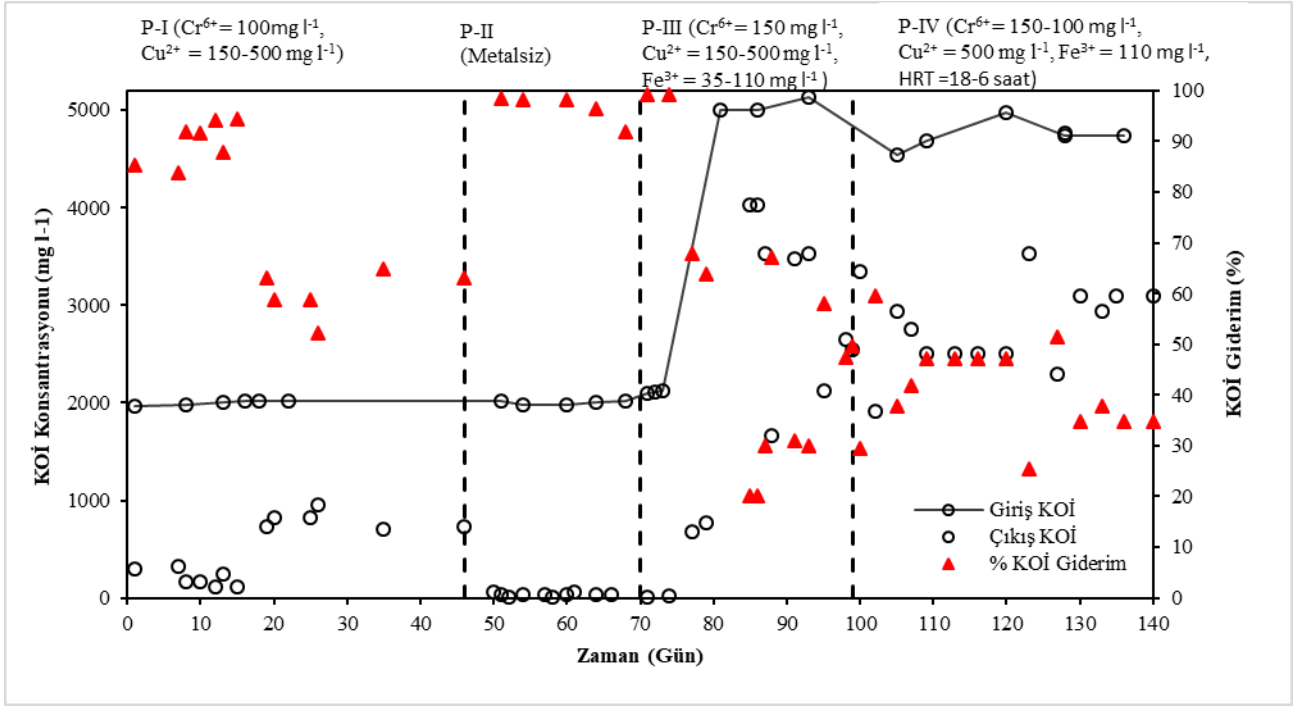
P-I'i takip eden 23 gün boyunca reaktöre metal beslenmeyerek SİB aktivitesinin iyileşmesi beklenmiştir. Bu dönemde HS⁻ üretimi ortalama 632 mg/L seviyesine yükselmiş ve bu dönemde reaktöre beslenen ortalama 2.000 mg/L sülfatın indirgenmesi ile stokiometrik HS⁻ konsantrasyon değeri olan 680 mg/L 'nin ($2.000 \times 0.34 \text{ gHS}^-/\text{gSO}_4$) %95'ini bulmuştur. KOİ giderim verimi ortalama %97 olmuştur.

P-III'te yeniden artan metal konsantrasyonları eklenmiş, Cr^{6+} ve Cu^{2+} 'ya ilave olarak Fe^{3+} varlığının etkisi izlenmiştir. Bu dönemde, 76. günden itibaren metal yükleri, Cr^{6+} ve Cu^{2+} için sırasıyla, 150 ve 570 mg/L 'ye ulaşması ile sülfat indirgeme performansında bozulma başlamıştır. Bu dönemde sülfat indirgenmesinin inhibe olduğu anlaşılmış, fakat sistem üst limitlerde test edilmeye devam edilmek istenmiştir. Burada 110 mg/L 'ye kadar Fe^{3+} ilavesi ile metal inhibisyonunun azaltılabilmesinin mümkün olup olmayacağı anlaşılmak istenmiştir. Yine SİB aktivitesini iyileştirmesi amacıyla girişteki sülfat ve KOİ konsantrasyonu 5.000 mg/L 'ye çıkartılmıştır. Bu sırada 81. günden itibaren çıkışta HS⁻ konsantrasyonları sıfıra inmiş, KOİ giderim verimi ortalama %44 olup %20'ye kadar gerilemiştir. 84. gün itibarıyla çıkışta sülfat konsantrasyonu ortalama 4.200 mg/L olmuştur. Metal yüklemesinin artması ile birlikte alkalinite de sık sık düşüşler yaşanmış ve 79. günden itibaren ortalama 5 günde bir biyoreaktöre $2.000 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ alkalinite ilavesi yapılmıştır. Buna rağmen pH ortalama 5,7'de tutulabilmiştir. PIII boyunca UYA konsantrasyonu ortalama 125 mg/L olmuştur.

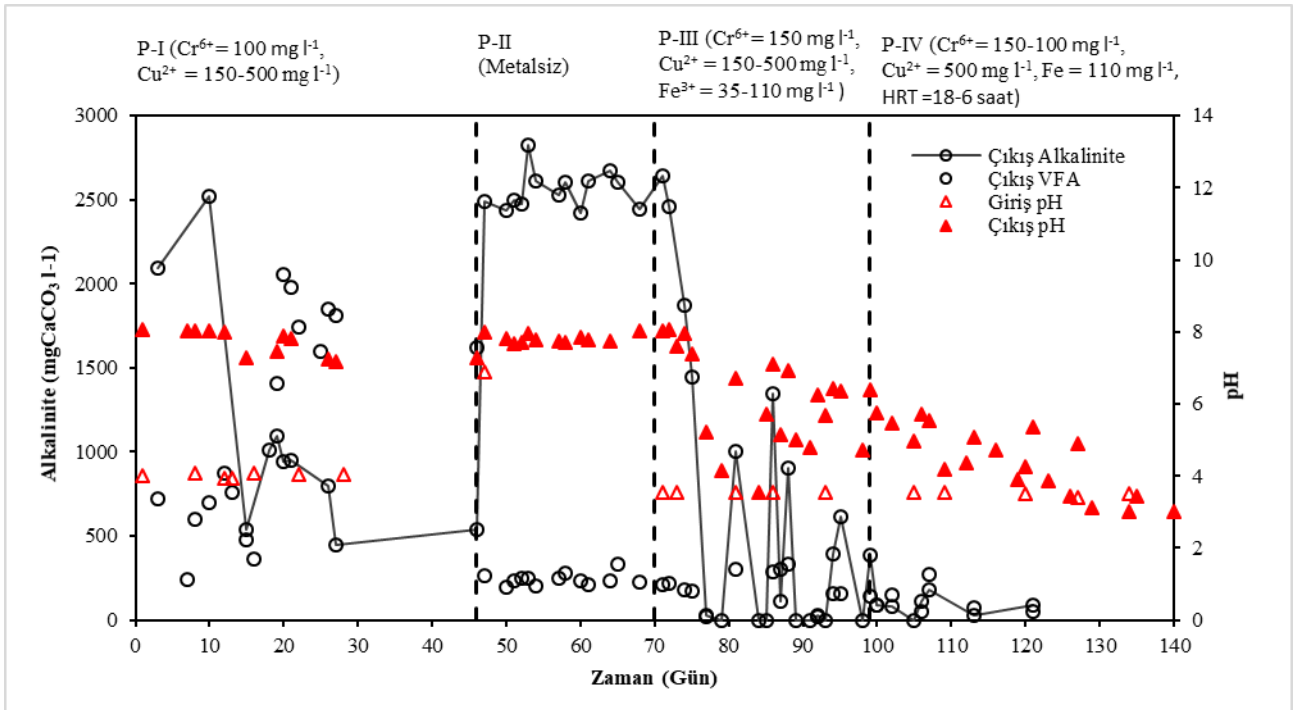
P-IV'te ise inhibisyon etkisini azaltmak amacıyla Cr^{6+} yükü azaltılıp (100 mg/L) diğer metal yükleri sabit tutularak HBS etkisi araştırılmıştır. Bu dönem boyunca çıkış HS⁻ konsantrasyonu $< 1 \text{ mg/L}$ olmuş, sülfat konsantrasyonu ortalama 4.200 mg/L ve KOİ giderimi ise ortalama %40 olmuştur. pH ise HBS'nin kademeli olarak 18, 12 ve 6 saate düşürüldüğü dönemlerde sırasıyla ortalama 5,4, 4,6 ve 3,5'e gerilemiştir. Sülfat indirgenme prosesinin bu periyotta sınırlı olması nedeniyle, ağır metal toksisitesine ilave olarak yüksek etanol konsantrasyonunun da SİB'leri olumsuz etkilemiş olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 2. Si-AKYB'de izlenen sülfat, HS⁻ konsantrasyon profilleri



Şekil 3. Si-AKYB'de izlenen KOİ konsantrasyon profilleri

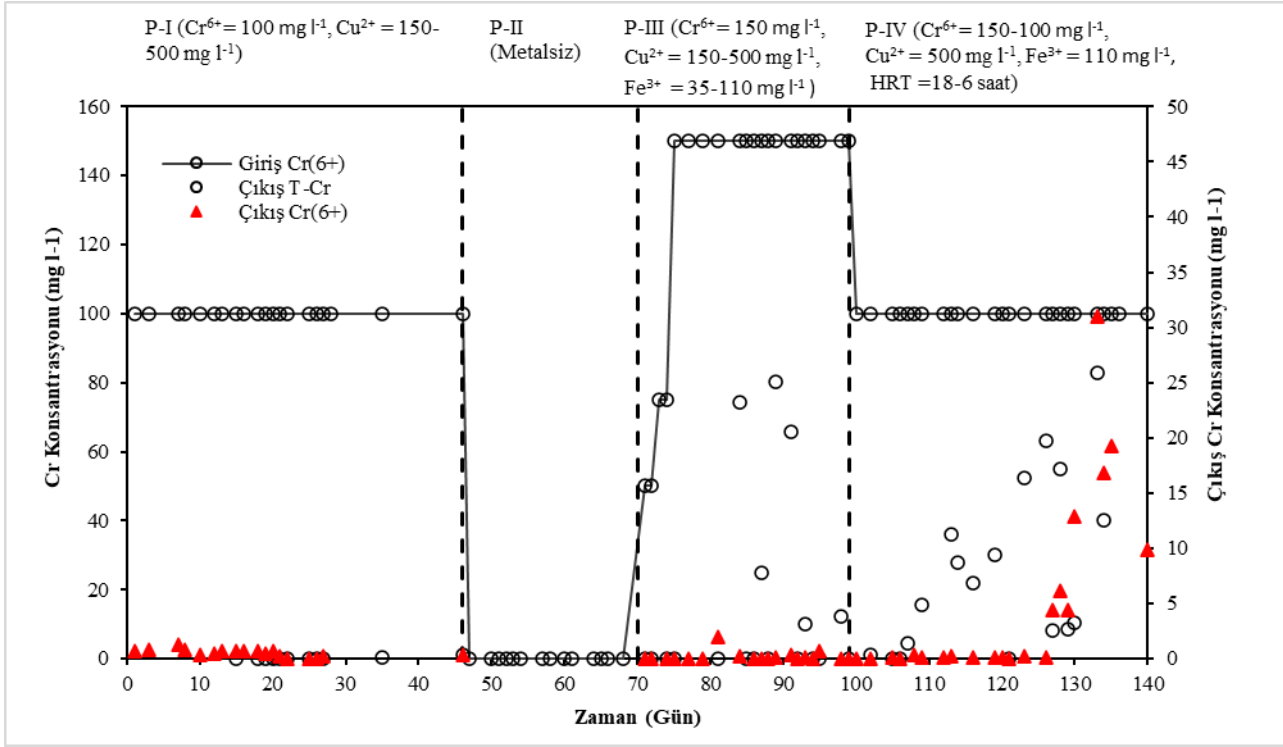


Şekil 4. Si-AKYB'de izlenen pH, alkalinite ve VFA konsantrasyon profilleri

3.1. Metal Giderim Performansı

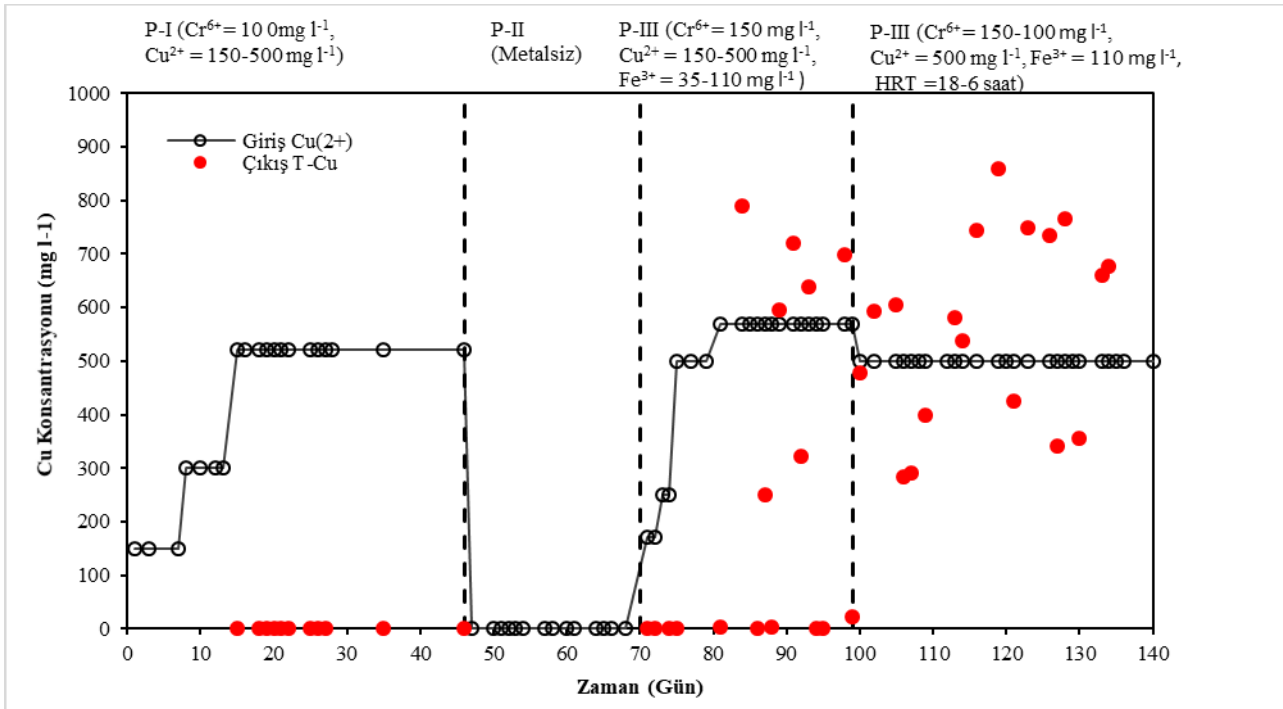
3.1.1. Cr⁶⁺ giderimi

HBS'nin 6 saate düşürüldüğü dönem haricinde tüm işletme koşullarında çıkışta Cr⁶⁺ konsantrasyonu 1,4 mg/L'nin (0,25 ± 0,35 mg/L) altında kalmıştır (Şekil 5). HBS'nin 6 saate düşürülmesi ile birlikte çıkışta 30 mg/L'ye kadar yükselmiştir. Buna paralel olarak toplam Cr giderim veriminin de metal yüklemesinin artırıldığı işletimde pH değerinin 6'nın altında kaldığı zamanlar gerilediği ve çıkışta toplam Cr'nin 82 mg/L'ye kadar yükselebildiği gözlenmiştir.

Şekil 5. Si-AKYB'de Cr^{6+} ve Toplam Cr konsantrasyon profilleri

3.1.2. Cu^{2+} Giderimi

Cu giderimi, Giriş Cu^{2+} konsantrasyonunun 570 mg/L'ye çıkarıldığı döneme kadar oldukça yüksek verimlilikte seyretmiştir. Bu dönemde çıkışta T-Cu konsantrasyonu 0,02 mg/L'nin altında ($0,0055 \pm 0,0064$ mg/L) ölçülmüştür (Şekil 6). 84. günden itibaren hem ortamdaki HS- konsantrasyonunun sıfır olması hem de pH'nın düşmesi ile birlikte çıkış Cu konsantrasyonları artmaya başlamış, bir süre pH 6,35'in üzerinde kaldığı zamanlarda 3 mg/L'nin altında ölçülmüş fakat geri kalan zamanlarda reaktör içinde birikim de göstererek giriş konsantrasyonlarının da üzerinde çıkmıştır.



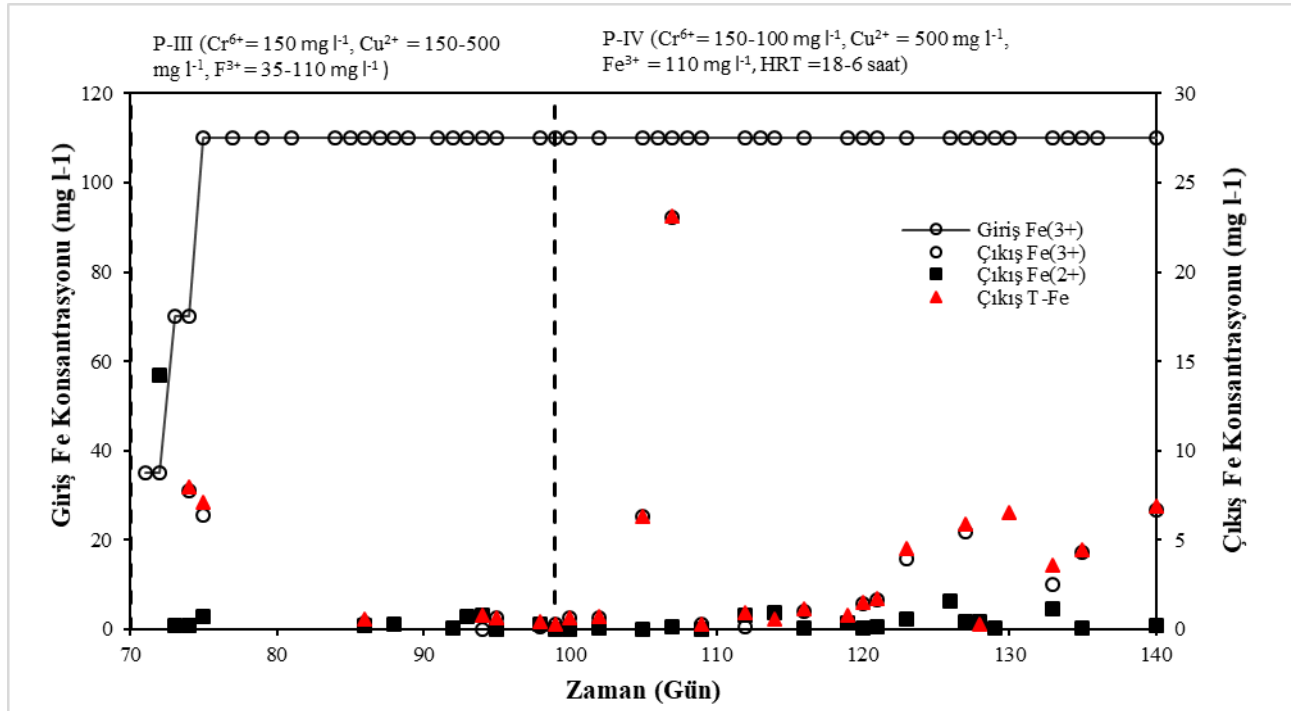
Şekil 6. Si-AKYB'de Cu konsantrasyon profilleri

pH'nin düşmesi ile birlikte ($\text{pH} < 6$) reaktör çıkışında T-Cu konsantrasyonlarının yükselmesi hatta giriş konsantrasyonlarının da üzerine çıkarak 720 mg/L'ye varması; (i) yüksek konsantrasyonda ağır metal ilavesinden kaynaklı inhibisyonun etkisiyle ve düşük pH nedeniyle üretilen HS-'in daha büyük miktarlarda gaz fazına kaybedilmesi nedeniyle reaktörde yeterli sülfür bulunamaması sonucu bakırın CuS olarak çöktürülememesini ve bir kısım Cu'nun reaktör içi pH 7-8 civarında olduğu daha önceki işletme dönemlerinde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ olarak çöküp daha sonra düşük pH'da yeniden çözünmüş forma geçmiş olmasını düşündürmüştür.

3.1.3. Fe^{+3} ilavesinin etkisi

Sİ-AKYB'ye 70. günden itibaren, Cr^{6+} ve Cu^{2+} 'ya ek olarak artan konsantrasyonda 110 mg/L'ye kadar Fe^{+3} ilave edilmesi ile HBS'nin 24 saat olduğu dönemde çıkışta toplam Fe ve Fe^{+3} konsantrasyonlarının hemen hemen eşit olduğu görülmüş ve çıkışta toplam Fe konsantrasyonu 0,6 mg/L'nin altında ($0,55 \pm 0,20$ mg/L) ölçülmüştür (Şekil 7). Bu dönemde T-Fe gideriminin pH'daki dalgalanmadan (3,5-7,5) etkilenmediği görülmüştür. HBS'nin kademeli olarak 24 saat'ten 6 saate düşürüldüğü 100 ve 140 gün arasında girişte 10 mg/L Fe^{+3} ilavesi yapılmış, HBS 12 saat döneminde 1 gün hariç (107. gün T-Fe 23 mg/L ölçülmüştür) çıkışta toplam Fe konsantrasyonunun ortalama 1,75 mg/L olduğu fakat HBS'nin 6 güne indirilmesi ile 6,88 mg/L'ye kadar yükselebildiği görülmüştür.

Si-AKYB'nin farklı konsantrasyonlarda ve farklı HBS'lerde Cr^{6+} ve Cu^{2+} ilavesi ile işletiminde 110 mg/L konsantrasyonunda Fe^{+3} ilavesinin metal giderimini kötü etkilediği ve üretilen sülfürün tüm metali gidermeye yetmediği gözlenmiştir.



Şekil 7. Si-AKYB'de Fe^{3+} , Fe^{2+} ve T-Fe konsantrasyon profilleri

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, aktif karbon yataklı bir biyoreaktörde sülfat indirgeme koşullarında Cr^{6+} ve Cu^{2+} 'nın giderim performansı, hidrolik bekleme süresi (HBS) ve Fe^{+3} ilavesinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, sülfat indirgeyen bakterilerin (SİB) sülfür üretimi nedeniyle ağır metal gideriminde oldukça etkin olabileceğini ve özellikle pH, HBS ve sülfür çöktürme mekanizmalarının metal giderimini etkilediğini göstermektedir.

4.1. Sülfat İndirgeme Performansı

Sülfat indirgeme performansı, sisteme beslenen metal konsantrasyonları ve HBS'ye bağlı olarak değişim göstermiştir. 100 mg/L'ye kadar Cr^{6+} ve 300 mg/L'ye kadar Cu^{2+} konsantrasyonlarında sülfat indirgeme oldukça yüksek verimle gerçekleşmiştir ve bu durum, yüksek hidrojen sülfür (HS-) üretimi ve düşen sülfat seviyeleri ile desteklenmiştir. Bu bulgu, benzer koşullar altında biyoreaktörlerde yüksek sülfat indirgeme verimi gösteren çalışmaları doğrulamaktadır (Şahinkaya ve ark., 2012; Kaksonen ve Puhakka, 2007). Ancak, Cu'nun 500 mg/L'ye

çıkarılması ve 110 mg/L'ye kadar Fe^{+3} ilavesi, SİB aktivitesini baskılayarak sülfat indirgeme performansının azalmasına neden olmuştur. Bu durum, metallerin SİB üzerinde toksik etkiler gösterdiği bir eşik değere ulaşılmasıyla ilişkilendirilebilir (Kaksonen ve Puhakka, 2007). Bu çalışmada Cr^{6+} için 100 mg/L, Cu^{2+} için ise 300 mg/L eşik konsantrasyon değerlerine kadar sülfat indirgeme performansının etkilenmediği gözlenmiştir.

4.2. pH'nin Etkisi ve Çökeltme Mekanizmaları

pH değeri, hem sülfür çöktürme hem de doğrudan metal çöktürme açısından belirleyici bir faktör olarak gözlemlenmiştir. Cu ve Cr^{6+} gibi metallerin sülfür varlığında pH'ya bağlı olarak farklı formlarda çöktüğü gözlemlenmiştir. CuS, pH 6.0'ın üzerinde çözünmez bir formda çökme eğilimi göstermekte, pH 6.0'ın altındaki koşullarda ise çözünürlüğü artmaktadır (Stumm ve Morgan, 1996). Ayrıca pH'nın azalması ile ($\text{pH} < 5$) sülfürün H_2S formunda gaz fazına kaybedilmesi (Lewis, 2010) nedeniyle metal giderimleri de olumsuz etkilenmektedir. Bu nedenle, Cu^{2+} gideriminde pH'nın 6'nın üzerine çıkarılması, CuS çökmesini ve bu metalin sudan uzaklaştırılmasını artırmaktadır. Bilgin ve Jaffe (2019) iki aşamalı bir sistemde (kum yataklı bir biyoreaktör ve kimyasal çöktürme reaktörü) pH 7,5'te 600 mg/L'ya kadar Cu^{2+} 'nın CuS formunda % 100 giderilebildiğini göstermiştir.

Cr^{6+} 'nın ise indirgenerek Cr^{+3} 'e dönüşmesi, çözünmez $\text{Cr}(\text{OH})_3$ formunda çökeltme olasılığını doğurmaktadır. Cr^{+3} 'ün hidroksit olarak çökmesi için optimum pH aralığı 5-6 civarında olup, literatürdeki Pourbaix ve dominant tür aralığı grafikleri incelendiğinde, pH 5-10 aralığında $\text{Cr}(\text{OH})_3$ formunda kararlı bir çökeltme gözlenmektedir (Barrera vd., 2012). Yüksek pH koşullarında $\text{Cr}(\text{OH})_3$ oluşumu artmakta ve metal giderim verimliliği yükselmektedir (Shahid vd., 2017; Jiang vd., 2023). Bu sonuçlar, Cr ve Cu sülfür çöktürmesinin pH'ya bağımlı olduğunu ve optimum giderim için pH'nın uygun aralıkta tutulması gerektiğini belirten Huisman ve ark. (2006) tarafından da desteklenmektedir.

4.3. Hidrolik Bekleme Süresi (HBS) ve Metal Yükleme

HBS'nin 24 saatten 6 saate düşürülmesi, metal giderim oranlarında belirgin bir azalmaya yol açmıştır. Daha uzun HBS'lerde Cr^{6+} ve Cu^{2+} 'nın daha yüksek oranda giderildiği, kısa bekleme süresinin ise bu metallerin atık su içerisinde kalmasına neden olduğu gözlenmiştir. Bu durum, biyolojik süreçlerin verimliliği için yeterli temas süresine ihtiyaç duyulması ile açıklanabilir (Marchioretto ve ark., 2005). Yüksek metal yüklemesi durumunda, SİB'nin Cr^{6+} ve Cu^{2+} varlığında optimum performans göstermesi için HBS'nin dikkatle ayarlanması gerektiği görülmektedir.

4.4. Fe^{+3} İlavesinin Etkisi

Fe^{+3} ilavesi, sülfat indirgeyen biyoreaktörlerde metal gideriminde çeşitli olumlu katkılar sağlayabilir. Ancak bu katkılar, Fe^{+3} konsantrasyonunun optimum seviyede tutulmasına bağlıdır. Fe^{+3} iyonları, çözeltide hidrolize olarak $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi çözünmez bileşikler oluşturur. Bu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeleği, Cr^{+3} ve Cu gibi diğer metal iyonları için adsorpsiyon yüzeyi sağlar ve bu iyonların ko-çöktürülmesine olanak tanır. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün yüzeyine adsorbe olan metaller, çözeltiden uzaklaştırılarak giderim verimliliğini artırır. Bu etki, pH'nın 5-6 civarında kontrol edilmesiyle optimize edilebilir (Gadd, 2010; Pagnanelli et al., 2009). Ayrıca Fe^{+3} , indirgendikten sonra sülfür iyonları ile birleşerek FeS formunda çöker ve sülfür çöktürme reaksiyonlarını teşvik eder ve aynı zamanda CuS gibi diğer çözünmez metal sülfürlerin oluşumunu teşvik eder. FeS ve CuS gibi bileşiklerin düşük çözünürlükleri nedeniyle, bu metal sülfürler kolayca çöker ve çözeltiden uzaklaştırılır. Bu mekanizma, özellikle yüksek metal konsantrasyonlarının olduğu sistemlerde oldukça etkilidir (Şahinkaya et al., 2013; Lens and Hulshoff Pol, 2000). Buna ek olarak Fe^{+3} ilavesi, sistemdeki pH'yi stabilize etme potansiyeline sahiptir. Fe^{+3} , hidroliz süreci sırasında $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formunda çöker ve çözeltide hafif bir asidik ortam oluşturur, bu da pH'nın ani dalgalanmalarını önleyebilir. pH'nın belirli bir aralıkta stabil kalması, metal sülfür çöktürme reaksiyonlarının verimliliğini artırır. Düşük pH koşullarında metal iyonlarının sülfürle çökmesi zorlaşırken, Fe^{+3} hidrolizi ile oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeleği, SİB'nin aktivitesini olumsuz etkilemeden pH stabilizasyonuna katkıda bulunabilir (Gibert et al., 2004). Fe^{+3} ilavesi ile çöktürülen FeS veya $\text{Fe}(\text{OH})_3$, toksik metallerin biyosisteme zarar vermeden ortamdan uzaklaştırılmasına katkı sağlayabilmektedir. Örneğin, Cr^{6+} 'nın indirgenmesiyle oluşan Cr^{+3} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yüzeyine adsorbe olarak çözeltiden uzaklaştırılabilir ve SİB'nin toksik etkilerden korunmasına katkı sağlar (Kaksonen and Puhakka, 2007; Kaksonen et al., 2003).

Ancak, Fe^{+3} 'ün bu katkıları sağlayabilmesi için belirli bir denge önemlidir. Fe^{+3} fazla miktarda eklendiğinde, SİB için rekabet eden bir sülfür tüketici haline gelebilir ve diğer metallerin sülfürle çöktürülmesi için gerekli sülfür miktarını azaltarak sistemin verimliliğini olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, Fe^{+3} konsantrasyonunun dikkatli ayarlanması, olumlu etkilerin maksimuma çıkarılması ve istenmeyen rekabetçi reaksiyonların en aza indirilmesi için kritiktir (Şahinkaya et al., 2013; Neculita et al., 2007).

Bu çalışmada Fe³⁺ ilavesi, başlangıçta sistem performansında fark yaratmamış görünmekle birlikte, yüksek Fe³⁺ konsantrasyonlarında Cr⁶⁺ ve Cu²⁺ giderim verimliliğinde azalma gözlenmiştir. Fe³⁺, sülfür iyonları için rekabete girerek diğer metallerin çöktürülmesi için gereken sülfürü azaltabilir. Şahinkaya ve ark. (2013) tarafından yapılan benzer çalışmalarda da yüksek Fe³⁺ konsantrasyonlarının SİB sistemlerinde operasyonel zorluklara yol açtığı gösterilmiştir. Ayrıca, Fe³⁺ varlığında pH değerlerinin düşme eğiliminde olması, metal çöktürme verimliliğini de olumsuz yönde etkilemiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma, aktif karbon yataklı sülfat indirgeme biyoreaktörünün Cr⁶⁺ ve Cu²⁺ gibi ağır metallerin gideriminde etkili olduğunu ortaya koymaktadır. pH ve HBS gibi parametrelerin optimizasyonunun, SİB aktivitesini sürdürülebilir kılmak ve metal giderim verimini artırmak için kritik öneme sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Fe³⁺ ilavesinin düşük konsantrasyonlarda fayda sağlarken, yüksek konsantrasyonlarda sistem verimliliğini olumsuz etkileyebileceği sonucuna varılmıştır. Bu bulgular, endüstriyel uygulamalar için potansiyel taşıyan bu sistemin etkinliğini artırmak amacıyla, operasyonel parametrelerin dikkatle yönetilmesi gerektiğini göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, 119Y312 no.lu “Ardışık Sabit Yataklı Anaerobik ve Aerobik Biyoreaktörlerde Metal İşleme Endüstrisi Atıksularının Arıtımı ve Mikrobiyal Popülasyonun Yenilikçi Moleküler Tekniklerle Belirlenmesi” başlıklı TÜBİTAK 1002 projesi ile desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] Arias, J. M., & Tebo, B. M. 2003. Cr(VI) Reduction by Sulfate-Reducing Bacteria: Cytochrome c₃ as an Electron Transfer Mediator for Cr(VI) Reduction in *Desulfovibrio vulgaris*. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(6), 3255–3262.
- [2] Albuquerque, V. F. de, Barros, A. L. de, Lopes, A. C., Santos, A. B. dos, & Nascimento, R. F. do. (2013). Removal of the metal ions Zn²⁺, Ni²⁺, and Cu²⁺ by biogenic sulfide in UASB reactor and speciation studies. *Desalination and Water Treatment*, 51(10–12), 2093–2101.
- [3] Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V., & Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 223–224, 1–12.
- [4] Bijmans, M. F., Vries, E. F. J. d., Yang, C., Buisman, C., Lens, P. N., & Dopson, M. (2010). Sulfate reduction at pH 4.0 for treatment of process and wastewaters. *Biotechnology Progress*, 26(4), 1029–1037.
- [5] Bilgin, A., Jaffé, P.R. Precipitation of Copper (II) in a Two-Stage Continuous Treatment System Using Sulfate Reducing Bacteria. *Waste Biomass Valor* **10**, 2907–2914 (2019).
- [6] Chang, J. S., & Kim, D. J. 2007. Effect of Temperature on the Bioreduction of Hexavalent Chromium by Anaerobic Microorganisms. *Environmental Technology*, 28(2), 171–177.
- [7] Chung, J., Nerenberg, R., & Rittmann, B. E. (2006). *Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor*. *Water Research*, 40(8), 1634–1642.
- [8] Cırık, K., & Özgür, N. 2013. Removal of Hexavalent Chromium by Sulfate-Reducing Bacteria in Different Bioreactor Configurations. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8), 5474–5480.
- [9] Cord-Ruwisch, R. (1985) A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate reducing bacteria, *Journal of Microbiological Methods*, 4, 33–36.
- [10] De Smul, A., Dries, J., Goethals, L., Grootaerd, H., Verstraete, W., 1997. High rates of microbial sulphate reduction in a mesophilic ethanol-fed expanded-granular-sludge blanket reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 48, 297–303. <https://doi.org/10.1007/s002530051053>.
- [11] Detmers, J., Bruchert, V., Habicht, K. S., & Kuever, J. (2001). Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(2), 888–894.
- [12] Gadd, G. M. 2010. Metals, Minerals and Microbes: Geomicrobiology and Bioremediation. *Microbiology*, 156(3), 609–643.
- [13] Gibert, O., de Pablo, J., Cortina, J. L., & Ayora, C. 2004. Chemical Characterization of Natural Organic Substrates for Biological Mitigation of Acid Mine Drainage. *Water Research*, 38(19), 4186–4196.
- [14] Huisman, J. L., Schouten, G., & Lettinga, G. 2006. The Role of Sulfide in the Anaerobic Treatment of Sulfate-Containing Wastewater. *Water Research*, 40(7), 1329–1337.
- [15] Jiang, X., Long, W., Peng, L., Xu, T., He, F., Tang, Y., & Zhang, W. (2022). Reductive immobilization of Cr(VI) in contaminated water by tannic acid. *Chemosphere*, 297, 134081.
- [16] Kaksonen, A. H., Franzmann, P. D., & Puhakka, J. A. 2003. Performance and Ethanol Oxidation Kinetics of a Sulfate-Reducing Fluidized-Bed Reactor Treating Acidic Metal- and Sulfate-Containing Wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, 83(7), 701–714.

- [17] Kaksonen, A. H., & Puhakka, J. A. 2007. Sulfate Reduction-Based Bioprocesses for the Treatment of Acid Mine Drainage and the Recovery of Metals. *Engineering in Life Sciences*, 7(6), 541–564.
- [18] Liamleam, W., Annachhatre, A.P., 2007. Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnol. Adv.* 25, 452–463. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.05.002>.
- [19] Lens, P. N. L., & Hulshoff Pol, L. W. 2000. Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution: Principles and Engineering. *IWA Publishing*.
- [20] Lewis, A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 104(2), 222–234.
- [21] Loreto, C. D., Monge, O., Martin, A. R., Ochoa-Herrera, V., Sierra-Alvarez, R., & Almendariz, F. J. (2021). Effect of carbon source and metal toxicity for potential acid mine drainage (AMD) treatment with an anaerobic sludge using sulfate-reduction. *Water Science and Technology*, 83(11), 2669–2677.
- [22] Marchioreto, M. M., Foresti, E., & Campos, J. R. 2005. Effect of pH and ORP on the Performance of UASB Reactors for Domestic Sewage Treatment. *Water Science and Technology*, 52(1–2), 387–394.
- [23] Muyzer, G., Stams, 2008. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nat Rev Microbiol* 6, 441–454.
- [24] Neculita, C. M., Zagury, G. J., & Bussi re, B. 2007. Passive Treatment of Acid Mine Drainage in Bioreactors Using Sulfate-Reducing Bacteria: Critical Review and Research Needs. *Journal of Environmental Quality*, 36(1), 1–16.
- [25] Owlad, M., Aroua, M. K., Daud, W. A. W., et al. 2009. Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water Air Soil Pollution*, 200(2009), 59–77.
- [26] Pagnanelli, F., Mainelli, S., De Angelis, S., & Toro, L. 2009. Copper and Cadmium Biosorption on *Rhizopus Oligosporus* sp. Biomass: Equilibrium and Kinetics. *Process Biochemistry*, 38(9), 1439–1447.
- [27] Qian, J., Fan, J., Xu, Y., & Zhang, J. 2016. Bioreduction of Chromium (VI) in Anaerobic Sludge under Different Environmental Conditions. *Bioresource Technology*, 200(2016), 605–611.
- [28] Ramakrishnaiah, C. R., & Prathima, B. 2011. Heavy Metal Removal by Chemical Precipitation and Electrocoagulation Techniques: A Comparative Study. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 3(7), 1866–1871.
- [29] Richard, F. C., & Bourg, A. C. M. 1991. Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review. *Water Research*, 25(7), 807–816.
- [30] Sedlak, D. L., & Chan, P. G. 1997. Reduction of Hexavalent Chromium by Ferrous Iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11), 2185–2192.
- [31] Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N. K., Dumat, C., & Rashid, M. I. (2017). Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere*, 178, 513–533.
- [32] Şahinkaya, E., Dursun, N., & Kilic, A. 2009. Bioreduction of Sulfate and Chromium in a Thermophilic Anaerobic Baffled Reactor. *Bioresource Technology*, 100(9), 2442–2449.
- [33] Şahinkaya, E., Dursun, N., & Kilic, A. 2013. Sulfate and Metal Removal in Anaerobic Baffled Reactor Under Varying $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ Ratios With and Without Acetate Supplementation. *Journal of Hazardous Materials*, 260(2013), 649–655.
- [34] Şahinkaya, E., Kilic, A., & Dursun, N. 2012a. Performance of Anaerobic Baffled Reactor in Treating Sulfate and Chromium-Containing Wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 104(2012), 14–19.
- [35] Şahinkaya, E., Yurtsever, A., & Çakmakçı, M. 2011. Effect of Varying COD/SO_4 Ratios on Sulfate Reduction in an Anaerobic Baffled Reactor. *Desalination*, 278(1–3), 77–83.
- [36] Şahinkaya, E., Yurtsever, A., & Özdemir, S. 2007. Treatment of Acidic Wastewaters Using Sulfate Reducing Bacteria: The Effect of COD/SO_4 Ratio. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 303–309.
- [37] Şahinkaya, E., Yurtsever, A., & Özdemir, S. 2012b. Sulfate Reduction and Chromium Removal in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. *Bioresource Technology*, 118(2012), 235–240.
- [38] Y.C. Song, B.C. Piak, H.S. Shin, S.J. La, Influence of electron donor and toxic materials on the activity of sulfate reducing bacteria for the treatment of electroplating wastewater, *Water Sci. Technol*, 1998, [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00527-7](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00527-7).
- [39] Stumm, W., & Morgan, J. J. 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd Edition. Wiley-Interscience, New York.
- [40] Teksoy Başaran, S., Kutlar, F. S., & Şahinkaya, E. 2021. High concentration hexavalent chromium removal performance of a sulfidogenic activated carbon-bed bioreactor at moderate temperature. *Journal of Water Process Engineering*, 42, 102162.
- [41] Venitti, S., & Levy, L. S. 1974. Mutagenicity of Chromates in Bacteria and its Relevance to Chromate Carcinogenesis. *Nature*, 250(5466), 493–495.
- [42] Young, C. A., Dahlgren, E. J., & Robins, R. G. (2003). *The solubility of copper sulfides under reducing conditions. Hydrometallurgy*, 68(1–3), 23–31.