



**İSTANBUL MEDENİYET
ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE VE ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**METAL İŞLEME SANAYİ ATIKSULARININ
SÜLFİDOJENİK BİYOREAKTÖRLERDE ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma Seda KUTLAR

Şubat-2021



**İSTANBUL MEDENİYET
ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE VE ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**METAL İŞLEME SANAYİ ATIKSULARININ
SÜLFİDOJENİK BİYOREAKTÖRLERDE ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma Seda KUTLAR

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Senem TEKSOY BAŞARAN

İkinci Danışman

Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

Şubat-2021

ONAY

İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yüksek Lisans öğrencisi olan Fatma Seda KUTLAR'ın hazırladığı ve jüri önünde savunduğu “Metal İşleme Sanayi Atıksularının Sülfidojenik Biyoreaktörlerde Arıtımı” başlıklı tez başarılı kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Ü. Senem TEKSOY BAŞARAN
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

İMZA

.....

Üyeler:

Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA
(İkinci Tez Danışmanı)
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Özgür AKTAŞ
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

.....

Dr. Öğr. Ü. Adem YURTSEVER
Hasan Kalyoncu Üniversitesi

.....

Tez Savunma Tarihi: 05.02.2021

ETİK İLKELERE UYGUNLUK BEYANI

İstanbul Medeniyet Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü bünyesinde hazırladığım bu Yüksek Lisans tezinin bizzat tarafımdan ve kendi sözcüklerimle yazılmış orijinal bir çalışma olduğunu ve bu tezde;

- 1- Çeşitli yazarların çalışmalarından faydalandığımda bu çalışmaların ilgili bölümlerini doğru ve net biçimde göstererek yazarlara açık biçimde atıfta bulunduğumu;
- 2- Yazdığım metinlerin tamamı ya da sadece bir kısmı, daha önce herhangi bir yerde yayımlanmışsa bunu da açıkça ifade ederek gösterdiğimi;
- 3- Alıntılanan başkalarına ait tüm verileri (tablo, grafik, şekil vb. de dahil olmak üzere) atıflarla belirttiğimi;
- 4- Başka yazarların kendi kelimeleriyle alıntıladığım metinlerini kaynak göstererek atıfta bulunduğum gibi, yine başka yazarlara ait olup fakat kendi sözcüklerimle ifade ettiğim hususları da istisnasız olarak kaynak göstererek belirttiğimi,

beyan ve bu etik ilkeleri ihlal etmiş olmam halinde bütün sonuçlarına katlanacağımı kabul ederim.

Şubat, 2021

Fatma Seda KUTLAR

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca her türlü bilgi ve tecrübelerini paylaşan, TÜBİTAK projesinde yer alma imkânı sunan ve her zaman en büyük destekçilerimden olan çok kıymetli Tez Danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Senem TEKSOY BAŞARAN'a şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca, her zaman destek olan bilgi ve deneyimlerini paylaşan ve yol gösteren, ikinci tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Proje kapsamında emeği geçen Sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Adem YURTSEVER'e, çalışmalarımda en büyük motivasyonu sağlayan hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Işık ÇOBAN'a ve her zaman güler yüzüyle destek veren ve çalışmalarına katkılarıyla yardımcı olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Beste TURANLI'ya şükran ve teşekkürlerimi sunarım

Laboratuvar çalışmalarım boyunca aynı ortamı paylaştığım yardımlarını esirgemeyen, olumlu düşünmemi sağlayan, kendi çalışmalarının ve tecrübeleri doğrultusunda yol gösteren arkadaşlarım Gülfem AŞIK, Tülay YILMAZ, ve Emir Kasım DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte yanımda olan maddi manevi desteklerinden dolayı annem Tülay KUTLAR'a akademik çalışmalarına her zaman destek veren babam Aziz KUTLAR'a ve her zaman yanımda olan arkadaşlarım Özden DEMİR, Ayça TAMER ve Esma YILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamında **TÜBİTAK 119Y312** numaralı projesinin finansal desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Şubat, 2021

Fatma Seda Kutlar

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ONAY	
ETİK İLKELERE UYGUNLUK BEYANI.....	i
TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	i
KISALTMALAR	iii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
Kutlar, Fatma Seda.....	vii
Kutlar, Fatma Seda.....	1
BÖLÜM 1: GİRİŞ	3
BÖLÜM 2: LİTERATÜR ÖZETİ.....	6
2.1. Metal İşleme Endüstrisi Prosesleri ve Atıksuları	6
2.2. Endüstriyel atıksularda Cr ⁺⁶ ve Cu kirliliği.....	8
2.3. Endüstriyel atıksularda Cr ⁺⁶ ve Cu giderim yaklaşımları.....	10
BÖLÜM 3 GEREÇ VE YÖNTEM.....	15
3.1. Reaktörlerin Kurulması ve İşletilmesi	15
3.2. Sülfat İndirgeyen Bakterilerin(SİB) Zenginleştirilmesi	16
3.3. sAKKB İşletme Koşulları	17
3.4. sAKKB Performansının Belirlenmesi	18
3.5. Kesikli Deneyler	19
3.6. Analitik Yöntemler	20
BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	23
4.1. Reaktörün kurulumu ve İşletimi	23
4.2. Etanol oksidasyonu ile SİB zenginleştirme	23
4.3. Anaerobik Reaktörde Sentetik Atıksu ile Arıtım Performansının Değerlendirilmesi	26
4.3.1. Cr ⁺⁶ ilaveli (100 mg/L) sentetik atıksu ile arıtım.....	27
4.3.2. Cr ⁺⁶ (100 mg/L) ve Cu (520 mg/L) ilaveli sentetik atıksu ile arıtım	34
4.3.3. Cr ⁺⁶ (150 mg/L), Cu (570 mg/L) ve Fe (115 mg/L) ilaveli sentetik atıksu ile arıtım	39
4.4. Kesikli Deneyler	50

BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	53
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ.....	62

KISALTMALAR

sAKKB	: Sabit Aktif Karbon Yataklı Kolon Biyoreaktör
SİB	: Sülfat İndirgeyen Bakteriler
HBS	: Hidrolik bekletme süresi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
Ç-KOİ	: Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı
ORP	: Oksidasyon redüksiyon potansiyeli
VFA	: Volatile Fatty Acids (Uçucu Yağ Asitleri)
T-Cr	: Toplam Krom
Cr ⁺⁶	: +6 değerlikli Krom
T-Cu	: Toplam Bakır
T-Fe	: Toplam Demir

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Metal işleme endüstrisi gerçek atıksu kompozisyonu.....	8
Tablo 3.1. SİB Zenginleştirme Aşamasında Kullanılan Sentetik Atıksu Kompozisyonu	17
Tablo 3.2. Sülfidojenik reaktöre beslenen atıksu kompozisyonları	18
Tablo 3.3. Performans değerlendirme, rutin parametre takibi ve analiz yöntemlerin tarifi	20
Tablo 4.1. Etanol oksidasyonu ile SİB zenginleştirme döneminde takip edilen parametrelere ait ortalama değerler.....	24
Tablo 4.2. Cr ⁺⁶ (100 mg/L) ilaveli işletme dönemine ait ortalama değerler	27
Tablo 4.3. Cr ⁺⁶ ve Cu ilaveli işletme dönemine ait ortalama değerler	34
Tablo 4.4. Yeniden SİB zenginleştirme (recovery) dönemine ait ortalama değerler	40
Tablo 4.5. Cr ⁺⁶ , Cu ve Fe Metal ilaveli işletme dönemine ait ortalama değerler.....	41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kilişecilik proses akış diyagramı.....	7
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan labovatuvar ölçekli ardışık anaerobik sabit yataklı biyoreaktör ve aerobik reaktör şematik gösterimi.....	15
Şekil 3.2. Termoreaktörde Mikrosindiririr	22
Şekil 3.3. TCr ⁺⁶ analizinde DFC ile KOİ analizi ilavesi	22
Şekil 4.1. Etanol SİB Zenginleştirme Aşamasında Reaktör	24
Şekil 4.2. SİB Zenginleştirme döneminde sAKKB’de sülfat ve HS ⁻ konsantrasyon profili.....	25
Şekil 4.3. SİB Zenginleştirme döneminde sAKKB’de KOİ Konsantrasyon Profili.....	25
Şekil 4.4. SİB Zenginleştirme döneminde sAKKB’de Alkalinite ve pH profili	26
Şekil 4.5. Cr ⁺⁶ ilaveli Sentetik Atıksu ile Beslenen Reaktör	30
Şekil 4.6. 100 mg/L Cr ⁺⁶ İlaveli sAKKB’de KOİ Profili	30
Şekil 4.7. 100 mg/L Cr ⁺⁶ İlaveli sAKKB’de sülfat ve HS ⁻ Konsantrasyon profili	31
Şekil 4.8. 100 mg/L Cr ⁺⁶ İlaveli sAKKB’de Alkalinite ve pH Profili.....	32
Şekil 4.9. 100 mg/L Cr ⁺⁶ İlaveli sAKKB’de Cr ⁺⁶ Konsantrasyon Profili	33
Şekil 4.10. 100 mg/L Cr ⁺⁶ ve 520 mg/L Cu İlaveli sAKKB’de KOİ Konsantrasyon Profili	35
Şekil 4.11. 100 mg/L Cr ⁺⁶ ve 520 mg/L Cu İlaveli sAKKB’de sülfat ve HS ⁻ Konsantrasyon Profili	35
Şekil 4.12. 100 mg/L Cr ⁺⁶ ve 520 mg/L Cu İlaveli sAKKB’de Alkalinite ve pH profili	37
Şekil 4.13. 100 mg/L Cr ⁺⁶ ve 520 mg/L Cu İlaveli sAKKB’de Cr ⁺⁶ Konsantrasyon profili.....	38
Şekil 4.14. 100 mg/L Cr ⁺⁶ ve 520 mg/L Cu İlaveli sAKKB’de T-Cu Konsantrasyon Profili	38
Şekil 4.15. Reaktörde Oluşan Tıkanıklık.....	39
Şekil 4.16. 150 mg/L Cr ⁺⁶ , 570mg/L Cu ve 115 mg/L Fe ⁺³ İlaveli sAKKB	40
Şekil 4.17. 150 mg/L Cr ⁺⁶ , 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe ⁺³ ilaveli sAKKB’de KOİ Konsantrasyon Profili	42

Şekil 4.18. 150 mg/L Cr ⁺⁶ , 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe ⁺³ ilaveli sAKKB’de sülfat ve sülfür Konsantrasyon Profili	42
Şekil 4.19. 150 mg/L Cr ⁺⁶ , 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe ⁺³ ilaveli sAKKB’de Alkalinite ve pH Profili.....	43
Şekil 4.20. H ₂ S Formlarının pH’ya bağlı molar fraksiyonları	45
Şekil 4.21. 150 mg/L Cr ⁺⁶ , 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe ⁺³ ilaveli sAKKB’de Fe ⁺² , Fe ⁺³ ve T-Fe profili	45
Şekil 4.22. 150 mg/L Cr ⁺⁶ , 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe ⁺³ ilaveli sAKKB’de pH’ya bağlı Cr ⁺⁶ , T-Cr profili	46
Şekil 4.23. T-Cr vs Ph (Rai ve diğ, 198 verilerine göre hesaplanmıştır).....	47
Şekil 4.24. 150 mg/L Cr ⁺⁶ , 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe ⁺³ ilaveli sAKKB’de Cr ⁺⁶ , T-Cr profili ve T-Cr giderimi.....	48
Şekil 4.25. 150 mg/L Cr ⁺⁶ , 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe ⁺³ ilaveli sAKKB’de pH’ya bağlı T-Cu profili	49
Şekil 4.26. pH’ya bağlı metal hidroksit çözünürlükleri (Lewis, 2010)	49
Şekil 4.27. pH’ya bağlı metal sülfür çözünürlükleri (Lewis, 2010)	50
Şekil 4.28. Kesikli deneylerde zamana bağlı Cr ⁺⁶ konsantrasyon profilleri.....	51
Şekil 4.29. Kesikli biyoreaktörlerin 24 saat sonraki görünüşleri	51

ÖZET

METAL İŞLEME SANAYİ ATIKSULARININ SÜLFİDOJENİK BİYOREAKTÖRLERDE ARITIMI

Kutlar, Fatma Seda

Yüksek Lisans Tezi, Çevre ve Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre
ve Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Senem Teksoy Başaran

Şubat, 2021. 76 Sayfa.

Bu çalışmada, bakır ve krom kaplamalı tekstil baskı silindiri üreten orta ölçekli bir endüstriyel tesisten kaynaklanan atıksulardan sülfidojenik biyoproses ile metal giderimi araştırılmıştır. Bu kapsamda söz konusu tesisin atıksularını temsil etmek üzere, yüksek miktarda sülfat, Cr^{+6} , toplam Cu ve Fe^{+3} içeren düşük pH'daki (pH 3,5 – 4,0) sentetik atıksular ile laboratuvar ölçekli bir yukarı akışlı sülfidojenik sabit aktif karbon yataklı kolon biyoreaktör (sAKKB) işletilmiştir. Çalışma boyunca sAKKB, hidrolik bekletme süresi (HBS) 24 saat olacak şekilde oda sıcaklığında (21 °C) işletilmiştir.

Çalışmalar dahilinde sAKKB, organik madde olarak etanol ilavesi ile toplam 225 gün işletilerek organik madde oksidasyonu, sülfat indirgeme, Cr^{+6} indirgeme, toplam Cr (T-Cr) ve toplam Cu (T-Cu) giderim ve nötralizasyon performansı incelenmiştir. Başlangıç aşamasında sülfat (2.000 mg/L) ve etanol (2.000 mgKOİ/L) içeren metalsiz sentetik atıksular (pH 6,7) beslenmek suretiyle ile sülfat indirgeyen bakteri (SİB) kültürü zenginleştirilmiştir. Bu aşamada reaktörde sırasıyla ortalama %93 organik madde oksidasyon verimi ile %99 sülfat indirgeme performansı elde edilmiştir. Reaktör çıkışında ortalama 695 mg/L sülfür konsantrasyonu elde edilmiş ve ortalama alkalinite üretiminin 2.130 mgCaCO₃/L olması ile pH'nın 8,2 seviyesine yükseldiği gözlenmiştir.

Başarılı SİB zenginleştirme dönemi sonrasında, sentetik besin çözeltisine gittikçe artan konsantrasyonlarda Cr^{+6} ve Cu ilaveli edilmiştir. Giriş atıksuyunda bulunan 100

mg/L Cr^{+6} ve 520 mg/L T-Cu'nun %100 giderilerek, çıkışta metal konsantrasyonlarının 0,1 mg/L'den düşük ölçüldüğü ve pH'nın 7,2 değerine kadar nötralize edilebildiği görülmüştür. Bununla birlikte, metal konsantrasyonlarının 150 mg/L Cr^{+6} ve 570 mg/L T-Cu seviyelerine artırılması ve girişte pH'nın 3,5'e düşürülmesi ile Cr^{+6} indirgenme performansı etkilenmeksizin, T-Cr ve T-Cu giderim verimlerinde, sülfat indirgeme ve nötralizasyon performansındaki düşüşlere paralel düşüşler gözlenmiştir.

Sonuç olarak; bu çalışmada etanol ilaveli sAKKB'nin oldukça yüksek konsantrasyonlarda Cr^{+6} (150 mg/L'ye kadar) ve T-Cu (300 mg/L'ye kadar) içeren asidik metal işleme atıksularından metal gideriminde etkin bir yöntem olabileceği ve orta ölçekli işletmelerde kimyasal metal giderim yöntemlerine daha çevre dostu ve metal geri kazanımına imkan veren bir alternatif olarak uygulanabileceğini gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sülfat indirgeyen bakteriler (SİB), sabit aktif karbon yataklı biyoreaktör, +6 değerlikli Krom, Bakır, metal giderimi, metal işleme endüstrisi atıksuyu

ABSTRACT

TREATMENT OF METAL PROCESSING INDUSTRY WASTEWATERS IN SULFIDOGENIC BIOREACTORS

Kutlar, Fatma Seda

Master Thesis, Department of Environmental and Energy Systems Engineering,
Environmental and Energy Systems Engineering Program

Advisor: Dr. Öğr. Üyesi Senem Teksoy Başaran

Şubat, 2021. 76 pages.

This study investigated metal removal via the sulfidogenic bioprocess from wastewaters generated from a medium-size industrial plant that produces copper and chromium plated printing cylinders. In this respect, a laboratory scale upflow sulfidogenic fixed activated carbon bed column reactor (sACCB) was operated with synthetic wastewaters to represent the plant's actual wastewater, that contained high concentrations of sulfate, Cr^{+6} , total Cu and Fe^{+3} at very low pH (pH 3,5 – 4,0). sACCB was operated employing a hydraulic retention time of 24 h at room temperature (21 °C) throughout the study.

Over the course of the studies sACCB was operated for a total of 225 days with the addition of ethanol as the organic substrate and performances for organics oxidation, sulfate reduction, Cr^{+6} reduction and total Cr (T-Cr) and total Cu (T-Cu) removal and neutralization were determined. During the initial phase, a synthetic feed (pH 6.7) containing sulfate (2.000 mg/L) and ethanol (2.000 mgCOD/L) without addition of the heavy metals were fed to the bioreactor to enrich sulfate reducing bacteria (SRB) culture. In this period, average organic substrate oxidation performance of 93% and sulfate reduction performance 99% were achieved. Average sulfide concentration 695 mg/L and average alkalinity generation of 2.130 mgCaCO₃/L were observed in the reactor effluent with pH being increased up to 8.2.

After a successful SRB enrichment period, increasing amounts of Cr^{+6} and Cu were added to the synthetic feed (pH 4). The initially present 100 mg/L Cr^{+6} and 520 mg/L T-Cu concentrations were removed almost 100%, with observed effluent metal concentrations lower than 0,1 mg/L and pH being neutralized up to 7.2. Upon increasing the initial metal concentrations to 150 mg/L Cr^{+6} and 570 mg/L T-Cu and decreasing the pH to 3.5, however, resulted in drops in removal efficiencies of T-Cr and T-Cu and sulfate reduction and neutralization performances while Cr^{+6} reduction performance was unaffected.

In conclusion, this study has shown that ethanol supplemented sulfidogenic bioprocess in a sACCB could be an effective method for metal removal from acidic metal processing wastewaters carrying high levels of Cr^{+6} (up to 150 mg/L) and T-Cu (up to 300 mg/L) and that it can be applied as a more environmental friendly alternative to chemical metal removal methods that allows metal recovery in medium sized enterprises .

Key Words: Sulfate reducing bacteria (SRB), fixed activated carbon bed bioreactor, hexavalent chromium, copper, metal removal, metal processing industry wastewater

BÖLÜM 1: GİRİŞ

Gittikçe artan endüstriyel faaliyetlere bağlı olarak yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren atıksuların gerek arıtma, gerekse arıtma sonrası oluşan çamur vb. atıkların elleçlenmesi aşamalarında yeterli seviyede kontrol uygulanamaması sonucu söz konusu ağır metallerin yüzeysel sular, yeraltı suları ve toprak gibi alıcı ortamlara taşınması sonucu oluşan kirlilik, canlı sağlığı ve doğal yaşam için en önemli tehditlerden birini oluşturmaktadır.

Ağır metal içeren atık sular, çevreye olumsuz etkilerinin azaltılması için uygun koşullarda arıtılmalıdır. Ağır metal gideriminde uygulanan kimyasal yöntemler, arıtım ve kirliliğin kontrolünde başarılı olabilirken, kimyasal kullanımı ve yüksek miktarda kimyasal çamur oluşumu nedeniyle çevresel ve ekonomik olarak sürdürülebilirlik açısından dezavantajlı olabilmektedir. Bu nedenle endüstriyel atıksuların arıtımında biyolojik proseslerin kullanımı günümüzde gittikçe artan bir öneme sahip olmaktadır.

Endüstriyel kirliliğin kontrolünde bir başka önemli boyut, küçük ve orta ölçekli işletmelerin taşıdığı çevresel risklerin yönetimidir. Bu ölçeklerdeki metal işleme sanayi atıksularının arıtımında önerilebilecek sistemlerin de ilave kimyasal kullanımı minimal, az çamur üreten ve metal geri kazanımına da olanak sağlayan basit ve sürdürülebilir sistemler olması beklenmektedir.

Metal işleme prosesleri ağır metal içeren atıksuların yönetimi açısından en yüksek riske sahip endüstriyel faaliyetler arasındadır. Metal kaplama ve asit ile muamele edilen metal yüzey işlemlerini içeren metal baskı silindiri/kalıpları üretimi, diğer adıyla klişecilik, bir metal işleme sanayi alt faaliyetidir. Günümüzde halen yaygın olarak asidik metal banyolarında kesikli olarak yapılan bakır ve krom kaplama ve asit indirme işlemleri sonucu yüksek Cr^{+6} ve T-Cu içeren aşırı asidik (pH 1-2) kullanılmış banyo suları metal geri kazanımı da yapılmaksızın atıksu depolarında biriktirilerek belli bir hacime ulaştıkça kesikli reaktörlerde kimyasal olarak arıtmaya çalışılmaktadır. Kimyasal arıtım uygulamalarının çoğu zaman optimize edilmemiş, yoğun kimyasal ilaveli ve oldukça fazla miktarda kimyasal çamur oluşturan uygulamalar olduğu gözlenmektedir. Bu şekilde deşarj standartları sağlanabilmesine

rağmen, aşırı kimyasal kullanımı ve özellikle çamurun bertarafı sırasında alınan tedbirlerin çevresel kontrol sağlamada yetersiz kalması gibi sonuçları nedeniyle kimyasal arıtmanın sürdürülebilir bir yöntem olmadığı görülmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında sürdürülebilir ve çevre dostu bir biyolojik proses önerebilmek üzere klišecilik faaliyetlerinden kaynaklanan metal işleme endüstrisi atıksuları örneklenmiştir.

Ağır metal yüklü asidik sulardan sülfidojenik prosesler ile metal giderimine yönelik çalışmalar literatürde henüz sayılı olsa da son yıllarda daha fazla dikkat çekmekte ve farklı atıksu kompozisyonu ve reaktör tiplerinde etkinliği araştırılmaktadır. Sülfidojenik biyoproseste çeşitli organik bileşiklerin oksidasyonu için sülfatı elektron alıcısı olarak kullanan sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) kullanılmaktadır. Sülfat indirgeme reaksiyonu sonucunda oluşan sülfür, metalleri indirgeyebilmekte ($\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$, $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$) ve çözünürlüğü oldukça düşük kararlı metal sülfür bileşikleri oluşturabilmektedir (CuS , FeS). Sülfidojenik biyoprosesin bir diğer avantajı reaksiyon sırasında alkalinite üretilmesi ile pH nötralizasyonunun mümkün olabilmesidir.

Bu tez çalışmasındaki temel araştırma sorusu, yüksek konsantrasyonda toksik ağır metal (Cr^{+6} ve Cu) yüklü düşük pH'daki endüstriyel atıksuların beslendiği biyoreaktörlerde deşarj standartlarını sağlayacak ölçüde metal giderimi sağlayacak bir sülfat indirgeme performansının elde edilip edilemeyeceğidir. Bu nedenle çalışmada askıda bir kültür yerine yüksek konsantrasyonda ağır metal yüküne daha dayanıklı olabilecek sabit biyofilm kültür kullanılmıştır. Sabit yatak malzemesi olarak geniş biyofilm yüzeyi sağlayan, kolay bulunan, nispeten ucuz bir malzeme olması nedeniyle aktif karbon seçilmiştir.

Bu tez çalışmasında, öncelikle laboratuvar ölçekli bir yukarı akışlı sabit aktif karbon yatalı kolon biyoreaktörde (sAKKB) organik madde ve sülfat varlığında SİB zenginleştirilerek, etanol oksidasyonu ile sülfat indirgeme ve nötralizasyon performansı gözlenmiştir. Daha sonra bu biyoreaktörde, bakır ve krom kaplamalı kliš (baskı kalıbı) üreten orta ölçekli bir endüstriyel tesisten kaynaklanan Cr^{+6} , T-Cu ve Fe^{+3} yüklü, asidik nitelikte sentetik atıksulardan, sülfidojenik biyoproses ile metal giderimi ve pH nötralizasyonu araştırılmıştır.

Bu kapsamda yüksek miktarda sülfat (2.000 veya 5.000 mg/L), Cr⁺⁶ (150 mg/L'ye kadar), toplam Cu (570 mg/L'ye kadar) ve Fe⁺³ (115 mg/L'ye kadar) içeren düşük pH'da (pH 3,5 – 4,0) ve organik madde olarak etanol ilaveli (2.000 veya 5.000 mg KOİ/L) sentetik atıksular hazırlanarak laboratuvar ölçekli sAKKB hidrolik bekletme süresi (HBS) 24 saat olacak şekilde toplam 225 gün boyunca oda sıcaklığında (21 °C) işletilmiştir.

BÖLÜM 2: LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Metal İşleme Endüstrisi Prosesleri ve Atıksuları

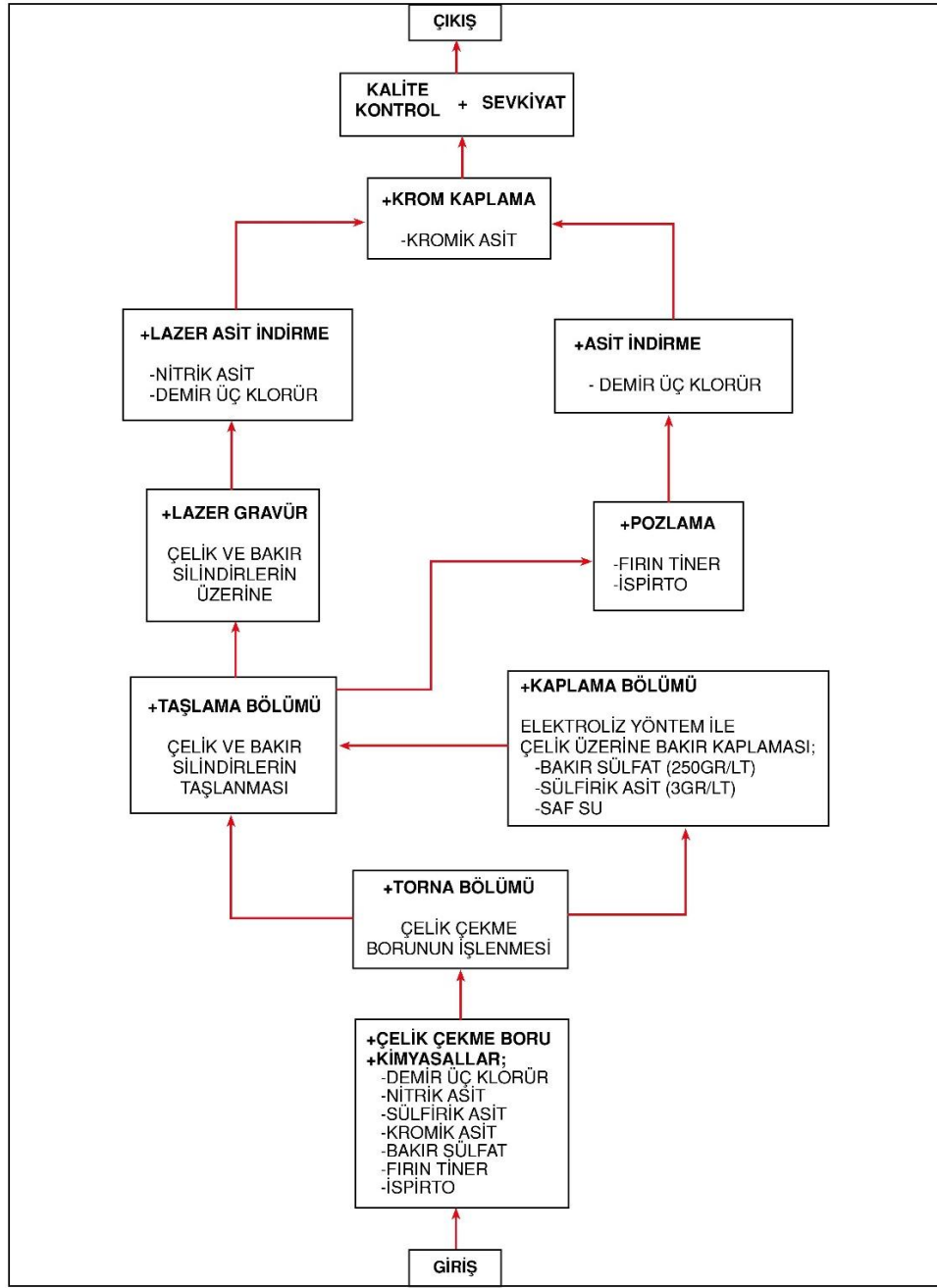
Metal işleme prosesleri üretimde son aşama olup estetik ve çevresel etkilerden koruma amaçlı gerçekleştirilen işlemlerdir. Ayrıca yüzeydeki pürüzlülüğü giderme amaçlı temizleme, pas giderme, çapak giderme gibi işlemleri de içerir. Metal işleme süreçlerinde hedeflenen metal kullanımına göre dayanıklılığın artırılması, parlaklık veya desen verme gibi estetik iyileştirmeler, elektriksel iletkenliğin iyileştirilmesi, elektriksel direncin artırılması, kimyasal direncin artırılması, lekelenme ve kararmaya karşı daha yüksek direnç kazandırılması gibi birçok amaç için çeşitli işlemler gerçekleştirilmektedir.

Bu işlemler sırasında oldukça yoğun asit, organik çözücüler ve metal çözeltileri kullanılmaktadır. Bu nedenle metal işleme proseslerinden, çeşitli organik çözücülerini içeren asidik pH'ya sahip ve Cd, Cr, Cu, Ni, As, Pb, ve Zn gibi tehlikeli ağır metalleri taşıyan atıksuları oluşmaktadır (Kabdaslı vd., 2009).

Bu çalışmada İstanbul'da metal işleme faaliyeti orta ölçekli bir endüstriyel kuruluşun uyguladığı prosesler ve oluşan atıksuları dikkate alınmıştır. Söz konusu tesiste çeşitli nitelikte malzeme (kumaş, plastik, metal, vb.) için bakır ve krom kaplamalı kalıp ve baskı silindirleri (klişe) üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu faaliyet "klişecilik" olarak bilinmektedir.

İlgili tesisin proses akış şeması aşağıda gösterilmiştir. Kimyasal dozlama miktarları kuruluşa özel formüllerin paylaşılabilmesi nedeniyle gösterilmemiştir. Uygulanan işlemler sırasıyla 1. Çelik çekme borunun işlenmesi, 2. Bakır kaplama, 3. Taşlama 4. Lazer Gravür veya Pozlama 5. Asit indirme ve nihai olarak 6. Krom kaplama şeklindedir.

Klişecilik işlemleri sırasında oldukça yoğun şekilde sülfirik asit, kromik asit, FeCl_3 , CuSO_4 , nitrik asit, tiner ve ispirto kullanılmaktadır. Tesiste oluşan ham atıksuyun kompozisyonu Tablo 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Klişecilik Proses Akış Diagramı

Tablo 2.1. Metal işleme endüstrisi gerçek atıksu kompozisyonu

Parametre	Ham atıksu	
TKOİ	3.000 – 3.500	mg/L
ÇKOİ	2.000- 2.500	mg/L
pH	1,2 – 2,5	
Sülfat	3.000 – 4.000	mg/L
T-Cr	108	mg/L
Cr ⁺⁶	103	mg/L
T-Fe	500- 1.500	mg/L
Fe ⁺³	500-1.500	mg/L
Fe ⁺²	10	mg/L
T-Cu	870 – 1.000	mg/L

2.2. Endüstriyel atıksularda Cr⁺⁶ ve Cu kirliliği

Çoğu organik kirleticinin aksine metaller biyolojik olarak parçalanamazlar ve canlı dokuda birikebilirler, dolayısıyla besin zinciri boyunca yoğunlaşabilirler. Düşük konsantrasyonlarda bazı ağır metaller bitkiler ve hayvanlar için gerekli mikro besinler olmasına rağmen daha yüksek miktarlarda çoğu canlı organizma sağlığını zararlı bir şekilde etkileyebilir (Shrivastava R. vd 2003, Pandiyan, J. vd., 2020).

Krom endüstriyel alanda oldukça yaygın kullanılan bir metaldir. Özellikle paslanmaz çelik, otomotiv sektörü, tekstil endüstrisi, madencilik, deri, metal endüstrilerinde kullanılır. Çeliğin sertleşmesinde, korozyon önleyici kaplama olarak ön olana çıkması sebebiyle metal ve çelik sanayisinde oldukça yaygın bir elementtir.

Krom cevheri kromit FeOCr₂O₃ olarak bilinen krom cevherinden elde edilir. Krom, doğada en çok Cr⁺⁶ veya Cr⁺³ oksidasyon seviyelerinde bulunur. Doğal ortamda, nötral ve bazik koşullarda (pH > 6), Cr⁺³ çözünürlüğü çok daha düşük olan Cr(OH)₃ formundadır; Cr⁺⁶ ise asidik veya daha alkali ortama göre sırası ile dikromat (Cr₂O₇²⁻) veya kromat (CrO₄²⁻) formda bulunur (Apte vd., 2005). Toplam Krom konsantrasyonu, Cr⁺⁶ ve Cr⁺³ formlarının toplamı kabul edilir.

Cr⁺⁶'nın çevrede taşınımı daha kolaydır ve canlılar üzerinde kanserojen ve mutajen etkiye sahiptir (Richard ve Bourg, 1991). Cr⁺³ ise, Cr⁺⁶'ya oranla 100 kat daha az

toksik ve 1000 kat daha az mutajenik etkiye sahiptir. Kromun insanlar üzerinde toksik, zehirli, mutajenik ve kanserojen etkileri olduğundan dolayı krom içeren atık suların uygun bir şekilde arıtılması gerekmektedir. Kromun deriden, yemek yoluyla ve solunum yoluyla teması mümkündür. Böylece deri yoluyla alerjilere neden olur, akciğer yoluyla kan dolaşımını etkileyerek böbrek ve ciğerlerde de tahribata sebep olmaktadır.

Bakır doğada serbest halde veya bileşik halinde bulunabilir. Metal endüstrisinde metal kaplama banyolarında, otomotiv, petrol rafineleri gibi endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılır (Periasamy ve Namasivayam, 1995). Endüstriyel atıksulardaki bakır, metal kaplama banyoları ve durulama sularından çevreye salınabilir. Bu proseslerde bakır oksitlerini gidermek için kuvvetli asit banyoları kullanılmaktadır (Çalışkan, 2002).

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucunda ortama salınan Cu^{+2} 'nin besin zincirlerine aşırı girişi birçok canlı sistemlerinde kanserojen ve mutajenik etkiler nedeni ile ciddi sağlık sorunlarına sebep olabilir (Bilal. M vd., 2013). Uzun süre yüksek miktarda bakıra maruz kalma, karaciğer hasarına ve insan vücudunda akut zehirlenmeye neden olabilir. Ayrıca akuatik canlılar için yüksek oranda toksiktir. Alkali sularda hidroksit formunda, organik madde içeren atıksularda sülfür bileşikleri halinde çökelir (Filiz, 2007). Düşük pH'da bakır çözünürlüğünün artması sonucu bakır konsantrasyonu da artar.

Yüksek miktarda ağır metal içeren tekstil, deri, elektro kaplama ve metal kaplama endüstrisinden kaynaklanan ağır metaller ya yüzey suyuna deşarj edilen arıtılmış atıksu ya da düzenli depolama alanlarına uygulanan çamur vesilesi ile çevreye salınır (Kim I.S ve Chang, B.H., 2007). İçme suyu için toplam krom limit değeri 50 $\mu\text{g/L}$ (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 17.02.2005, RG No: 25730) iken; endüstriyel atıksular için kanala deşarj limiti ise İstanbul'da 5 mg/L 'dir (İSKİ, Atıksuların Kanala Deşarj Yönetmeliği, 2013).

Metal kaplama sanayi atıksularında toplam Cr, Cr^{+6} ve T-Cu konsantrasyonları sırasıyla 45 - 490 mg/L , 41 - 325 mg/L ve 2 -156 mg/L aralığında raporlanmıştır

(Guha ve Bhargava, 2005, Akbal ve Camcı, 2011, Basaran ve diğ. 2015, Lee ve vd., 2017, Qin ve diğ 2018).

2.3. Endüstriyel atıksularda Cr^{+6} ve Cu giderim yaklaşımları

Fu ve Wang (2011) tarafından hazırlanan oldukça kapsamlı bir literatür taramasında metal gideriminde uygulanan teknolojiler, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, pıhtılaştırma-yumaklaştırma, iyon-değiştirme, adsorpsiyon, flotasyon ve elektrokimyasal metodlar olarak özetlenmiştir. Bunlardan düşük maliyetli adsorban veya biyosorbanlar düşük konsantrasyonlarda etkin ve ekonomik yöntemler olabilirken, membran filtrasyon teknolojisi ise yüksek verimlilikte metal giderimi için tercih edilmektedir.

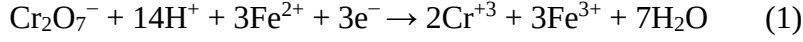
Metal işleme endüstrisinde ayrıca yüksek miktarda sülfürik asit tüketimi nedeniyle çıkış sularında yüksek konsantrasyonlarda sülfat bulunmaktadır. Ayrıca metal yüzeylerin (organik ve mineral yağların) temizliğinde organik solventlerin kullanılması nedeniyle bu tür endüstriyel atıksularda organik madde yükü de mevcuttur. Krom ve bakır içerikli asidik atıksuların ve metal işleme endüstrisi atıksularının arıtımında, uygulama kolaylığı gerekçesi ile ağırlıklı olarak kimyasal arıtma yöntemleri tercih edilmektedir.

En basit ve ucuz yöntem atıksuda pH'yı yükselterek çözünmüş metalleri çözünmeyen (hidroksit formu) forma dönüştürmektir. Fakat pH ayarlaması ile çöktürme selektif bir işlem değildir. Önce ferrik demir çökecektir, dolayısıyla alkali ekleme (kireç) ile çöktürme çok fazla miktarda çamur oluşturur. Örneğin 100 mg/L Cu^{+2} 1000 mg/L'ye kadar çamur oluşturabilir. Çökeleğin çözünmezliği metal kompleksi oluşturan kimyasallar ile veya kendi aniyonik halde olabilmesiyle, katı -sıvı ayrışması ise mekanik olarak veya polielektrolit veya alum gibi kimyasal eklenerek iyileştirilebilir (Eccles, 1999).

Genellikle Fe^{+2} ve sodyummetabisülfid (SMBS) ile krom indirgeme, yüksek pH'da metallerin çöktürülmesi gibi yöntemler kullanılmaktadır (Sedlak ve Chan, 1997; Ramakrishnaiah ve Prathima, 2011).

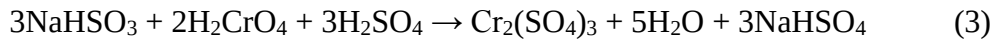
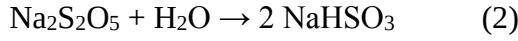
Fe⁺² ile Cr⁺⁶ indirgeme

Fe⁺² iyonu kullanımı yaygın olarak tercih edilir. Katı halde ve çözünmüş haldeki Cr⁺⁶ ile etkileşerek onu Cr⁺³'e indirger (Ighere vd., 2015). Daha sonra pH yükseltilerek Cr(OH)₃ olarak çöktürülür.

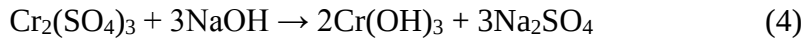


SMBS ile Cr⁺⁶ indirgeme

Sodyum metabisülfite suya eklendiğinde sodyumbisülfite oluşur. Asit ve Cr⁺⁶ varlığında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir.



Cr⁺⁶, Cr⁺³ değerliğe indirgendiğinde, kostik ile reaksiyona sokularak Cr(OH)₃ olarak çöktürülür.



Sodyum metabisülfit düşük pH aralığında ve ORP yaklaşık +280 mV civarında etkin Cr giderimi sağlayabilir (Duncan vd., 2007).

Kimyasal arıtma yöntemlerinin belirgin dezavantajları olarak yüksek kimyasal ihtiyacı ve yüksek miktarda çamur oluşumu öne çıkmaktadır (Marchioretto vd., 2005). Özellikle orta ölçekli işletmelerde kimyasal arıtmada doz optimizasyonu çoğu zaman yapılamamakta, aşırı dozlama yapılmakta ve oluşan ağır metal içerikli tehlikeli atık kategorisindeki çamur, susuzlaştırılmak üzere çuvallarda bekletilmekte (özellikle küçük tesislerde), bu elleçleme süreçlerinde dökülme, saçılma, sızma gibi doğrudan iş sağlığı ve güvenliğine yönelik tehlike ve çevresel zararlar tecrübe edilmektedir.

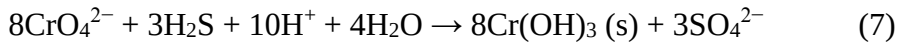
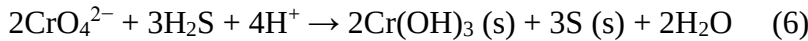
2.4. Ağır metal gideriminde sülfidojenik biyoproseslerin kullanımı

Ağır metal yüklü atıksuların arıtımında kimyasal yöntemler hala yaygın olarak kullanılmakla 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.

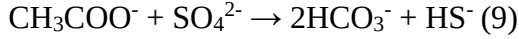
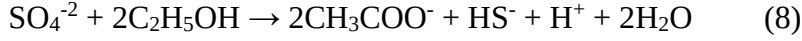
Metal işleme endüstrilerinde oluşan atıksu, yüksek sülfat içeriğine sahipken, anaerobik koşullarda, elektron vericisi olarak organik madde varlığında sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) tarafından sülfat sülfüre indirgenmektedir. Organik madde varlığında anaerobik sülfat indirgemesine ilişkin reaksiyon aşağıda gösterilmiştir (Reaksiyon 5). Bu reaksiyon sırasında alkalinite üretilmektedir. Üretilen bu alkalinite ile düşük pH'ya sahip atıksuyun kimyasal ilavesiz (veya daha az kimyasalla) nötralizasyonunu sağlanabilir. Bu oldukça önemli bir avantaj olup, kimyasal tüketimini de düşürebilecek önemli bir yaklaşımdır.



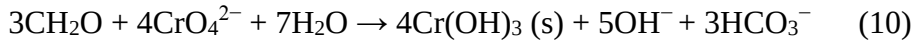
Biyolojik Cr^{+6} giderimine yönelik literatürde iki mekanizma öne sürülmüştür. Bunlardan ilki, organik madde varlığında anaerobik ortamda, SİB tarafından sülfatın biyolojik olarak indirgenmesi ile oluşan sülfürün Cr^{+6} 'yı Cr^{+3} 'e indirgenmesi yoluyla (Reaksiyon 6 ve Reaksiyon 7) gerçekleşmektedir.



Anaerobik ortamda biyolojik olarak üretilen sülfürün reaksiyon 2'ye göre Cr^{+6} 'yı Cr^{+3} 'e indirgediği farklı biyoreaktörlerde yürütülen çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir (Şahinkaya vd., 2012a; Şahinkaya vd., 2012b, Cırık vd., 2013; Qian vd., 2016). Bu çalışmalarda sentetik atıksuda kullanılan karbon kaynağının etanol olması halinde, etanol'ün bazı SİB'lerce asetata oksitlenmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir (Reaksiyon 8). Bu aşamada alkalinite üretilmeyecek olup, alkalinite üretilmesi için asetatin da ortamda birikmeden yükseltgenmesi gerekmektedir (Reaksiyon 9).



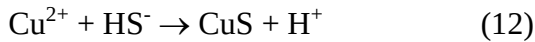
Diğer bir mekanizma ise Cr^{+6} 'yı elektron alıcısı olarak kullanan SİB grubuna ait *Desulfovibriobenzeri* bakterilerce ve kromat-indirgeyen bakterilerce (sitokromları vasıtası ile) Cr^{+6} 'nın doğrudan Cr^{+3} 'e indirgenmesidir (Reaksiyon 10) (Arias ve Tebo, 2003). CrO_4^{2-} 'nin SO_4^{2-} 'ye benzer yapısı nedeniyle, ikisinin benzer biyoaktiviteye sahip olabileceği öne sürülmüştür.



Sülfat indirgeme prosesi, yüksek konsantrasyonlarda ağır metal (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, As) içeren düşük pH'lı asidik maden sızıntı sularının arıtımı için de önemli bir arıtma teknolojisi olarak öne sürülmektedir. Organik madde ve SİB varlığında oluşan sülfür ağır metaller ile tepkimeye girerek çözünürlüğü çok düşük bileşikler halinde uzaklaştırılabilmektedir (Reaksiyon 11) (Kaksonen vd., 2003). Literatürde farklı reaktör konfigürasyonlarında, gerçek ve sentetik asidik maden sızıntı suları ile yürütülen çalışmalarda oldukça yüksek ağır metal giderim verimleri elde edilmiştir (Kaksonen ve Puhakka, 2007; Şahinkaya vd., 2011; Şahinkaya vd., 2013; Altun vd., 2014). Bu yaklaşım ile farklı bir aşamada metal geri-kazanımı da mümkün olabilir (Şahinkaya vd., 2009).



Sülfidojenik bir reaktörde, HS^- ile Cr^{+6} indirgenmesi için Reaksiyon VI'ye göre 0,95 mg HS^- /mg Cr^{+6} kadar ve CuS çöktürmesi için de aşağıda gösterilen Reaksiyon 12'ye göre 0,52 mg HS^- /mg Cu^{+2} kadar HS^- ihtiyacı olacağının kabul edilmesi ile mevcut metallerin giderimi için gerekli teorik HS^- konsantrasyonu hesaplanabilir.



Özetle, sülfat indirgeyen proseslerle sülfat giderilirken üretilen alkalinite ile suyun pH değeri arttırılmakta, sülfür ile de metaller giderilebilmektedir. Böylelikle oldukça etkin bir arıtımın sağlanması mümkündür. Ayrıca, sülfür ile metallerin çöktürülmesi

neticesinde oluşan çamurun hacmi, metal-hidroksit çamuruna kıyasla çok daha düşük hacme sahiptir. İlâveten, metal-sülfür çamuru daha kolay susuzlaştırılabilir ve çok daha stabil bir çamurdur (Huisman vd., 2006).

Bu nedenlerle, yüksek konsantrasyonlarda sülfat, Cr^{+6} , Cu, Fe gibi ağır metaller ve organik madde içeren metal işleme endüstrisi atıksuları sülfidojenik arıtım için oldukça elverişlidir.

Cr^{+6} 'nın 25 mg/L üzeri konsantrasyonlarda SİB üzerinde toksik etkisi gösterilmekle birlikte (Marsh vd., 2000), UASB biyoreaktörde 50 mg/L'a kadar (Qian vd., 2016), sabit yataklı biyoreaktörde (Şahinkaya vd., 2012) ise 150 mg/L'ye kadar Cr^{+6} konsantrasyonlarında bile sülfidojenik aktivitenin devam ettiği gösterilmiştir. Ayrıca Cr^{+6} 'ya bağlı inhibisyonun saf kültürlerde karışık kültürlerle oranla daha etkin olabildiği raporlanmıştır (Lowe vd., 2003). Sabit ve akışkan yataklı biyoreaktör konfigürasyonunun diğer biyoreaktörlere kıyasla toksik etkileri tolere etmede çok daha iyi bir performans gösterebildikleri literatürde gösterilmiştir (Şahinkaya vd., 2012, Özkaya vd., 2019).

Önerilen yukarı akışlı ve sabit yataklı sülfidojenik biyoreaktörde, biyofilm halinde reaktör içinde çoğalan karışık bakteri popülasyonunun Cr^{+6} inhibisyonuna daha dirençli olacağı ve farklı giderim mekanizmalarını bir arada yürütebilecek bir mikroorganizma konsorsiyumunu ayakta tutabileceği düşünülmüştür.

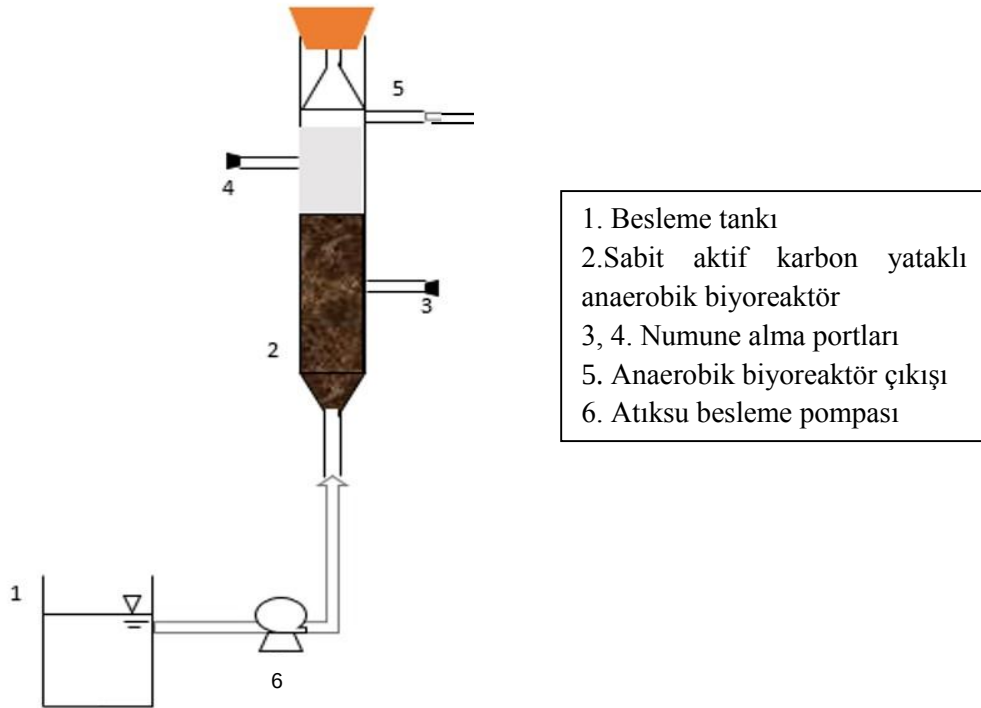
Krom içeren atık suların arıtımı için monokültür (saf kültür) kullanılan çalışmalar olmakla birlikte (Ahmad vd., 2010; Kathiravan vd., 2010), karışık mikrobiyal kültürlerin Cr^{+6} tolerasyonunun daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Lowe vd., 2003; Qian vd., 2016).

Demir ve sülfat indirgeyen bakterilerin, anaerobik metabolik son ürünleri olan Fe^{+2} ve H_2S 'nin hem tek başlarına hem de bir arada Cr^{+6} 'yı indirgeyebileceği bilinmektedir (Somasundaram vd., 2009).

BÖLÜM 3 GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Reaktörlerin Kurulması ve İşletilmesi

Tez kapsamında yürütülen deneysel çalışmalarda 1 adet sülfat indirgeyen (sülfidojenik) sabit aktif karbon yataklı anaerobik kolon biyoreaktör (sAKKB) kurularak işletilmiştir (Şekil 3.1). Toplam hacmi 750 mL olan cam kolon biyoreaktörde (2), granül aktif karbon yatak hacmi yaklaşık 500 mL olacak şekilde anaerobik sabit yataklı biyofilm reaktör kullanılmıştır. Reaktörde sülfat indirgeyen bakterilerin biyofilm oluşturmada kullanılan olan aktif karbon granüllerinin boyutu yaklaşık 1 mm'dir. Aktif karbon, üzerinde bulunan safsızlıkların ve metallerin giderilmesi için önce saf suda, sonrasında ise pH değeri 2 olan HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Üçüncü aşamada ise; çıkış suyunun pH değeri saf suyun pH değerine gelene kadar saf su ile durulama yapılmıştır. Atıksu (1) reaktöre bir pompa (6) ile beslenmiş, arıtılmış su (5) cazibe ile sistemi terk etmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Labovatuvar Ölçekli Yukarı Akışlı Sülfidojenik Sabit Aktif Karbon Yataklı Kolon Biyoreaktör

Tüm dnyesel çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleşmiş olup, ortalama sıcaklık değeri 21 ± 3 °C dir.

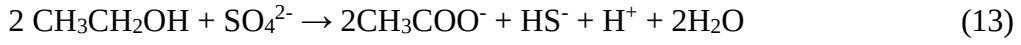
Giriş atıksu debisi 500 ml/gün olmak üzere (HBS: 24 saat) peristatik pompa yardımı ile reaktör beslenmiştir. Reaktör çıkışından düzenli olarak sülfür, sülfat, pH, alkalinite, KOİ ve metal ile beslenen dönemlerde metal lmleri (T-Cr, Cr^{+6} , T-Cu, T-Fe, Fe^{+3} , Fe^{+2}) yapılmıştır.

3.2. Sülfat İndirgeyen Bakterilerin(SİB) Zenginleştirilmesi

Sülfat indirgeyen (sülfidojenik) sabit aktif karbon yataklı anaerobik kolon biyoreaktör (sAKKB) kurulumu sonrası, organik madde kaynağı olarak olarak etanol içeren, sülfat ilaveli sentetik atıksu beslenerek HBS 1 gün olacak şekilde işletilmiştir. 1 mg sülfatın indirgenmesi için gerekli organik madde miktarı 0,67 mg KOİ'dir (Teorik KOİ/sülfat oranı=0,67) (Sahinkaya vd., 2014). Fakat bu oranın hesaplanmasında bakteriyel büyüme için gerekli organik madde hesaba katılmamaktadır. Bakteri büyümesi nedeniyle bir miktar organik maddenin de gerekli olması nedeniyle optimum KOİ/sülfat oranının 0,75-0,85 aralığında olduğu gözlenmiştir (Sahinkaya vd., 2014, 2011). Anaerobik kolon biyoreaktörde KOİ/sülfat oranı 1 olacak şekilde, SO_4^{-2} konsantrasyonu 2,000 mg/L ve KOİ konsantrasyonu 2,000 mg/L olan sentetik atıksu hazırlanarak reaktöre beslenmiştir. Böylece, tüm sülfatın indirgenmesi için yeterli miktarda organik madde kaynağının sentetik atıksuda bulunduğundan emin olunmuştur.

Sülfidojenik etanol oksidasyonu aşağıda gösterilmiştir (Reaksiyon 13 ve Reaksiyon 14). Etanol oksidasyonunda asetat birikmesi alkalinite üretimini durduracağından organik madde yklemei önemlidir. Yüksek KOİ giderim verimleri ve üretilen alkalinite konsantrasyonları, asetatın da oksitlenerek giderildiğinin göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Rutin analizlerle reaktör giriş ve çıkışında KOİ, sülfür ve sülfat konsantrasyonları ve bunların yanı sıra pH ve alkalinite takip edilerek SİB'lerin zenginleştirilip, zenginleştirilemediği anlaşılabilir. KOİ/sülfat oranının çok yüksek olması durumunda (mesela > 3), etanolün sülfat indirgeme amacıyla kullanımı daha

tercih edilebilir olduğundan ortamda asetat birikmesi veya metanojenlerin de gelişmesi nedeniyle alkalinite üretimi azalacaktır.



Bu nedenle SİB zenginleştirme aşamasında, reaktör giriş ve çıkışında KOİ, sülfür ve sülfat konsantrasyonları, çıkışta ise alkalinite ve pH haftada en az 3 kez olmak üzere takip edilmiştir. Ölçülen HS^- konsantrasyonunun teorik konsantrasyonun %90'ının üstünde olması ve sistemin kararlı hale gelmesi ile SİB zenginleştirilmesi başarılı kabul edilmiştir.

Tablo 3.1. SİB zenginleştirme aşamasında kullanılan sentetik atıksu kompozisyonu

Bileşen	Konsantrasyon
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.563 mg/L
Na_2SO_4	1.479 mg/L
Etanol	2.000 mg/L KOİ
Yeast extract	50 mg/L
KH_2PO_4	56 mg/L
NH_4Cl	110 mg/L
pH	6,24 - 7

3.3. sAKKB İşletme Koşulları

Çalışmada, önce SİB zenginleştirme aşamasında metalsiz sentetik atıksu kullanılmıştır. Sonraki deneysel çalışmalarda bakır ve krom kaplama baskı silindiri üreten bir tesiste üretilen endüstriyel atıksuyu simule eden ağır metal ilaveli sentetik atıksu kullanılmıştır. Söz konusu atıksu kompozisyonları ve tez çalışması süresinde uygulanan işletme koşulları aşağıdaki Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Sülfidojenik reaktöre beslenen atıksu kompozisyonları

Günler	Gün sayısı	Sülfat (mg/L)	KOİ (mg/L)	pH	Cr ⁺⁶ (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe ⁺³ (mg/L)
1-35 (başlangıç)	35	2.000	2.000	7			
36-64 (SİB zenginleştirme)	29	2.000	2.000	6,7			
65-126	61	2.000	2.000	4,0	100		
127-132	6	2.000	2.000	4,0	100	150	
133-140	8	2.000	2.000	4,0	100	300	
141-172	31	2.000	2.000	4,0	100	515	
173-196 (recovery)	23	2.000	2.000	7,0			
197-207	10	2.000	2.000	3,5			
208-225	23	5.000	5.000	3,5			

3.4. sAKKB Performansının Belirlenmesi

Anaerobik kolon biyoreaktörde SİB'lerin zenginleştirilmesinden sonra, ağır metal ilaveli sentetik atıksuyun reaktöre beslenmesine başlanmıştır. Baskı silindirlerine sırası ile pozlama, bakır kaplama, bakır asit aşındırma ve krom kaplama işlemleri yapılması sonucu oluşan atıksuların simüle edildiği sentetik atıksu her bir aşamada farklı bir ağır metal eklenerek ve metal konsantrasyonları kademeli olarak artırılarak hazırlanmıştır.

Organik madde olarak 2.000 mg KOİ/L etanol içerikli sentetik atıksuya öncelikle sadece Cr⁺⁶ ilave edilerek reaktöre beslenmiş, daha sonra da sırası ile Cu⁺² ve Fe⁺³ ilave edilerek nihai kompozisyonda reaktöre beslenmiştir. Gerçek atıksuyun pH değeri 1,2 – 2,5 arasında olması nedeniyle Fe⁺³ konsantrasyonları oldukça yüksek ölçülmekle birlikte, biyolojik sisteme bu pH'da bir atıksu beslenmeyeceği için, gerçek atıksuyun pH'sı 4'e getirilerek Fe ölçümleri tekrar edilmiştir. Hazırlanan metalli sentetik besin çözeltisindeki Fe⁺³ konsantrasyonu da pH 4'deki gözlenen seviyede tutulmuştur.

İstenen ağır metal konsantrasyonlarını elde etmek üzere kullanılan metalli bileşikler $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $FeCl_3$ 'tür. Girişte istenen sülfat ve KOİ konsantrasyonu metal ilavesi de dikkate alınarak ayarlanmıştır.

Kararlı hale (steady-state) gelindiğinden emin olmak için her işletme koşulunda en az 30 gün süre reaktör performansı izlenmiştir. Metal içeren sentetik atıksu ile beslenen reaktörde reaktör giriş ve çıkışında KOİ, sülfat ve sülfür, pH ve alkalinite konsantrasyonlarına ilave olarak rutin olarak metal ölçümleri (Cr^{+6} , toplam Cr, toplam Cu, Fe^{+2} , Fe^{+3} , toplam Fe) gerçekleştirilmiştir.

3.5. Kesikli Deneyler

Sürekli işletilen sülfidojenik biyoreaktörde gözlenen Cr^{+6} indirgenme ve giderim mekanizmasını incelemek amacıyla abiyotik kesikli deneyler tasarlanmıştır. Buna göre 150 mL cam şişelere, 100 mL kadar metalsiz sentetik besin çözeltisi (Tablo 3.1) içinde nihai konsantrasyon 130 mg Cr^{+6} /L olacak şekilde potasyum dikromat eklenerek ve pH 4'e getirilerek hazırlanan çözeltiden eklenmiştir. Bir adet kontrol olmak üzere kalan 5 şişeye, stokiyometrik olarak Cr^{+6} 'nın indirgenmesi için ihtiyaç duyulacak HS^- miktarının (0,95 mg HS^- /mg Cr^{+6}) sırasıyla 0,4; 0,8; 1 ve 1,5 katı kadar HS^- (sırasıyla 8,7 ml, 17,4 ml, 34,8 mL) ilave edilmiştir.

İhtiyaç duyulan HS^- miktarının kesikli reaktöre verilmesi, metalsiz sentetik besin çözeltisi (organik madde: laktat) ile beslenen reaktör çıkışından alınıp hızlıca 0,45 mikron şırınga ucu filtreden geçirilerek belirli miktarının vakit kaybetmeksizin kesikli reaktöre eklenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Gerekli miktar reaktör çıkışında ölçülen HS^- konsantrasyonuna bağlı olarak hesaplanmıştır. Kesikli reaktörlere HS^- ilavesi sırasında sülfür kaybının minimize edilmesi için plastik septa içinden kapakları açılmadan iğne ile yapılmıştır. Kesikli reaktörler 30 °C'de 175 rpm'de toplam 24 saat tutulacak şekilde çalkalamalı inkübatöre yerleştirilmiştir. 1 saat, 18 saat ve 24 saat sonra reaktörlerden alınan numunelerde pH, sülfür, sülfat ve Cr^{+6} konsantrasyonları ölçülmüştür.

3.6. Analitik Yöntemler

Sistemde arıtma performansının değerlendirilmesine yönelik takip edilen parametrelerin tayini için kullanılan yöntemler ve değerlendirmeler Tablo 3.3'te gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Performans değerlendirme, rutin parametre takibi ve analiz yöntemlerinin tarifi

Performans değerlendirme	İzlenecek Parametreler	Ekipman/Analiz Yöntemi	Ölçüm yeri ve sıklığı	Hesaplamalar
Organik madde giderim verimi (E_1)	Çözülmüş KOİ (Ç-KOİ)	KOİ- Mikrosindirim/ Titrasyon (APHA, 2005)	Reaktör girişi- çıkışı, haftada 3 kez	$E_{KOI} (\%) = (KOİ_{giriş} - KOİ_{çıkış}) / KOİ_{giriş} \times 100$
Sülfat indirgeme verimi (E_{Sred})	Sülfat, Toplam Sülfür (T-S) (H_2S , HS^- , S^{2-})	Sülfat- $BaCl_2$ bulanıklaştırma (APHA, 2005) Toplam sülfür- Spektrofotometre (Cord-Ruwisch, 1985)	Anaerobik reaktör girişinde ve çıkışında sülfat - çıkışı, haftada 3 kez	$E_{Sred} (\%) = (SO_{4giriş} - SO_{4çıkış}) / T - SO_{4çıkış} \times 100$
Biyoreaktörde elektronların sülfat indirgemedede kullanım oranı	KOİ, Sülfat	<i>Yukarıda açıklanmıştır.</i>	Anaerobik reaktör girişi- çıkışı, haftada 3 kez	% Elektron akışı = $100 * [0.67(SO_{4giriş} - SO_{4çıkış})] / (KOİ_{giriş} - KOİ_{çıkış})$
Alkalinite üretimi veya alkalinite tüketimi	Alkalinite, pH	Titrasyon (APHA, 2005) pH metre	Reaktör girişi ve çıkışı, haftada 3 kez	Alk, pH
Bakır giderim verimi E_{Cu}	Cu	Cu – ICP*	Reaktör girişi ve çıkışı, Haftada 3 kez	$E_{Cu} (\%) = (Cu_{giriş} - Cu_{çıkış}) / Cu_{giriş} \times 100$
Fe giderim verimi E_{Fe}	Fe^{+2} Toplam Fe	Toplam Fe – ICP Fe^{+2} , fenantrolin ile renklendirme yöntemi Spektrofotometre (APHA, 2005)	Reaktör girişi ve çıkışı, Haftada 3 kez	$E_{Fe} (\%) = (Fe_{giriş} - Fe_{çıkış}) / Fe_{giriş} \times 100$
Krom indirgeme verimi E_{Cr-red}	Cr^{+6} , Toplam Cr	Cr^{+6} - Difenil karbazid Spektrofotometre (APHA, 2005),	Reaktör girişi ve çıkışı, Haftada 3 kez	$E_{Cr-red} (\%) = (Cr^{+6}_{giriş} - Cr^{+6}_{çıkış}) / Cr^{+6}_{giriş} \times 100$
Krom giderim verimi E_{Cr}	Toplam Cr	Toplam-Cr- ICP (Şahinkaya vd., 2018)	Reaktör girişi ve çıkışı, Haftada 3 kez	$E_{Cr} (\%) = (T-Cr_{giriş} - TCr_{çıkış}) / T-Cr_{giriş} \times 100$

Yapılan analizlerde, çözülmüş sülfat, sülfür, Cr^{+6} ve KOİ analizlerinden önce numuneler 0,45 µm PVDF filtreden geçirilmiştir. KOİ analizlerinden önce ise

numunelere H_2SO_4 ilave edilerek pH 2'nin altında olacak şekilde yaklaşık 5 dakika N_2 geçirilerek H_2S uzaklaştırılmıştır. Toplam metal konsantrasyonu analizleri öncesinde metal çökeleklerini çözünmüş forma getirmek üzere H_2SO_4 ilavesi ile pH 1'e getirilerek 0,45 μm membran filtreden geçirilmiştir.

Yukarıdaki analizlere ilave olarak, reaktörde pH takibi için portatif pH metre (HACH HQ40d) kullanılmıştır. Numune ölçümleri için her ölçümden önce numuneler 0,45 μm lik filtrelerden geçirilmiştir.

Sülfür(HS^-) ve sülfat analizleri spektrofotometrede yapılmıştır. Sülfür ölçümü bakır sülfatlı ölçüm metoduyla yapılmıştır (Cord-Ruwisch, 1985). Sülfat analizinde standart ölçüm metodu olan baryum kloraytla($BaCl_2$) bulanıklaştırma metodu kullanılmıştır (APHA, 2005).

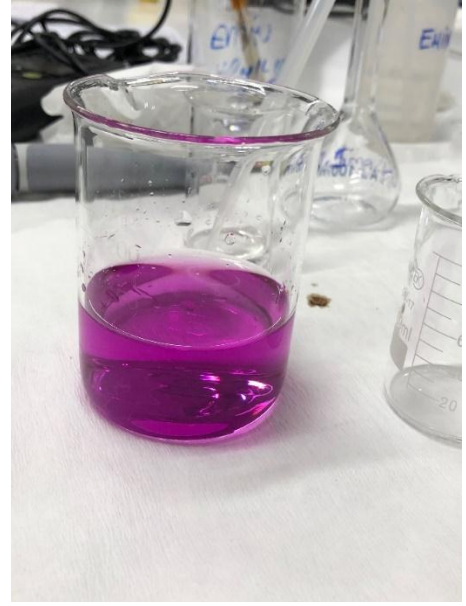
Alkalinite ölçümlerinde toplamda 20 mL numune 0,1N HCl ile titre edilip pH 5 – pH 4,5 - pH 4 sarfiyatları baz alınarak yapılan standart alkalinite ve VFA ölçüm metodu kullanılmıştır. Bu analizle toplam alkalinite ve VFA ölçümleri düzenli olarak sağlanmıştır. Bunun yanında çalışma boyunca hergün pH metre ile pH ölçülmüştür.

Cr^{+6} ölçümünde METHOD 7196A kullanılmıştır. pH ayarlaması 4-5 damla fosforik asitle 2 civarına düşürülerek difenil karbazitli ölçüm metodu kullanılmıştır (EPA, 1992). T-Cr ve T-Cu ölçümleri hizmet alımı şeklinde Atomik Absorbsiyon ile tayin edilerek belirlenmiştir.

Fe ölçümleri için Fe^{2+} , Fe^{3+} ve toplam Fe fenantrolinle reklendirme metodu kullanılmıştır. Fe^{3+} ölçümü için 10mL numune bir kaşık askorbik asitle çözelti renksiz olana kadar karıştırılıp Fe^{2+} ölçümü gibi fenantrolin ve amonyum asetat ekli ölçüm kullanılmıştır. Ölçüm metodları hem giriş hem de çıkış numuneleri için kullanılmıştır. KOİ ölçümleri (Ç-KOİ) termoreaktörde 2 saat ısıtıldıktan sonra 2 damla ferroin indikatörü ekli olarak rengi kırmızıya dönene kadar titrasyonda sarfiyatları hesaplanarak yapılmıştır. Analizlerde kullanılan chazlara ait görseller aşağıda sunulmuştur (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3).



Şekil 3.2. Termoreaktörde Mikrosindirir
KOİ analizi ilavesi



Şekil 3.3. Cr⁺⁶ analizinde DFC ile
ile renk değişimi

BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Reaktörün kurulumu ve İşletimi

İlk olarak sabit aktif karbon yataklı anaerobik kolon biyoreaktör kurularak işletmeye alınmıştır. Toplam hacmi 750 mL olan cam kolon biyoreaktörde, granül aktif karbon yatak hacmi yaklaşık 500 mL olacak şekilde anaerobik sabit yataklı biyofilm reaktör kullanılmıştır. Reaktörde sülfat indirgeyen bakterilerin biyofilm oluşturmada kullanılan aktif karbon granüllerinin çapı yaklaşık 1 mm'dir. Biyoreaktör işletimine ilişkin esaslar 3.1'de detaylı açıklanmıştır. Çalışmada ilk aşamada sülfidojenik etanol oksidasyonu ile SİB zenginleştirme gerçekleştirilmiş devamında metal ilavesi ile yürütülen deneysel sonuçlar alt başlıklarda özetlenmiştir.

4.2. Etanol oksidasyonu ile SİB zenginleştirme

Aktif karbon ilavesi ile sabit yatak hacmi 500 mL olan anaerobik kolon biyoreaktör kurulmuş, aşısı olarak bir önceki çalışmada kullanılan yine etanol organik madde ilaveli sülfidojenik yukarı akışlı akışkan yataklı biyoreaktörden alınan 50 mL çamur kullanılarak sistem işleme alınmıştır. Laboratuvar ölçekli biyoreaktöre ait görsel Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Sülfat indirgeyen (sülfidojenik) sabit aktif karbon yataklı kolon biyoreaktörün (sAKKB) işletilmeye başlandığı ilk 35 gün alışma devresi olarak kabul edilmiş, bugünden sonra sülfat indirgeme ve organik madde oksidasyon verimleri ortalama değerleri, sırasıyla, %93 ve %98 değerleri elde edilmiştir. Sülfat indirgeyen bakterilerin zenginleşmesi amacıyla; bu yüksek performansta reaktör 24 gün daha işletilerek SİB zenginleştirme dönemi tamamlanmıştır. Bu dönemin sonunda KOİ giderim verimi %98, sülfat giderim verimi ise %99'a kadar yükselmiştir.

Etanol oksidasyonu ile SİB zenginleştirme aşamasında (Günler: 36-64) reaktöre beslenen KOİ konsantrasyonu 2.022 ± 48 mg/L, sülfat konsantrasyonu 2.071 ± 59 mg/L ve pH $6,7 \pm 0,3$ olmuştur. Bununla beraber, aynı dönemde reaktör çıkışında takip edilen parametrelere ilişkin ortalama değerler Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

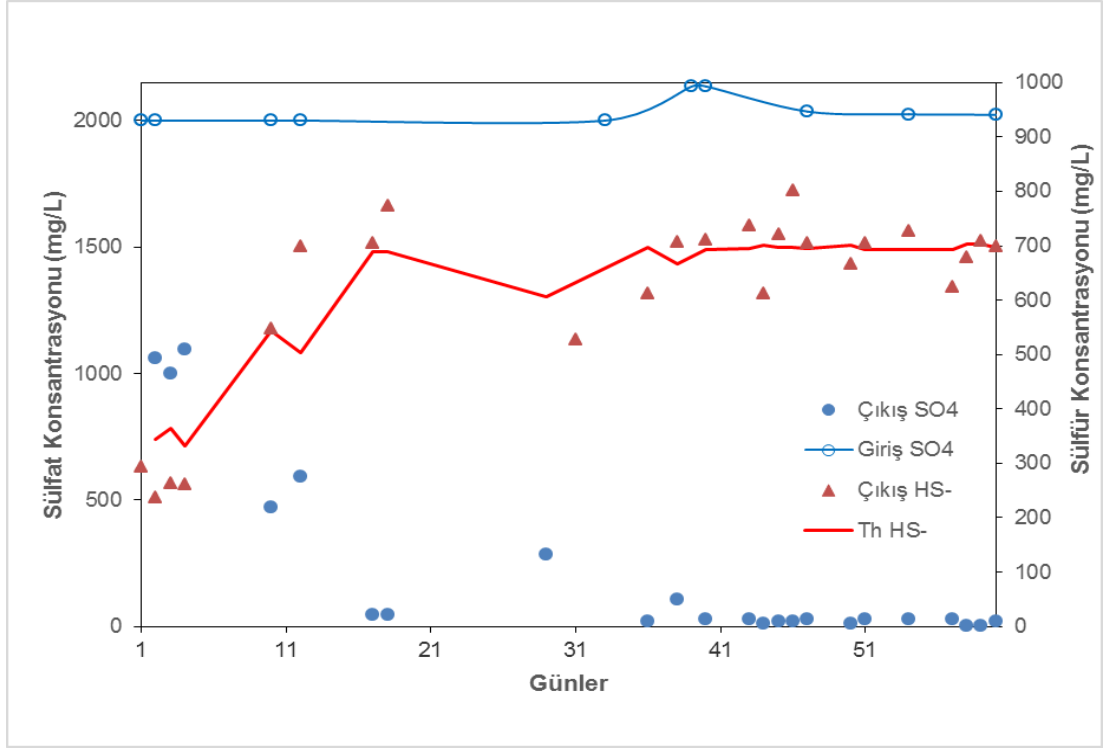


Şekil 4.1 Etanol SİB Zenginleştirme Aşamasında Reaktör

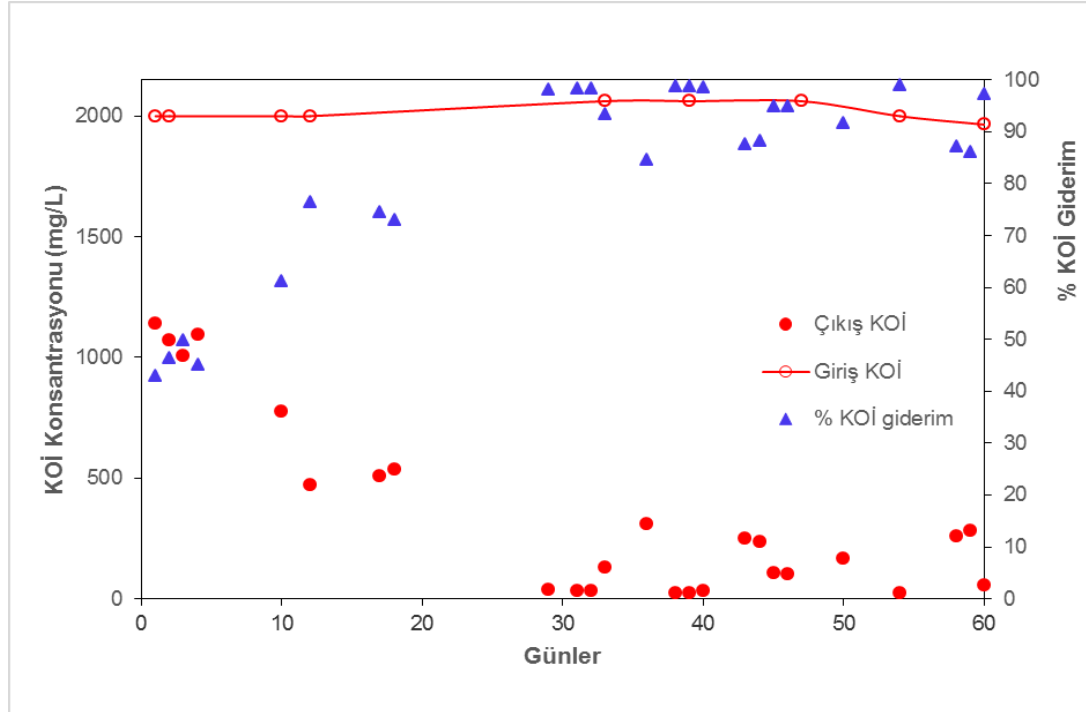
Tablo 4.1. Etanol oksidasyonu ile SİB zenginleştirme döneminde takip edilen parametrelere ait ortalama değerler (Giriş KOİ: 2.022 ± 48 mg/L, Giriş Sülfat: 2.071 ± 59 mg/L)

	HS ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	KOİ (mg/L)	Sıcaklık °C	pH	Alk (mgCaCO ₃ /L)	VFA (mg/L)
Ort	695	26	144	18.0	8.1	2,087	324
Stdv	50	25	111	0.2	0.5	188	130

Buna göre sAKKB’de SİB zenginleştirme döneminde %99 sülfat indirgeme, %93 kadar da KOİ oksidasyonunun gerçekleşmesi ile, indirgenen sülfat üzerinden teorik olarak hesaplanan (Reaksiyon I ve II) ile aynı değerde (695 mg/L) HS⁻ konsantrasyonu elde edilmiştir. Start-up ve SİB zenginleştirme süresince gözlenen sülfat, sülfür ve KOİ konsantrasyon profilleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’te gösterilmiştir. SİB zenginleştirme döneminde organik maddeden sülfat indirmeye ortalama elektron akışı literatürle de benzer şekilde % 74 olarak hesaplanmıştır (Kaksonen ve diğ. 2004; Sahinkaya ve diğ., 2007; Oztemur et al., 2020).

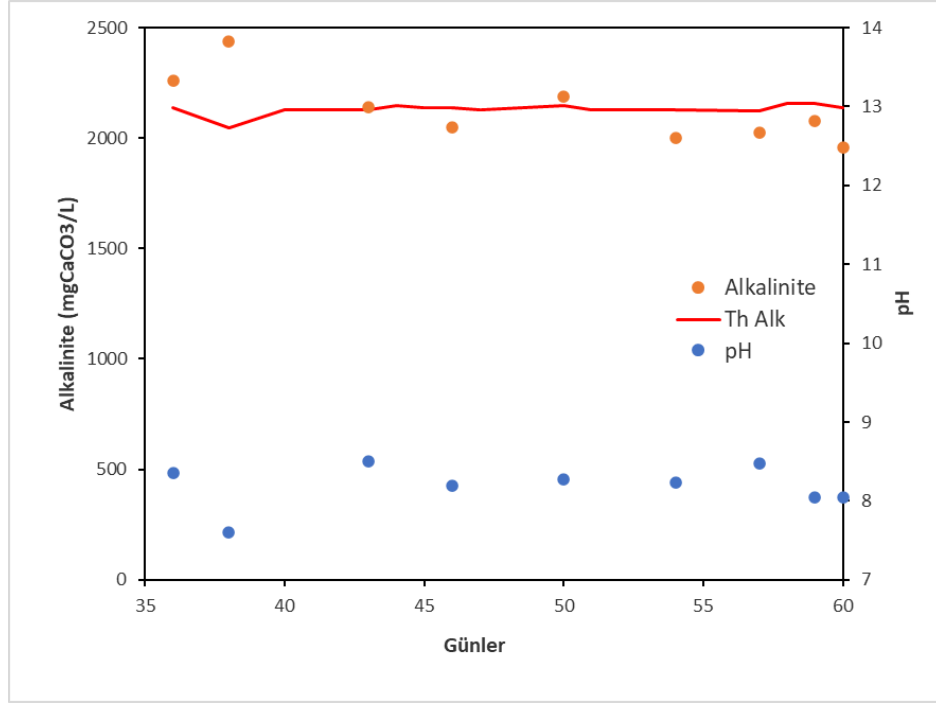


Şekil 4.2. SİB zenginleştirme döneminde sAKKB’de sülfat ve HS⁻ konsantrasyon profili.



Şekil 4.3. SİB zenginleştirme döneminde sAKKB’de KOİ konsantrasyon profili.

Alkalinite üretiminin de etkin bir şekilde teorik hesaplanan değere oldukça yakın olduğu ve pH'nın 8,1 seviyesine çıkarılabildiği görülmüştür. Bu dönemde reaktör çıkışında ölçülen alkalinite ve pH değerleri Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. SİB zenginleştirme döneminde sAKKB'de Alkalinite ve pH profili.

Bu veriler ışığında sAKKB'de SİB zenginleştirmesinin başarı ile sağlandığı anlaşılmaktadır.

4.3. Anaerobik Reaktörde Sentetik Atıksu ile Arıtım Performansının Değerlendirilmesi

HRT 24 saat olacak şekilde işletilen sülfidojenik biyoreaktöre beslenen sentetik besleme çözeltisine sırasıyla ağır metal ilavesi yapılmıştır. Önce 100 mg/L Cr^{+6} ilavesi ile başlanmış (Günler: 65-126), daha sonra 515 mg/L'ye kadar Cu^{+2} ilavesi yapılmıştır. (Günler: 127-172). 172. Günün sonunda reaktörde tıkanıklık oluşması sonucu bir süre metalsiz sentetik besin ile (Tablo 3.1) beslenmek suretiyle (Günler:

173-196) reaktör tekrar 620 mg/L HS⁻ konsantrasyonu elde edilecek şekilde kararlı hale getirilerek son aşamada Cr⁺⁶ ve Cu⁺²’ye ilaveten 115 mg/L’ye kadar Fe⁺³ ilavesi ile işletilerek (Günler: 197-225) metal giderim performansı izlenmiştir.

4.3.1. Cr⁺⁶ ilaveli (100 mg/L) sentetik atıksu ile arıtım

sAKKB, sentetik besin çözeltisine öncelikle 100 mg/L Cr⁺⁶ ilavesi yapılarak 61 gün kadar HRT 24 saat olacak şekilde işletilmiştir (Günler: 65-126). Bu dönemde reaktöre beslenen KOİ konsantrasyonu 1.854 ± 192 mg/L, sülfat konsantrasyonu 2.001 ± 200 mg/L, pH $4,0 \pm 0,04$ ve Cr⁺⁶ konsantrasyonu 98 ± 3 mg/L olmuştur. Bununla beraber aynı dönemde reaktör çıkışında takip edilen parametrelere ilişkin ortalama değerler Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

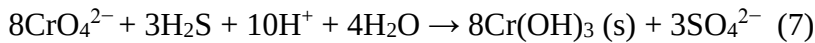
Tablo 4.2. Cr⁺⁶ (100 mg/L) ilaveli işletme dönemine ait ortalama değerler.

*mgCaCO₃/L

	HS ⁻ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	KOİ (mg/L)	Sıcaklık °C	pH	Alk*	VFA (mg/L)	Cr ⁺⁶ (mg/L)	T-Cr (mg/L)
Ort	630	81	188	20,9	8.2	2,316	728	0,13	0,11
Stdv	76	69	102	1,0	0.4	128	340	0,13	0,03

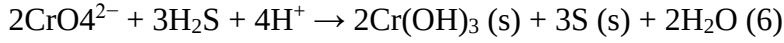
Elde edilen verilere göre, 100 mg/L Cr⁺⁶ ilavesi ile sAKKB’de sülfat indirgeme performansı %96, KOİ oksidasyonu ise %90 olarak gerçekleşmiş, her ikisinde de metalsiz dönemle kıyaslandığında %3’lük bir azalma gözlenmiştir. Giderilen sülfat miktarına bağlı olarak teorik olarak hesaplanan HS⁻ konsantrasyonu 653 mg/L olmakla beraber, Cr⁺⁶ indirgenmesi için harcanan HS⁻ sonrası reaktör çıkışında HS⁻ konsantrasyonunun ortalama 630 ± 76 mg/L olduğu gözlenmiştir. KOİ ve sülfat konsantrasyon profilleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

HS⁻ ile Cr⁺⁶ indirgenmesi ve Cr(OH)₃ olarak çöktürülmesi için literatür özetinde de gösterilen belirtildiği gibi literatürde iki farklı stokiyometri önerilmiştir (Qian ve diğerleri, 2016). Aşağıdaki reaksiyona göre, sülfürün sülfata oksitlenmesi durumunda g Cr⁺⁶ başına 0.24 g HS⁻ ihtiyacı olmaktadır.



Bu durumda 100 mg/L Cr⁺⁶ indirgenmesi için 24 mg/L sülfüre ihtiyaç olacaktır. Dolayısıyla toplam üretilen sülfür 630 (ölçülen) + 24 (Cr⁺⁶ için kullanılan) = 654 mg/L (toplam üretilen sülfür) olacaktır. Yukarıda da bahsedildiği gibi giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonları dikkate alındığında teorik olarak üretilmesi gereken sülfür 653 mg/L olup, üretilen toplam sülfür (654 mg/L) ile tam bir uyum içindedir.

Bununla birlikte sülfürün kükürte oksitlenmesi durumunda ise (reaksiyon aşağıda sunulmuştur) g Cr⁺⁶ başına 0.95 g HS⁻ gerekecek olup, bu durumda üretilen toplam sülfür 725 mg/L olarak hesaplanacak olup, teorik değerden %10 kadar fazladır. Hangi reaksiyonun gerçekleşmiş olduğu net olmamakla birlikte aşağıda konu ile ilgili tartışma ayrıca verilmiştir.



sAKKB'nin işletildiği deneysel çalışmalar süresince reaktör içinde elementel kükürt (S⁰), HS⁻ ve SO₄'ün ayrı ayrı tespit edilememesi nedeniyle net bir şekilde ortaya koyulamamış olsa da, reaktörde işletim süresi boyunca yüksek konsantrasyonda HS⁻ bulunması nedeniyle yalnızca Reaksiyon 6'nın gerçekleşme olasılığının daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

Şahinkaya ve diğ. (2012) bezer şekilde Cr⁺⁶ giderimi çalıştıkları sülfidojenik baffled biyoreaktör de aynı yorumu getirerek Reaksiyon 6 stokiyometrisinin takip edildiğini kabul etmiş ve yürüttükleri kesikli abiyotik deneylerde elementel kükürtün kimyasal indirgenmesinin ihmal edilebilir olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca reaktörde gözlenen elementel kükürt olduğu düşünülen beyaz tortu ve plaklaşmalar (Şekil 4.5) da bu yaklaşımı desteklemektedir.

Çalışma kapsamında krom gideriminde granül aktif karbon (GAK) veya biyofilm üzerine adsorplanma mekanizmasının etkisi de literatürde yer alan bilgiler ışığında değerlendirilmiştir. SİB zenginleştirme amaçlı 65 gün kadar metalsiz sentetik atıksu ile beslenen biyoreaktörde elde edilen, teorik miktara %100'e varan yakınlıkta sülfür konsantrasyonu dikkate alınarak aktif karbon üzerinde başarılı bir biçimde biyofilm halinde SİB kültürü büyütülmüş olduğu kabul edilmiştir. Buna dayanarak, bu sürecin

sonunda GAK üzerindeki efektif yüzey alanının temiz GAK ile kıyaslandığında çok daha sınırlı olacağı tahmin edilmiştir. Lameiras ve diğerleri (2008) tarafından üzerinde biyofilm halinde *Arthrobacter viscosus* büyütülen GAK ile pH 4.5-5.5 aralığında 26°C sıcaklıkta yürütülen çalışmalarda Cr^{+6} adsorplama kapasitesinin 2 mg/gGAK'un altında olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca pH'nın aktif karbon üzerine Cr^{+6} adsorpsiyonuna etkisini araştıran abiyotik bir çalışmada maksimum adsorpsiyonun pH 6 civarına gerçekleştiği ve pH'nın 6'dan 10'a yükselmesi durumunda adsorpsiyon kapasitesinin 17 kat azaldığı raporlanmıştır (Ramos ve diğ., 1994). Mohan ve Pittmann (2006), Cr^{+3} ve Cr^{+6} 'nın aktif karbon ve düşük maliyetli adsorbanlar ile giderimini ele aldıkları literatür taramasında Cr^{+6} 'nın aktif karbon üzerine abiyotik adsorpsiyonu ile gideriminde uygun pH aralığının 6'dan düşük olarak ve optimum pH'nın yaklaşık 3 olarak raporlandığı görülmektedir. Cr^{+6} için pH 6 ve 9'da yürütülen çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 17.5 mg/g olarak raporlanmıştır (Khezami ve Capart, 2005).

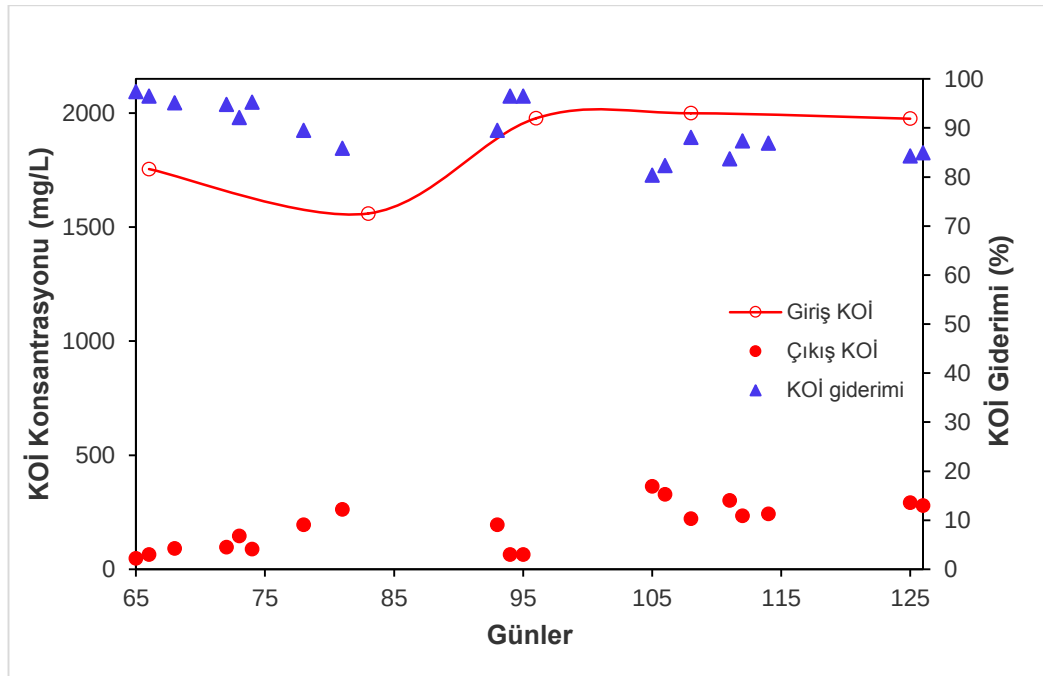
Mohan ve Pittmann'ın (2006) derlemesinden bakteriyel kültür üzerine Cr^{+6} adsorpsiyonda optimum pH'nın 2-4 aralığında raporlandığı anlaşılmaktadır. Mevcut çalışmada ortalama pH'nın 8 civarında olduğu dikkate alındığında literatürdeki adsorpsiyon kapasitelerinden çok daha düşük bir kapasitenin mevcut olabileceği (< 2 mg/g) düşünülmektedir. Ayrıca hazırlanan sentetik çözeltide bulunan kimyasal bileşenlerin varlığında adsorpsiyon için bir yarış olacağı ve tüm yüzeyin yalnızca Cr^{+6} için adsorplanabilir halde olmayacağı açıktır.

Bu bilgiler ışığında, pH 8'de ve diğer kimyasal maddelerin varlığında söz konusu değerden çok daha düşük olacağı tahmin edilmekle birlikte Cr^{+6} adsorplanması için maksimum kapasite 2 mg/gGAK(biyofilm) kabul edilerek, reaktörün Cr^{+6} ilaveli atıksu ile beslenmeye başlandığı ilk 12 gün içerisinde (305 gGAK x 2 mg/gGAK x (100 mg Cr^{+6} mg/L/0.5 L/gün) = 12 gün) bu kapasitenin tamamen kullanılmış olduğu kabul edilmiştir. Deneysel çalışmaların SİB zenginleştirme dönemine ilaveten metal ilaveli atıksu ile 160 gün kadar sürdürüldüğü göz önüne alındığında elde edilen metal giderim performansında etkin mekanizmanın biyojenik olarak üretilen sülfür ve

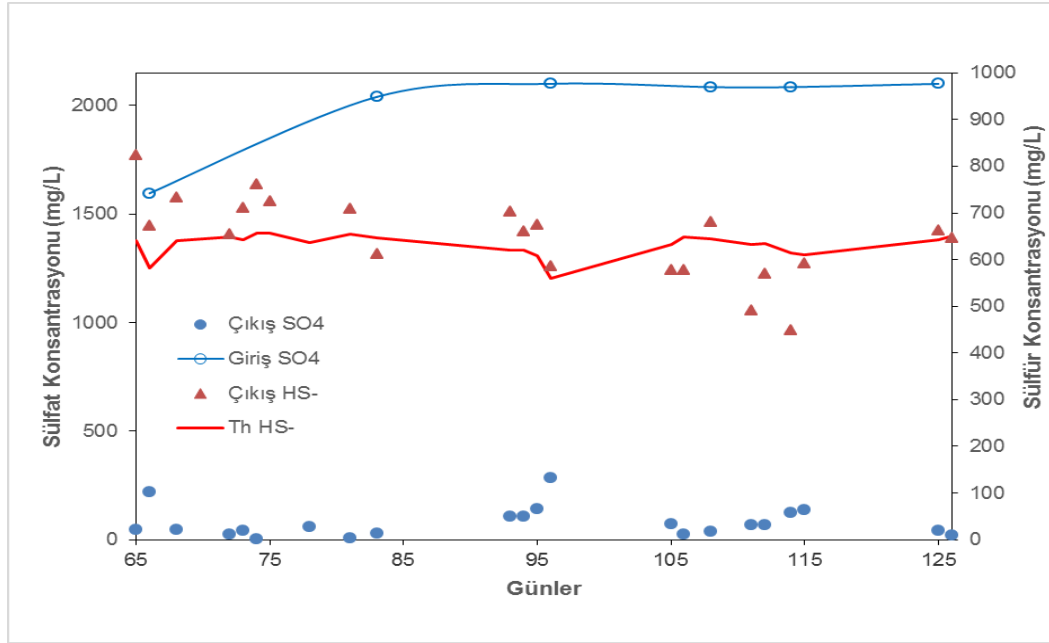
alkalinite (nötralizasyon) sayesinde indirgenme ve metal hidroksit ve/veya metal sülfür bileşiği olarak çöktürme olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca ilerleyen bölümlerde sülfat indirgeme performansındaki bozulma neticesinde metal gideriminin de doğrudan etkilenecek çıkışta metal konsantrasyonlarının artması da bu değerlendirmeyi desteklemektedir.



Şekil 4.5. Cr^{+6} ilaveli sentetik atıksu ile beslenen reaktör



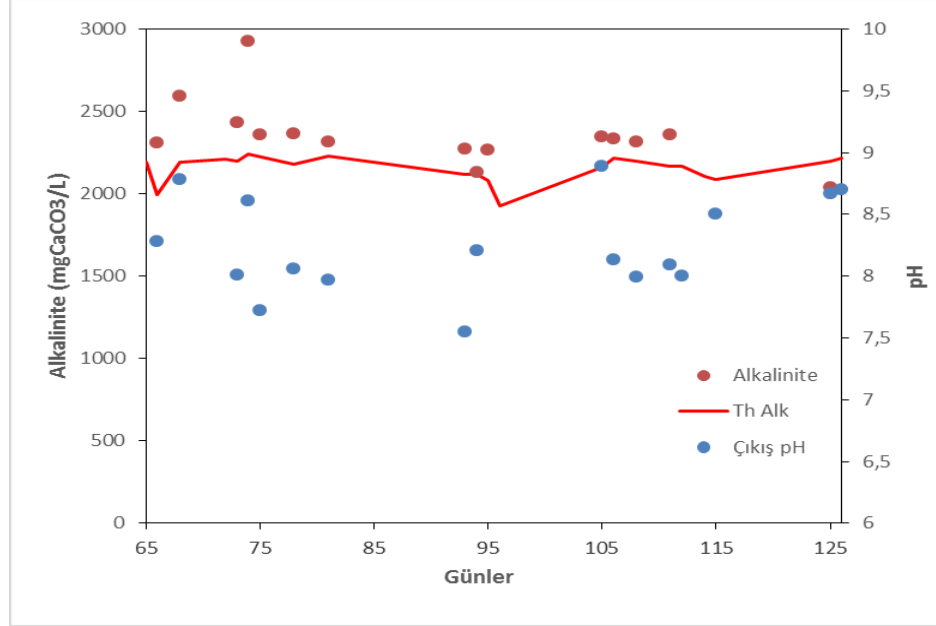
Şekil 4.6. 100 mg/L Cr^{+6} ilaveli sAKKB’de KOİ konsantrasyon profili.



Bu dönemde alkalinite üretiminin metalsiz dönem ile aynı seviyede (ort. 2.300 mg/L) devam ettiği pH'nın ortalama 8,3 seviyesinde seyrettiği görülmüştür. 100 mg/L Cr⁺⁶ ilaveli dönemde sAKKB'de gözlenen alkalinite ve pH profili Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Literatürde Cr⁺⁶ ilavesinin SİB'lere etkisi farklı çalışmalarda ortaya konmuştur. Örneğin pH 6 ile 9 arasında değişen kesikli reaktörde 50 mg/L Cr⁺⁶ ilavesinin, sülfat indirgeme performansını %21 ile %47 arasında inhibe ettiği gözlenmiştir ve aynı çalışmada UASB reaktörde 50 mg/L Cr⁺⁶ ilavesinin biyoaktiviteye bir etkisi olmadığı görülmüştür (Qian vd., 2016). Bir başka çalışmada Marsh ve diğerleri, Cr⁺⁶ konsantrasyonunun 25 mg/L üzerinde olması halinde sülfat indirgeme faaliyetinin tamamıyla durduğunu göstermiştir. Bazı çalışmalar saf kültür ile karışık kültürlerde Cr⁺⁶ toksisitesinin farklı olduğunu, karışık kültürlerin Cr⁺⁶ toleransının daha yüksek olduğunu öne sürmüştür (Lowe vd., 2003).

Literatürde ayrıca özellikle deri ve çelik sanayi atıksularında tespit edilen Cr^{+6} toleransı yüksek birçok bakteriyel tür tespit edilerek yayınlanmıştır. Örneğin Shakoori ve diğ. (1999) deri endüstrisinden izole edilen 3 türün (CMBL Cr13, CMBL Cr14) ve çelik

endüstrisinden izole edilen bir türün (CMBL Cr15) 40-45 g/L'ye kadar Cr^{+6} konsantrasyonlarını tolere edebildiklerini bulmuşlardır.



Şekil 4.8. 100 mg/L Cr^{+6} ilaveli sAKKB'de Alkalinite ve pH profili.

İşletme süresi boyunca reaktör çıkışında gözlenen HS^- konsantrasyonlarının (630 ± 76 mg/L), Reaksiyon 1 dikkate alınarak yapılan teorik hesaba göre reaktör çıkışında beklenen HS^- konsantrasyonu (ort. 560 mg/L) ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Giriş ort. SO_4 : 2001 mg/L

Çıkış ort. SO_4 : 81 mg/L

Teorik HS^- üretimi: $(\text{SO}_{4g} - \text{Çıkış } \text{SO}_{4ç}) * 0,34 \text{ gHS}^-/\text{gSO}_4$

Teorik HS^- üretimi: $(2001 - 81) * 0,34 \text{ gHS}^-/\text{gSO}_4 = 653 \text{ mg/L}$

Reaksiyon 3'e göre Cr^{+6} indirgenmesi için gereken HS^- miktarı: $(3 \times \text{HS}^-)/(2 \times \text{Cr}^{+6}) = 99/104 = 0,95 \text{ g HS}^- / \text{g Cr}^{+6}$

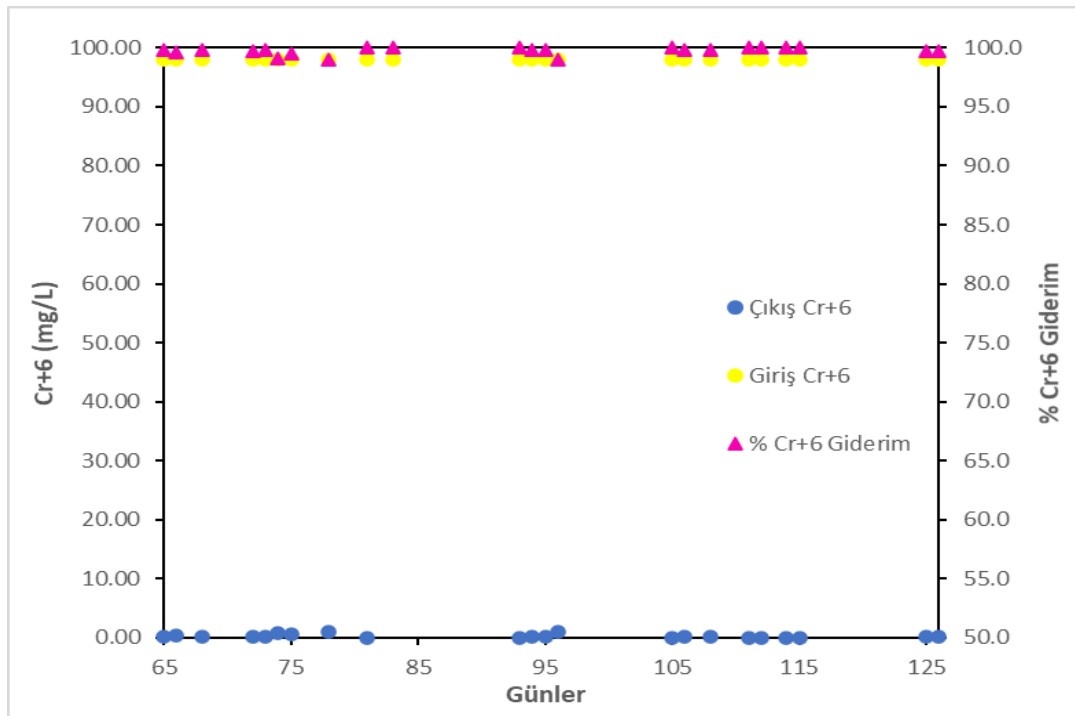
Giriş ort Cr^{+6} : 98 mg/L

Cr^{+6} indirgenmesi için gerekli HS^- : $98 \text{ mg Cr}^{+6}/\text{L} * 0,95 \text{ g HS}^- / \text{g Cr}^{+6} = 93 \text{ mg/L}$

Reaktör çıkışında beklenen ort. HS^- konsantrasyonu: $653 - 93 = 560 \text{ mg/L}$

Reaksiyon 3'ün stokiyometrisi dikkate alınarak yapılan teorik hesap ile deneysel gözlemin örtüşmesine dayanılarak reaktörde doğrudan elementel kükürt oluşumu ile sonuçlanan reaksiyon 3'ün gerçekleştiği düşünülmüştür.

Reaktörde yeterli miktarda HS⁻ bulunması nedeniyle Cr⁺⁶'nın tamamının indirgenmesinin beklenmesi ile uyumlu olarak reaktör çıkışında Cr⁺⁶ konsantrasyonunun ortalama 0,24 mg/L değerine indiği görülmüştür. Böylelikle sAKKB'de %99,8 seviyesinde etkin bir Cr⁺⁶ giderimi elde edilebildiği görülmüştür. Bu dönemde sAKKB'de gözlenen Cr⁺⁶ konsantrasyon profili Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Reaktör çıkışında ICP ile ölçülen toplam Cr değerleri ise ortalama 0,11 mg/L olmuştur.



Şekil 4.9. 100 mg/L Cr⁺⁶ ilaveli sAKKB'de Cr⁺⁶ konsantrasyon profili

4.3.2. Cr⁺⁶ (100 mg/L) ve Cu (520 mg/L) ilaveli sentetik atıksu ile arıtım

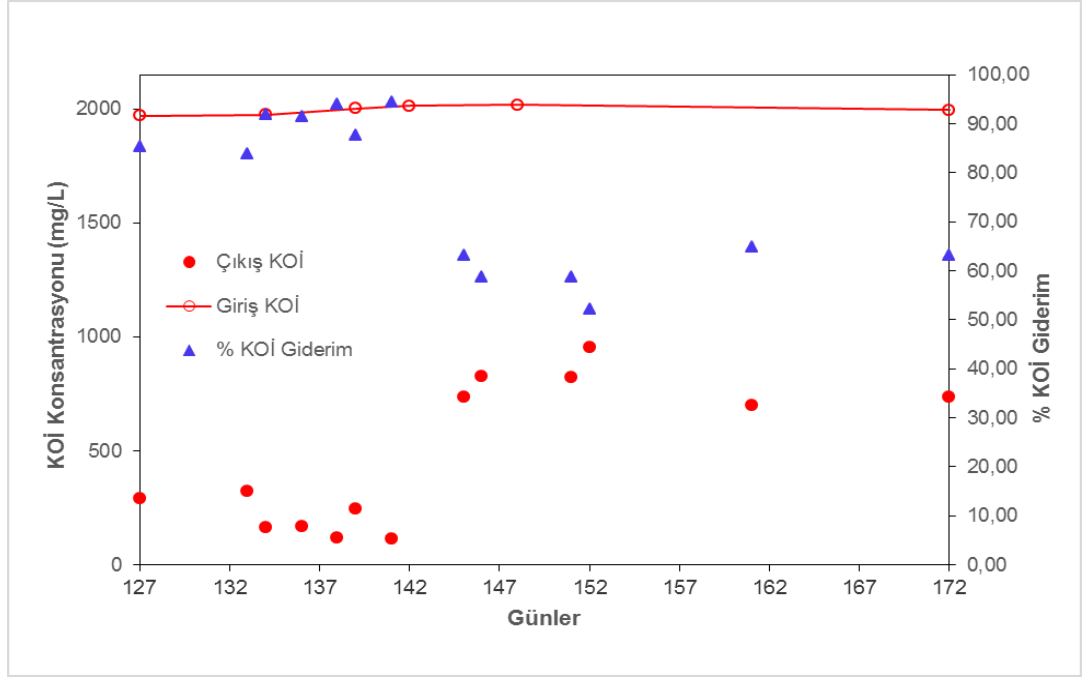
Deneysel çalışmalarda daha sonra sAKKB, sentetik besin çözeltisine eklenen 100 mg/L Cr⁺⁶'ya ilaveten kademeli olarak 520 mg/L'ye kadar Cu ilavesi yapılarak toplamda 45 gün kadar HRT 24 saat olacak şekilde işletilmiştir (Günler: 127-172). Bunun için 127 ile 132. günler arasında 150 mg/L, 135 ile 140. günler arasında 300 mg/L ve nihayetinde 141 ve 172. günler arasında 520 mg/L Cu ilave edilmiştir. Bu dönemde reaktöre beslenen KOİ konsantrasyonu 1.996 ± 22 mg/L, sülfat konsantrasyonu 2.303 ± 149 mg/L, pH $4,02 \pm 0,05$, Cr⁺⁶ konsantrasyonu 96 ± 3 mg/L ve T-Cu konsantrasyonu 517 ± 5 mg/L olmuştur. Bununla beraber Cr⁺⁶ ve Cu ilaveli dönemde (Günler: 141 – 172) reaktör çıkışında takip edilen parametrelere ilişkin ortalama değerler Tablo 4.3'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Cr⁺⁶ ve Cu ilaveli işletme dönemine ait ortalama değerler

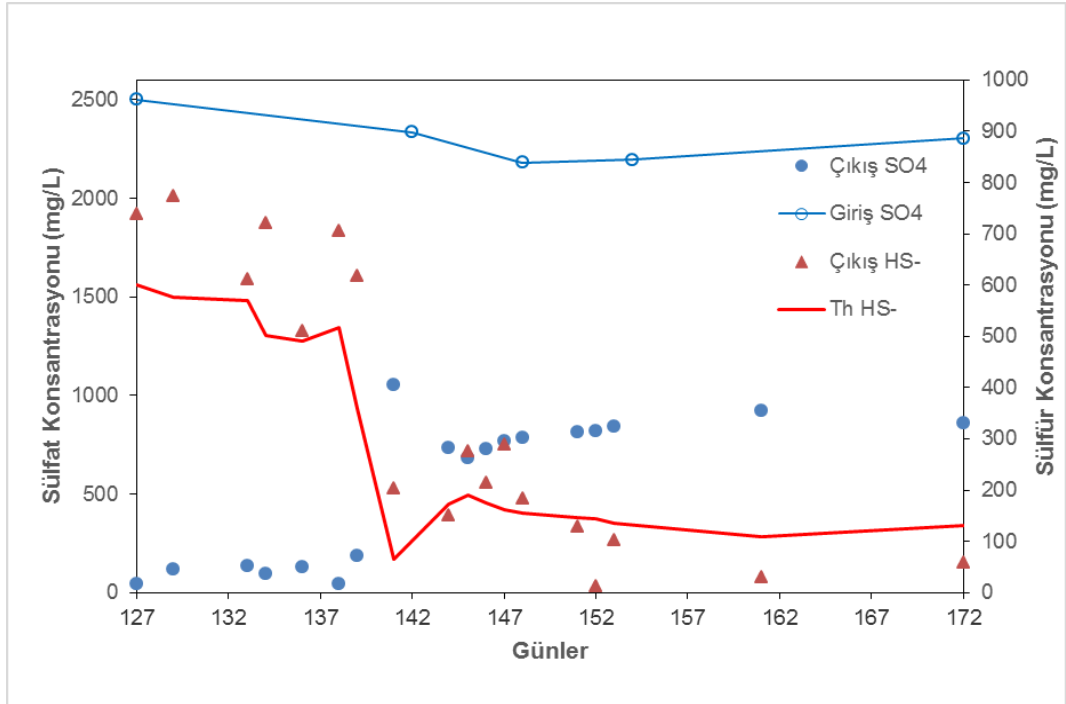
	HS ⁻ *	SO ₄ *	KOİ *	Sıcaklık °C	pH	Alk	VFA *	Cr ⁺⁶ *	T-Cr *	T-Cu *
Ort	179	819	698	27,4	7,4	827	1.491	0,39	0,17	<0,1
stdv	77	103	272	0,8	0,3	246	595	0,33	0,31	

*mg/L, Alk: mgCaCO₃/L

Bu dönemde elde edilen verilere göre, ortalama 96 mg/L Cr⁺⁶ ve 517 mg/L Cu ilavesi ile sAKKB'de sülfat giderimi ve KOİ oksidasyon verimi %76'ya gerilemiştir. Metalsiz dönemle kıyaslandığında KOİ oksidasyonu %17 kadar, sülfat giderimi ise %22 kadar azalmıştır. KOİ ve sülfat konsantrasyonu profilleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



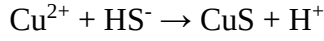
Şekil 4.10. 100 mg/L Cr⁺⁶ ve 520 mg/L Cu ilaveli sAKKB'de KOİ konsantrasyon profili



Şekil 4.11. 100 mg/L Cr⁺⁶ ve 520 mg/L Cu ilaveli sAKKB'de sülfat ve HS⁻ konsantrasyon profili

Bu dönemde giderilen sülfat ile beraber, Cr^{+6} indirgenmesi ve Cu^{+2} 'nin CuS olarak çöktürmesine bağlı olarak teorik HS^- konsantrasyonu 144 mg/L olarak hesaplanmıştır. Biyoreaktör çıkışında ise ortalama HS^- konsantrasyonu 179 mg/L olmuştur. Dolayısıyla, teorik olarak ölçülen ile deneysel verilerin uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

HS^- ile Cr^{+6} indirgenmesi daha önce gösterilen şekilde 0,95 mg HS^- /mg Cr^{+6} kadar ve CuS çöktürmesi için de aşağıda gösterilen reaksiyona göre 0,52 mg HS^- /mg Cu^{+2} kadar HS^- ihtiyacı olacağının kabul edilmesi ile mevcut metallerin giderimi için gerekli teorik HS^- konsantrasyonu hesaplanmıştır.



Buna göre reaktörde üretilmesi beklenen HS^- konsantrasyonu ve beslenen metal konsantrasyonlarının giderimi için gerekli HS^- konsantrasyonu aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

Giriş ort. SO_4 : 2.303 mg/L

Çıkış ort. SO_4 : 819 mg/L

Teorik HS^- üretimi: $(\text{SO}_{4\text{g}} - \text{Çıkış } \text{SO}_{4\text{ç}}) * 0,34 \text{ gHS}^-/\text{gSO}_4$

Teorik HS^- üretimi: $(2303 - 819) * 0,34 \text{ gHS}^-/\text{gSO}_4 = 504 \text{ mg/L}$

CuS çöktürmesi için gereken HS^- miktarı: $(1 \times \text{HS}^-)/(1 \times \text{Cu}^{+2}) = 33/63,5 = 0,52 \text{ g HS}^- / \text{g Cu}^{+2}$

Giriş ort Cr^{+6} : 96 mg/L

Giriş ort Cu: 517 mg/L

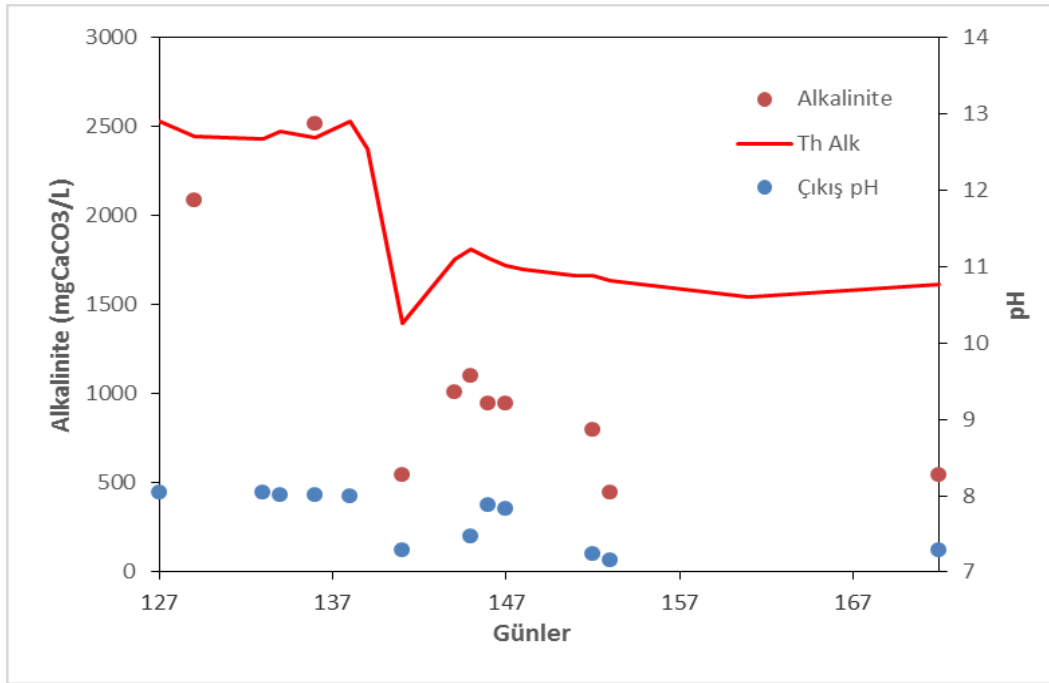
Cr^{+6} indirgenmesi için gerekli HS^- : $96 \text{ mg Cr}^{+6}/\text{L} * 0,95 \text{ g HS}^- / \text{g Cr}^{+6} = 91 \text{ mg/L}$

CuS çöktürmesi için gereken HS^- : $517 \text{ mg Cu}^{+2}/\text{L} * 0,52 \text{ g HS}^- / \text{g Cu}^{+2} = 269 \text{ mg/L}$

Reaktör çıkışında beklenen HS^- konsantrasyonu: $504 - 91 - 269 = 144 \text{ mg/L}$

Bu dönemde reaktör içinde pH ve alkalinite değişimi incelendiğinde KOİ oksidasyonu ve sülfat indirgeme performansındaki azalmaya paralel olarak alkalinitenin de metal konsantrasyonlarının artırılması ile ortalama 827 mgCaCO₃/L'ye gerilediği görülmüştür.

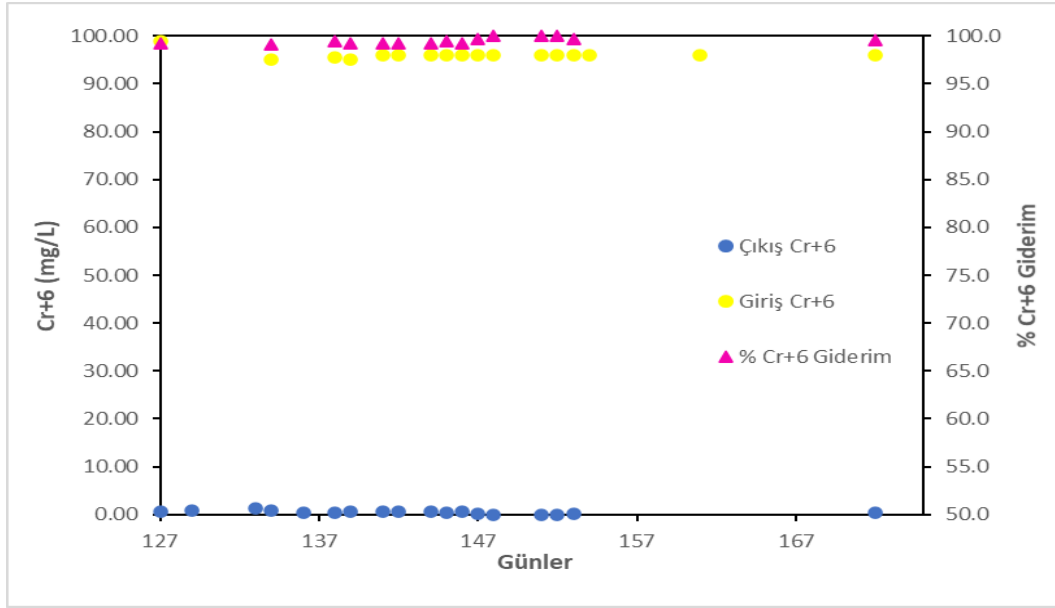
pH'nın ise çıkışta ortalama 7.4 seviyesine çıkarılabildiği görülmüştür. Bu seviye yalnızca 100 mg/L Cr⁺⁶ ilaveli sentetik atıksu beslenen dönemde elde edilen ortalama pH değerinin (pH 8.3) altında olmuştur. Bu durum söz konusu işletme periyodunda hem sülfidojenik proste üretilen alkalinitenin azalması hem de CuS çöktürme sırasında [H⁺] oluşumu (Reaksiyon 12) ile açıklanabileceği düşünülmüştür. sAKKB'de izlenen alkalinite ve pH profili Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



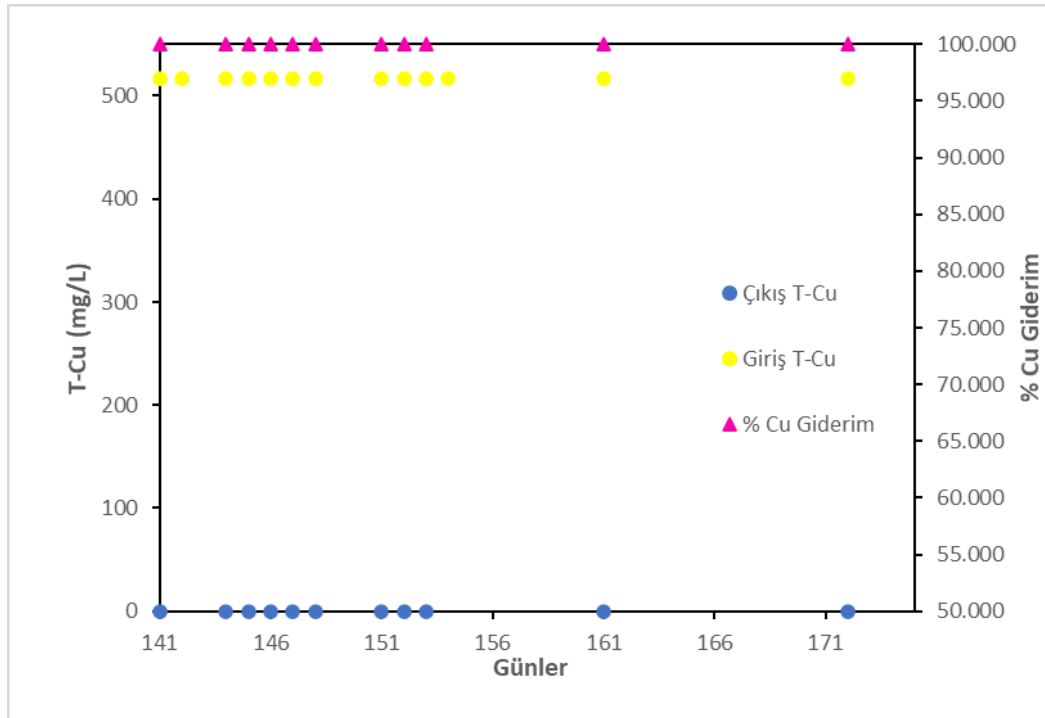
Şekil 4.12. 100 mg/L Cr⁺⁶ ve 520 mg/L Cu ilaveli sAKKB'de alkalinite ve pH profili

Bu dönemde metal konsantrasyon profilleri incelendiğinde, reaktör çıkışında ortalama Cr⁺⁶, Toplam Cr ve Toplam Cu konsantrasyonlarının sırasıyla 0,39 ± 0,33 mg/L, 0,17 ± 0,31 mg/L ve <0,1 mg/L mg/L olduğu gözlenmiştir. Buna göre Cr⁺⁶ ve Cu⁺² giderim verimleri ortalama %100 olarak hesaplanmıştır. Bu dönemde

sAKKB’de izlenen Cr^{+6} ve Cu konsantrasyon profilleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’te gösterilmiştir.



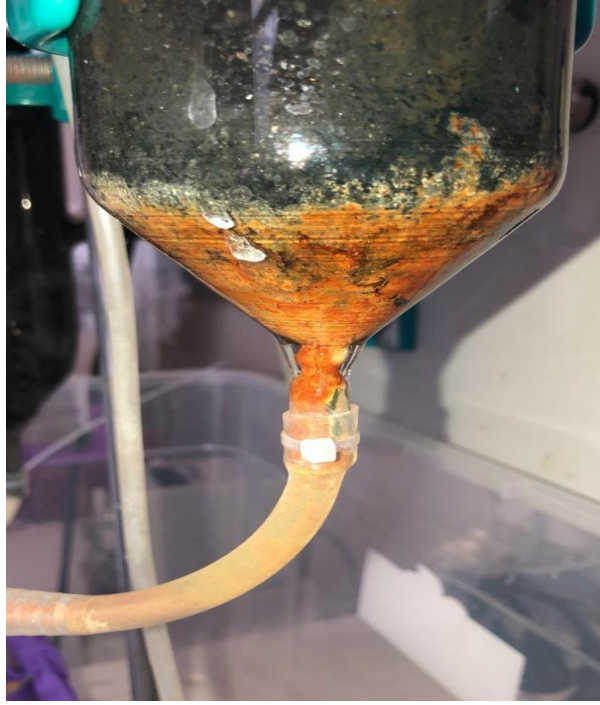
Şekil 4.13. 100 mg/L Cr^{+6} ve 520 mg/L Cu ilaveli sAKKB’de Cr^{+6} konsantrasyon profili



Şekil 4.14. 100 mg/L Cr^{+6} ve 520 mg/L Cu ilaveli sAKKB’de T-Cu konsantrasyon profili

4.3.3 Cr^{+6} (150 mg/L), Cu (570 mg/L) ve Fe (115 mg/L) ilaveli sentetik atıksu ile arıtım

150 mg/L Cr^{+6} ve 570 mg/L Cu ilaveli sAKKB işletiminin sonunda reaktörde metal birikimine bağlı meydana gelen tıkanma (Şekil 4.15) ve reaktör çıkışında HS^- konsantrasyonunun 0 (sıfır)'a düşmesi sonucu mevcut aktif karbon dolgusunun yarısı (250 mL) ile aşılama yapılarak yeni bir reaktör kurulmuş ve biyoreaktörde yeniden SİB zenginleştirilmiştir.



Şekil 4.15. Reaktörde oluşan tıkanıklık



Şekil 4.16. 150 mg/l Cr^{+6} , 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe^{+3} ilaveli sAKKB

Reaktör kurulumu sırasında aynı aşı (İSKİ Biyolojik Arıtma Tesisi Anaerobik Çürütücü Çamuru) kullanılarak toparlanma süreci boyunca reaktöre etanollü metalsiz sentetik besleme çözeltisi (Tablo 3.1) beslenerek reaktör işletilmiştir. Bu süreçte reaktör çıkışında takip edilen parametrelere ilişkin ortalama değerler Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Yeniden SİB zenginleştirme (recovery) dönemine ait ortalama değerler

	HS^- (mg/L)	SO_4 (mg/L)	KOİ (mg/L)	Sıcaklık °C	pH	Alk (mgCaCO ₃ /L)	VFA (mg/L)
Ort	632	53	30	22	8	2.556	244
Stdv	29	38	18	1	0	114	35

Bu dönemde (Günler: 173-196), reaktör çıkışında HS^- konsantrasyonu ortalama 632 mg/L (teorik hesaplanan 648 mg/L, %98) seviyesine gelene kadar metalsiz besin ile işletimine devam edilmiştir. Yine bu dönemde KOİ oksidasyon verimi ortalama %98,

sülfat giderim verimi ise ortalama %97 olmuştur. 58 gün sürenin ardından sAKKB tekrar metal ilaveli sentetik besleme çözeltisi ile beslenmeye başlanmıştır. Nihai metal konsantrasyonlarının Cr^{+6} 150 mg/L, Cu^{+2} 570 mg/L ve Fe^{+3} 115 mg/L olması hedeflenerek sentetik besleme çözeltisine metal eklemesi yapılmıştır. 197 – 201. günler arasında konsantrasyonlar artırılarak 201. günden itibaren nihai metal konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. 7 gün kadar bu kompozisyonda beslenen sAKKB'nin çıkışında sülfür konsantrasyonunun 0 mg/L (0,3 mg/L) olduğu görülmüştür.

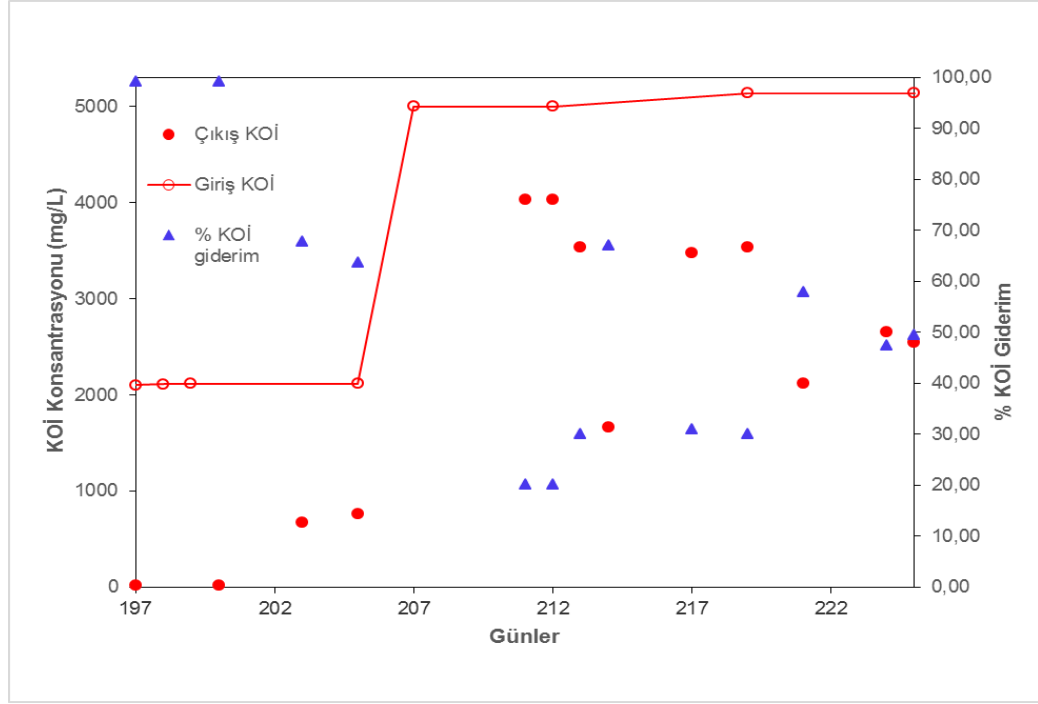
Biyoreaktöre Cr^{+6} , Cu ve Fe ilaveli sentetik atıksu beslendiği dönemde (Günler: 207 – 225) reaktör çıkışında takip edilen parametrelere ilişkin ortalama değerler Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Cr^{+6} , Cu ve Fe Metal ilaveli işletme dönemine ait ortalama değerler
(Giriş KOİ 5.046±97 mg/L ve Giriş Sülfat 5.089±66 mg/L)

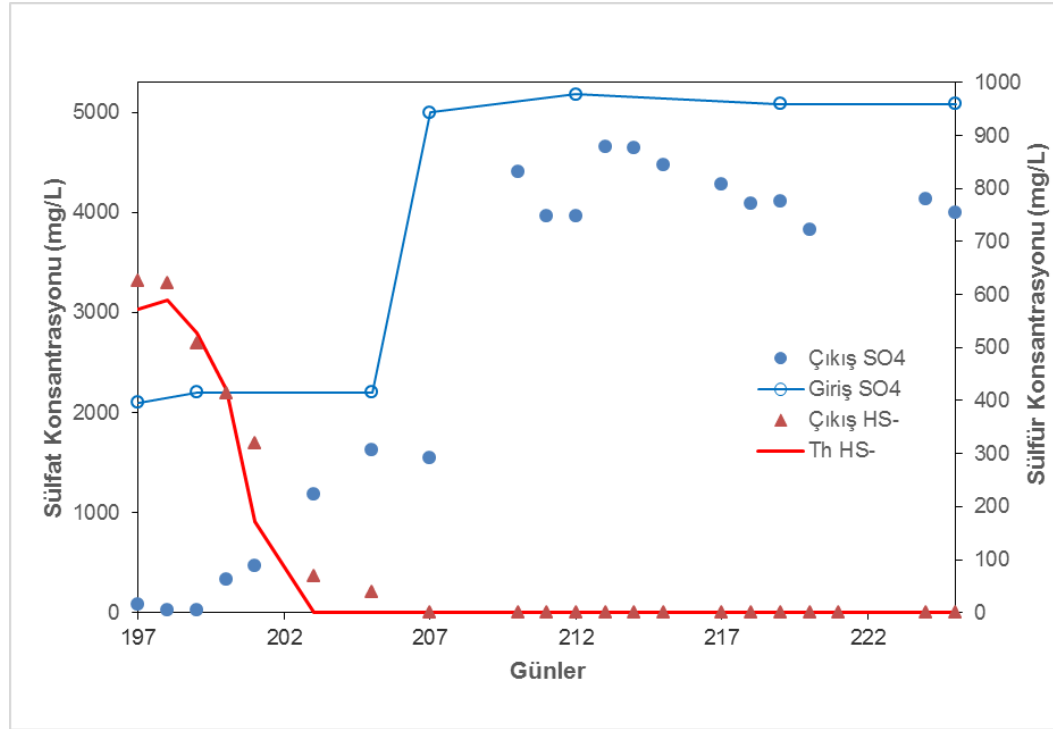
	HS ⁻ *	SO ₄ *	KOİ *	Sıcaklık °C	pH	Alk Ψ	VFA *	Cr ⁺⁶ *	T-Cu *	Fe+2 *	Fe+3 *
Ort	0,20	3.999	3.063	19,11	5,77	343	122	0,28	368	35	0,54
stdv	0,23	778	849	0,88	1,06	456	136	0,54	328	68	0,23

*mg/L, Ψ mgCaCO₃/L

Bu dönemde elde edilen verilere göre, ortalama 148 mg/L Cr^{+6} , 570 mg/L T-Cu, 113 mg/L Fe^{+3} ilavesi ile sAKKB'de sülfat giderimi ve KOİ oksidasyon verimi sırasıyla %21 ve 39'a gerilemiştir. Metalsiz dönemle kıyaslandığında KOİ oksidasyonu %54 kadar, sülfat giderimi ise %77 kadar azalmıştır. KOİ ve sülfat konsantrasyonu profilleri Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'te gösterilmiştir.

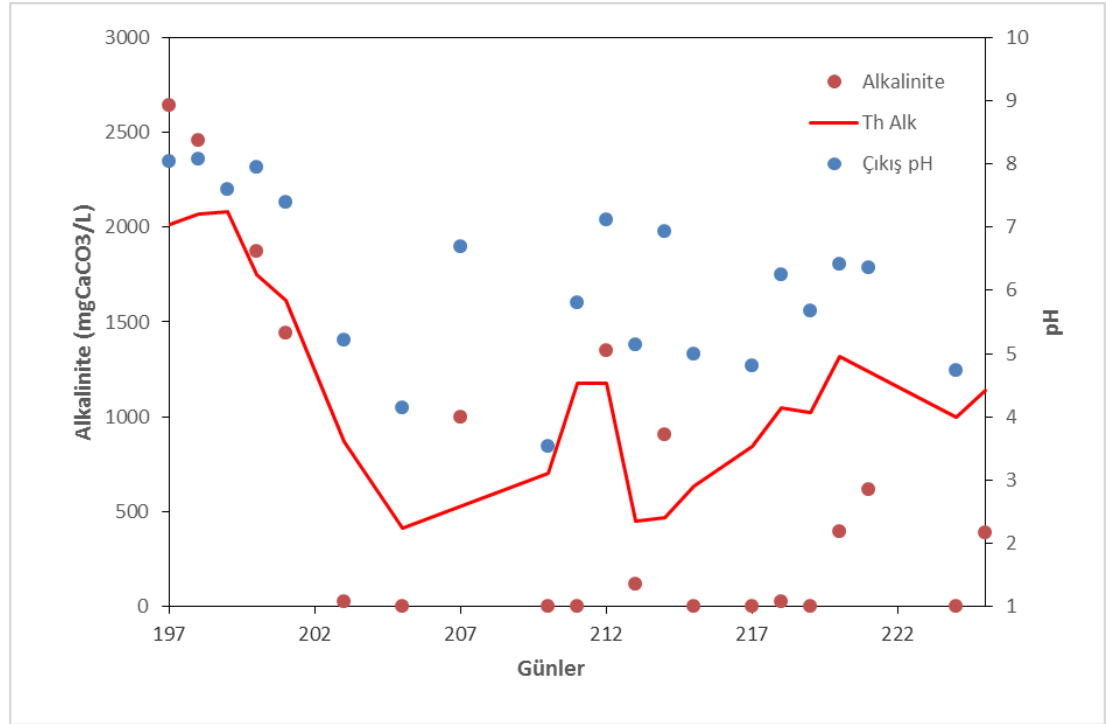


Şekil 4.17. 150 mg/L Cr^{+6} , 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe^{+3} ilaveli sAKKB'de KOİ konsantrasyon profili.



Şekil 4.18. 150 mg/L Cr^{+6} , 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe^{+3} ilaveli sAKKB'de sülfat ve sülfür konsantrasyon profili.

Bu dönemde reaktör içinde pH ve alkalinite değişimi incelendiğinde yine KOİ oksidasyonu ve sülfat indirgeme performansındaki azalmaya paralel olarak alkalinitenin de metal konsantrasyonlarının artırılması ile ortalama 343 mgCaCO₃/L'ye gerilediği görülmüştür. pH'nın ise hem üretilen alkalinitenin azalmasına hem de CuS çöktürme reaksiyonundan (12) da görüleceği üzere [H⁺] oluşumuna bağlı olarak ortalama 5,8 seviyesine gerilediği görülmüştür. sAKKB'de izlenen alkalinite ve pH profili Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. 150 mg/L Cr⁺⁶, 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe⁺³ ilaveli sAKKB'de alkalinite ve pH profili

201 ve 225. günler arasında HS⁻ ile Cr⁺⁶ indirgenmesi ve CuS çöktürmesi için sırasıyla 0,95 mgHS⁻/mg Cr⁺⁶ ve 0,52 mgHS⁻/mgCu⁺² oranında HS⁻ ihtiyacı olacağının kabul edilmesi ile reaktörde üretilmesi beklenen HS⁻ konsantrasyonu ve beslenen metal konsantrasyonlarının giderimi için gerekli HS⁻ konsantrasyonu aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

Giriş ort. SO₄: 5.089 mg/L

Çıkış ort. SO₄: 3.999 mg/L

Teorik HS⁻ üretimi: (SO_{4g} – Çıkış SO_{4ç}) * 0,34 gHS⁻/gSO₄

Teorik HS⁻ üretimi: (5.089 – 3.999) * 0,34 gHS⁻/gSO₄ = 371 mg/L

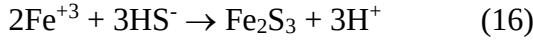
Giriş ort Cr⁺⁶: 148 mg/L

Giriş ort Cu⁺²: 571 mg/L

Cr⁺⁶ indirgenmesi için gerekli HS⁻: 148 mg Cr⁺⁶/L * 0,95 g HS⁻ / g Cr⁺⁶ = 141 mg/L

CuS çöktürmesi için gereken HS⁻: 571 mg Cu⁺²/L * 0,52 g HS⁻ / g Cu⁺² = 297 mg/L

Fe⁺³ için hesaplama aşağıdaki reaksiyona göre yapılmıştır.



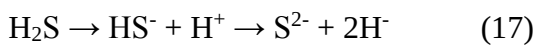
Fe⁺³ için gereken sülfür : 115 mg Fe⁺³ * 0,88 g HS⁻ / g Fe⁺³ = 101 mg/L

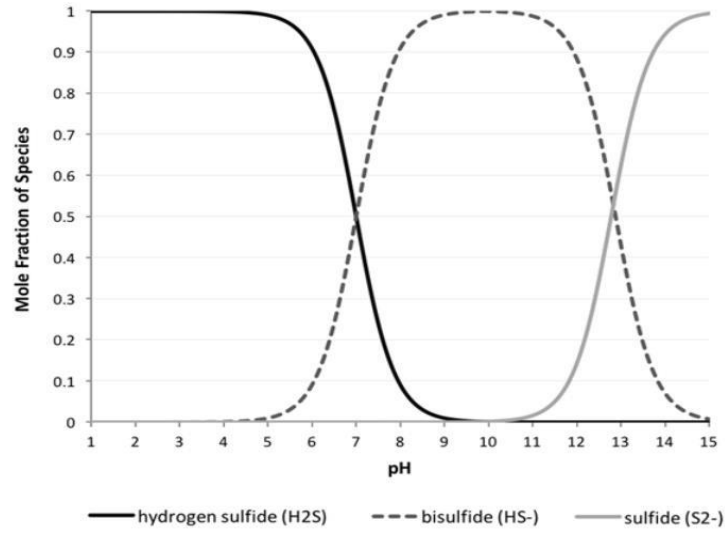
Çıkış teorik net sülfür = 371 – 141 – 297 - 101 = - 168 mg/L

Yukarıdaki hesaplamada da görüldüğü gibi üretilen net sülfür negative olup, indirgenen sülfatın tüm metali gidermede yetersiz olacağı belirlenmiştir. Deneysel verilerden de bu yönde sonuçlar elde edilmiştir.

Bu dönemde, deneysel çalışmalar boyunca ilk kez bazı günler (Şekil 4.19) pH'nın 6'nın altına düşmesi ile (ort 5,8) H₂S formunun relatif oranının artması ile HS formunun azalması ve bir miktar H₂S'in gaz fazına geçerek sistemden kaybedilme durumu da dikkate alınmalıdır.

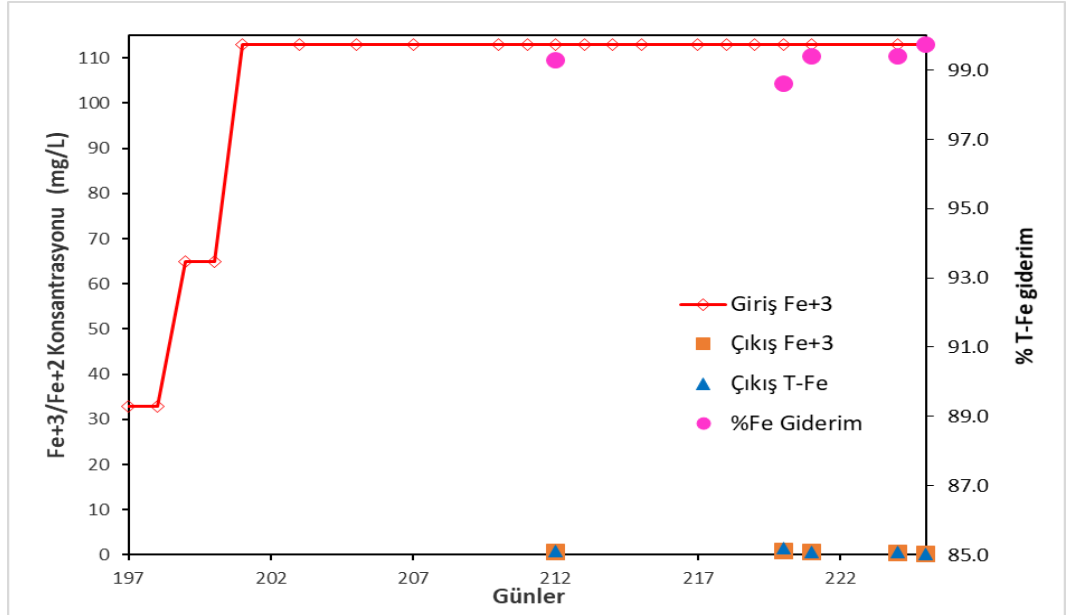
Aşağıdaki reaksiyonda da gösterildiği üzere ortamda sülfür formunu belirleyen pH'dır. Şekil 4.20'de gösterildiği gibi HS⁻ and S²⁻sırasıyla nötral ve yüksek pH'daki formlar olup her ikisi de yüksek çözünürlüktedir. H₂S (l) ise düşük pH (<6)'da dominant olan formdur. Bununla beraber, sıvı fazda ve gaz fazında dengede olan H₂S nedeniyle bir miktar H₂S gaz fazına kaybedilir (Mokone ve diğ., 2010).





Şekil 4.20. H₂S formlarının pH'ya bağlı molar fraksiyonları

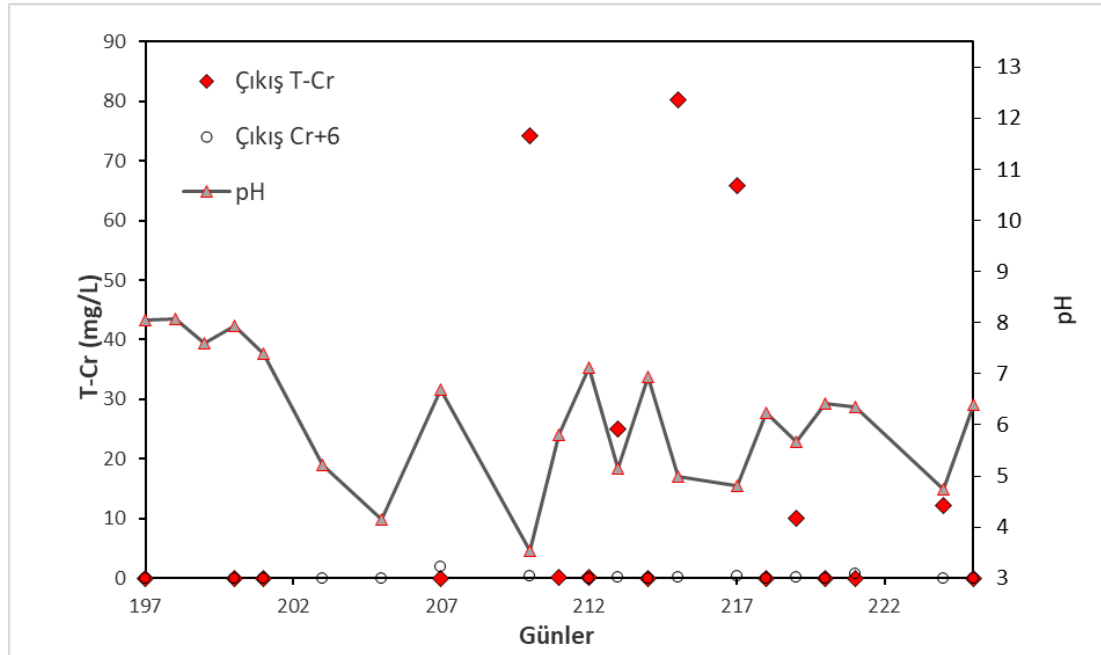
Söz konusu dönemde reaktörde izlenen Fe⁺² ve Fe⁺³ konsantrasyon profilleri Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. 150 mg/L Cr⁺⁶, 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe⁺³ ilaveli sAKKB'de Fe⁺², Fe⁺³ ve T-Fe profili.

Söz konusu işletme döneminde, deneysel çalışmalar boyunca ilk kez bazı günler pH'nın 6'nın altına ölçülmesine (Şekil 4.22) paralel olarak çıkışta T-Cr ve T-Cu konsantrasyonlarının yükseldiği gözlenmiştir. Reaktör çıkışında Fe^{+3} ve Fe^{+2} konsantrasyonları ise 1 mg/L'nin altında kalmıştır (Şekil 4.21). Fe çökmesinin nedenlerinden biri ise sülfür ile çökmek yerine söz konusu pH'da hidroksit şeklinde çökmesidir.

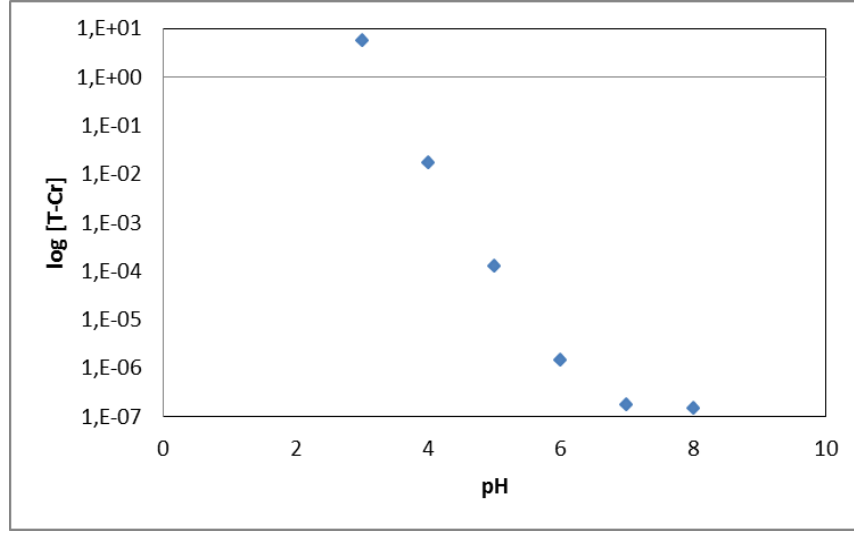
Reaktör çıkışında Cr^{+6} konsantrasyonu da ortalama 0.28 mg/L ölçülmüştür. Bu dönemde reaktörde izlenen Cr^{+6} ve T-Cr konsantrasyon profilleri Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Çıkışta Cr^{+6} konsantrasyonu neredeyse sıfır iken pH 3.5 ve 5.7 gibi değerlerde iken Toplam Cr konsantrasyonunu 10 mg/L'den 80 mg/L'ye kadar değerlerde ölçülmüştür.



Şekil 4.22. 150 mg/L Cr^{+6} , 570 mg/L Cu ve 113 mg/L Fe^{+3} ilaveli sAKKB'de pH'ya bağlı Cr^{+6} , T-Cr profili

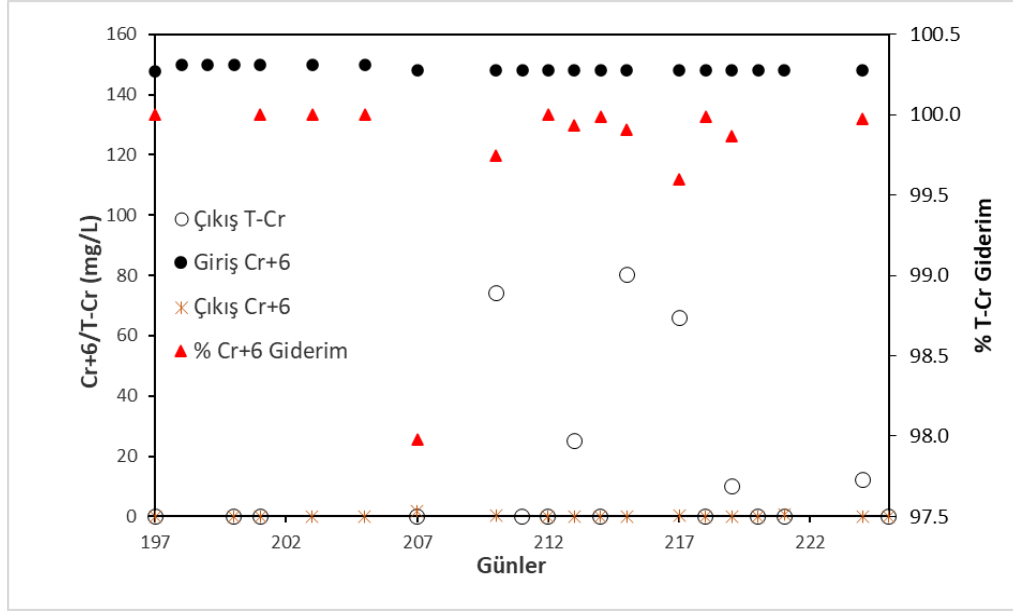
Rai ve diğ. (1986), pH 3,8-14 aralığında taze çöktürülmüş $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 'ün 0,01 M perclorat solüsyonunda çözünürlüğünü çalışmış, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 'in pH 7 ile 10 arasında minimum çözünürlükte olduğu tespit edilmiştir. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ çözünürlüğüne dayanarak, pH'ya bağlı olarak, çözeltide CrOH^{+2} , $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ türlerinin dominant

olabildiğini göstermiştir. Çalışmada verilen çözünürlük sabiti değerleri dikkate alınarak yapılan hesaplanan pH'ya bağlı konsantrasyon profili Şekil 4.23'de gösterilmiştir. Grafik'ten anlaşılacağı üzere pH'nın 7'nin altına düşmesi ile birlikte $\text{Cr}(\text{OH})_3$ çözünürlüğü artmakta olduğu, özellikle pH 5'in altında bu etkinin daha anlaşılır hale geldiği görülmektedir.



Şekil 4.23. T-Cr vs. pH (Rai ve diğ, 1986 verilerine göre hesaplanmıştır)

Dolayısıyla, bu dönemde T-Cr giderimi %46'lara kadar gerilemiş fakat ortalama T-Cr giderim verimi %86 olmuştur (Şekil 4.23).



Şekil 4.24. 150 mg/L Cr⁺⁶, 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe ilaveli sAKKB’de Cr⁺⁶, T-Cr profili ve T-Cr giderimi

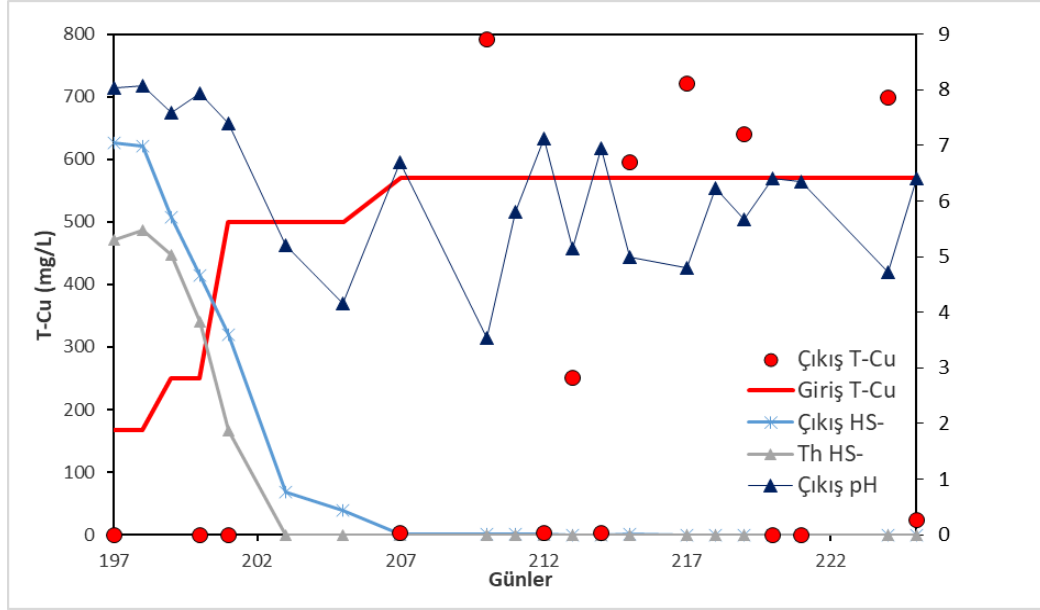
Bu dönemde reaktörde izlenen T-Cu konsantrasyon profilleri Şekil 4.25’te gösterilmiştir.

Şekilde pH’nın 6’nın altına düştüğü zamanlarda çıkışta T-Cu konsantrasyonlarının yükseldiği anlaşılmaktadır.

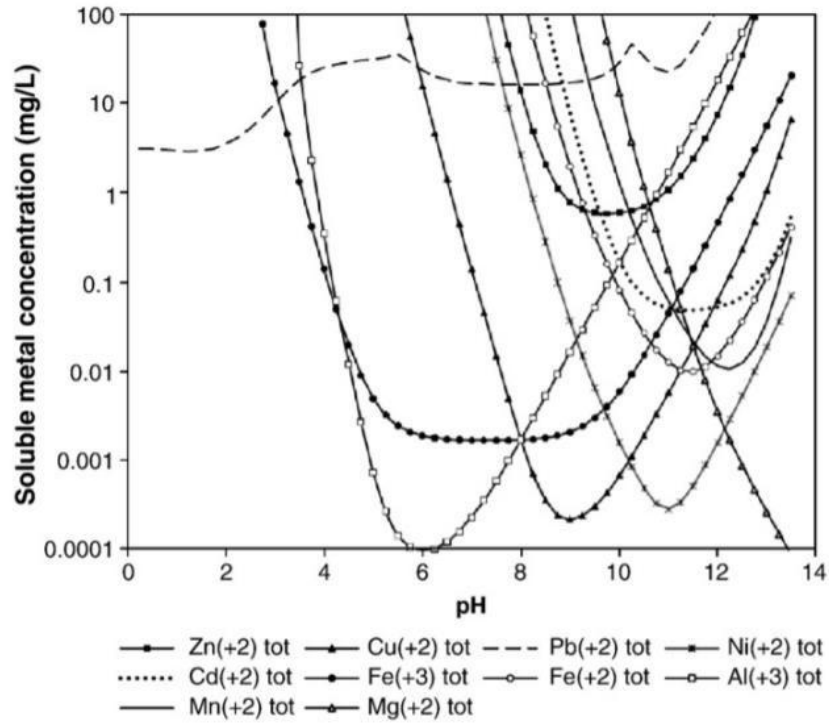
pH’nın düşmesi ile birlikte ($\text{pH} < 6$) reaktör çıkışında T-Cu konsantrasyonlarının yükselmesi hatta giriş konsantrasyonlarının da üzerine çıkarak 720 mg/L’ye varması; (i) yüksek konsantrasyonda ağır metal ilavesinden kaynaklı inhibisyonun etkisiyle ve (ii) düşük pH nedeniyle üretilen HS^- ’in 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 (Şekil 4.25) daha sonra düşük pH’da yeniden çözünmüş forma geçmiş olmasını düşündürmüştür.

Cu giderim veriminde pH’nın etkisi değerlendirilirken CuS’nin çözünürlüğünün K_{sp} $\text{CuS} = 1 \times 10^{-36}$ olması ve pH’nın neredeyse 1’in üstünde olduğu ortamlarda çözünmüş formda rastlanamaması (Şekil 4.26) nedeniyle metal-sülfür bileşeninin düşük pH’da geri çözünmesi durumu söz konusu değildir. Şekil 4.27’de de görüldüğü gibi söz

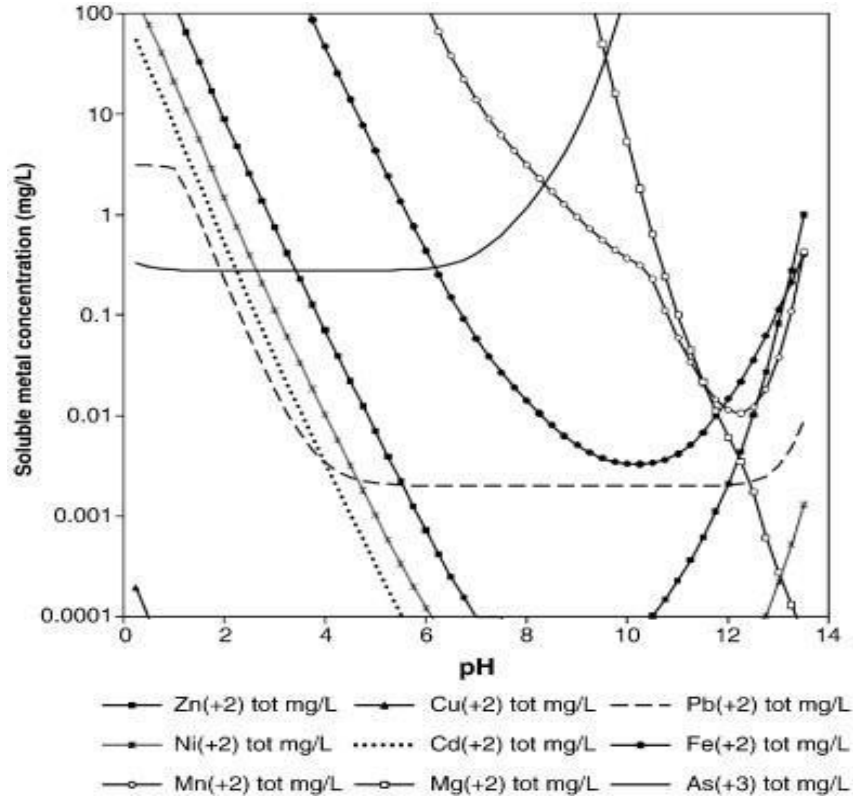
konusu giriş metal konsantrasyonlarında teorik ve gerçek HS- konsantrasyon profili ağır metallerin tamamının giderimi için yeterli olamamıştır.



Şekil 4.25. 150 mg/L Cr⁺⁶, 570 mg/L Cu ve 115 mg/L Fe ilaveli sAKKB’de pH’ya bağlı T-Cu profili



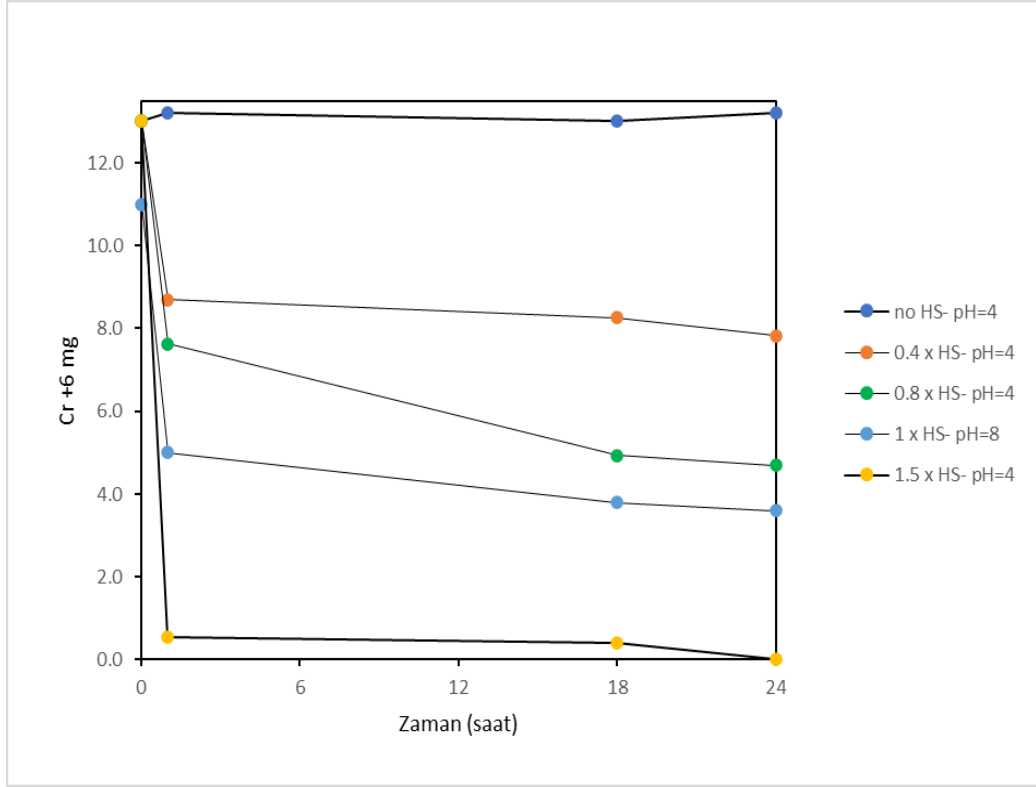
Şekil 4.26. pH’ya bağlı metal hidroksit çözünürlükleri (Lewis, 2010)



Şekil 4.27. pH'ya bağlı metal sülfür çözünürlükleri (Lewis, 2010)

4.4. Kesikli Deneyler

Kesikli deneylerde, 150 mL cam şişelere, 100 mL kadar metalsiz sentetik besin çözeltisi (Tablo 3.1) içinde nihai konsantrasyon 130 mg Cr+6/L olacak şekilde potasyum dikromat eklenerek ve pH 4'e getirilerek hazırlanan çözeltiden eklenmiş, 1 adet kontrol olmak üzere kalan 5 şişeye, stokiyometrik olarak mevcut Cr+6'nın indirgenmesi için ihtiyaç duyulacak HS⁻ miktarının (0,95 mg HS⁻/mg Cr+6) sırasıyla 0,4, 0,8, 1 ve 1,5 katı kadar HS⁻ (sırasıyla 8,7 ml, 17,4 ml, 34,8 ml) metalsiz beslenen reaktör çıkışından alınan ve 0,45 mikron şırınga ucu filtreden geçirilen süzüntüler ilave edilmiştir. Kesikli reaktörler 30 °C'de 175 rpm'de toplam 24 saat tutulacak şekilde çalkalamalı inkübatöre yerleştirilmiş, 1 saat, 18 saat ve 24 saat sonra reaktörlerden alınan numunelerde pH, sülfür, sülfat ve Cr⁺⁶ konsantrasyonları ölçülmüştür. Deneysel sonuçlar Şekil 4.28'de gösterilmiştir.



Şekil 4.28. Kesikli deneylerde zamana bağlı Cr^{+6} konsantrasyon profilleri



Şekil 4.29. Kesikli biyoreaktörlerin 24 saat sonraki görünüşleri

Kesikli deneylerden elde edilen sonuçlar ışığında Cr^{+6} 'nın biyolojik olarak üretilen HS^- varlığında indirgenmesi için stokiyometrik ihtiyacın 1,5 katı kadar sülfüre ihtiyaç duyulduğu bu reaksiyonun 1 saat içinde %96 seviyesinde Cr^{+6} indirgenmesi ile sonuçlanadığı ve kesikli biyoreaktörlerin deney sonunda renk ve bulanıklık durumları gözlemlendiğinde reaksiyonun elementel kükürt oluşumu ile sonuçlanacak şekilde ilerlediği çıkarımları yapılmıştır.

BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında yukarı akışlı sabit aktif karbon yataklı kolon reaktörde (sAKKB) organik madde ve sülfat varlığında sülfat indirgeyen bakterilerin (SİB) zenginleştirilmesi sağlanarak Cr^{+6} ve Cu yüklü asidik metal işleme atıksularında metal giderim ve nötralizasyon performansı incelenmiştir.

SİB zenginleştirme aşamasında sAKKB’de etanol oksidasyonu ve sülfat indirgeme prosesinde %99 sülfat indirgeme %93 kadar da KOİ oksidasyonunun gerçekleşmesi ile, indirgenen sülfat üzerinden stokiyometriye dayalı hesaplanan teorik değere eşit sülfür konsantrasyonu ($695\text{mgHS}^-/\text{L}$) elde edilmiş olup reaktör çıkışında pH 8,2’ye alkalinite ise ortalama $2.126\text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ değerine yükselmiştir.

sAKKB’nin 100mg/L ’ye kadar Cr^{+6} ilavesi ve 515 mg/L ’ye kadar Cu ilavesi ile pH 4’ ayarlanarak hazırlanan sentetik metal işleme sanayi atıksularından etanol ve sülfat varlığında sülfat indirgeme biyoprosesi ile metal giderim ve nötralizasyon performansının oldukça yüksek seviyede olduğu görülmüştür. Cr^{+6} ve T-Cr konsantrasyonları reaktör çıkışında sırasıyla $0,5\text{ mg/L}$ ve $0,2\text{ mg/L}$ ’nin altında kalarak %99 giderim performansı elde edilmiştir. T-Cu konsantrasyonu ise en yüksek $0,01\text{ mg/L}$ olarak ölçülmüştür.

Sülfat indirgeme prosesinde üretilen alkalinite ile pH $8\pm 0,5$ seviyesine çıkarılabildiği ve daha etkin metal giderimine katkıda bulunduğu gözlenmiştir. Cu’nun sülfür ile CuS olarak çöktürülmesi sırasında ortama salınan H^+ iyonları kaynaklı pH’nın ortalama 7,4’e gerilediği gözlenmiştir.

Özetle, sAKKB söz konusu konsantrasyonlarda mevcut metallerin %99 giderimi ve pH nötralizasyonunda başarılı olmuştur. Yaklaşık 100 günlük metal (Cr^{+6} ve Cu) ilaveli reaktör işletim süreci sonunda (g aktif karbon başına) 0.7 mg/g/gün ’e varan metal yükü nedeniyle reaktörde tıkanıklık oluşmuştur. Reaktör açılarak el ile karıştırılmış, 1/3 oranında yeni aktif karbon ile takviye edilmiş ve bir süre etanol ve sülfat ilaveli metalsiz sentetik atıksu ile beslenen sAKKB’nin oldukça hızlı recovery sağlanarak tekrar kararlı halde %97 seviyesinde sülfat indirgeme performansı elde

edilmiştir. Bu durumun aktif karbon üzerinde biyofilm halde büyütülen SRB popülasyonu sayesinde başarıldığı düşünülmüştür.

sAKKB'nin, 150 mg/L'ye kadar Cr^{+6} , 570 mg/L'ye kadar Cu ve 115 mg/L'ye kadar Fe^{+3} ilavesi ile pH 3,5 olacak şekilde hazırlanan sentetik atıksu beslenmek suretiyle işletildiği 30 gün kadar bir süreçte, sülfat indirgeme performansının hızlıca bozularak ilk 10 günün sonunda reaktörde HS^- konsantrasyonunun sıfıra ve pH'nın 3,5 seviyesine gerilediği gözlenmiştir.

Bu noktadan sonra giriş etanol ve sülfat seviyeleri sırasıyla 5.000 mgKOİ/L ve 5.000 mg/L seviyelerine artırılmıştır. Buna rağmen sülfat indirgeme performansı %21'e, KOİ oksidasyon performansı ise %40'a gerilemiştir. Bu durumda girişte beslenen metal türlerinin çöktürme yolu ile giderimi için gerekli sülfür üretilmemiştir. Yalnızca Cr^{+6} 'nın %99'lar seviyesinde indirgenebildiği fakat T-Cr gideriminin ortalama %80 olmakla birlikte pH'ya bağlı olarak %20'lere kadar ($\text{pH} < 6$) gerileyebildiği gözlenmiştir.

Bu çalışmada test edilen sistem ile ilgili en önemli tespit, pH'nın sülfidojenik bir biyoproseste metal giderimi için oynadığı kritik rol olmuştur. Sülfidojenik biyoprosesin verimliliği azaldıkça ortamda metalleri çöktürülecek yeterli miktarda sülfür bulunamamasına ilaveten, yeterli alkalitenin de üretilmesi ve bu nedenle oluşan düşük pH ortamında gaz fazına kaybedilen sülfür nedeniyle, etkin bir şekilde metal sülfür bileşiklerinin çöktürülememesi ve yüksek pH'da metal hidroksit olarak da çökmüş olabilecek metallerin, pH'nın düşmesi ile birlikte yeniden çözünür forma geçebilmeleri, istenen metal gideriminin elde edilememesinde rol oynamıştır.

Özetle bu çalışmadan elde edilen bulgular, düşük pH'ya ($\text{pH} 3,5$), yüksek konsantrasyonlarda ağır metale (100 mg/L'e kadar Cr^{+6} ; 515 mg/L'ye kadar T-Cu) sahip atıksularda, gerekirse dışarıdan sülfat ve organik madde (etanol) ilavesi ile oda sıcaklığında ve 24 saat hidrolik bekletme süresinde işletilen sabit aktif karbon yataklı sülfidojenik bir biyoreaktörde %100'e yakın metal giderimi ve ortalama pH 7,45'e kadar nötralizasyonun mümkün olduğunu göstermiştir. Sülfidojenik prosesin daha verimli hale getirilebilmesi için girişte sınırlı bir pH ayarlaması ve reaktörden belli

aralıklarla belli bir miktar aktif karbonun alınarak yenilenmesi gibi uygulamaların test edilebileceği düşünülmüştür.

Düşük pH değerine ve yüksek metal konsantrasyonuna sahip atıksular her ne kadar sülfat indirgeyen bakteriler ile başarılı bir şekilde arıtılabilse de, metal konsantrasyonlarının çok yüksek olduğu (>250 mg/L) durumlarda, sülfat indirgeyen bakterilerin aktivitelerinin azalmaması ve biyolojik aktivitenin devamının sağlanabilmesi için organik madde içeriği yüksek, metal içeriği düşük atıksularla seyreltme uygulanabilir. Örnek olarak bir gıda endüstrisi atıksuyu metalik bir endüstri atıksuyunun seyretilmesinde uygun olabilir. Gıda endüstrisi atıksuyunda bulunan kolay parçalanabilen organik madde sülfat indirgeme amacıyla kullanılabilirken aynı zamanda metallerin ve asiditenin de seyrelmesi sağlanabilir. Bu nedenle, söz konusu ölçekteki tesislerdeki uygulamalar için başlıca öneri bu çalışmanın sonuçlarından da gözlemlendiği üzere uygun bir seyreltme uygulanarak biyolojik proses ile hedeflenen metal giderimlerinin elde edilmesi olacaktır.

Küçük ve orta ölçekli metal işleme tesislerinde, yapılan işin niteliğinin ve buna göre uygulanan kesikli proseslerin müşteri taleplerine göre farklılık göstermesi ve yine kesikli sistemlerden rutin veya rutin dışı atık oluşabilmesi nedeniyle atıksu karakterizasyonunda değişiklikler olabilmektedir. Bu nedenle biyolojik sistemlerin bu tür tesislere uygun hale getirilmesi ve deşarj standartlarını sağlama güvenilirliğinin sağlanması noktasında biyolojik sistemin optimizasyonu ve diğer fiziksel ve kimyasal süreçlerle entegrasyonu ve metal geri kazanımının da elde edilebilmesi iyileştirmeye açık çalışma alanları belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, W.A., Zakaria, Z.A., Khasim A.R., Alias, M.A., Ismail S.M. 2010. "Pilot-Scale Removal of Chromium from Industrial Wastewater Using the ChromeBac™ System.", *Bioresource Technology*. 101(12), 4371-8.
- Akbal, F., Camcı, S. 2011. "Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation" *Desalination* 269, 214–222.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington DC, USA, 2005.
- Apte, A.D., Tare, V., Bose, P. 2005. "Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): field observations and theoretical assessment". *Journal of Hazardous Materials*, 121, 215–222.
- Arias, M. Y., Tebo, B. M. 2003. "Cr(VI) Reduction by Sulfidogenic and Nonsulfidogenic Microbial Consortia" *Applied and Environmental Microbiology*, 69 (3), 1847–1853.
- Basaran, G., Kavak, D., Dizge, N., Asci, Y., Solener, M., Ozbey, B. 2015. "Comparative study of the removal of nickel(II) and chromium(VI) heavy metals from metal plating wastewater by two nanofiltration membranes" *Desalination and Water Treatment* 57 (46), 21870-21880.
- Bondarczuk, K., & Piotrowska-Seget, Z. (2013). "Molecular basis of active copper resistance mechanisms in Gram-negative bacteria". *Cell biology and toxicology*, 29(6), 397–405.
- Chang I. S., Kim, B. H. 2007. "Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition", *Chemosphere*, 68(2), 218-26.
- Cirik, K., Dursun, N., Sahinkaya, E., Çinar, Ö. 2013. "Effect of electron donor source on the treatment of Cr(VI)-containing textile wastewater using sulfate-reducing fluidized bed reactors (FBRs)", *Bioresource Technology*, 133, 414–420.
- 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.
- Çalışkan, S., 2002. Bakır ve krom metallerinin seçicili ve konvansiyonel aktif çamur proseslerine etkileri. Bursa Uludağ Üniversitesi.
- Eccles, H., 1999. “ Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process?” *Trends in Biotechnology* 17 462-5.
- Edgar, R. C., Haas, B. J., Clemente, J. C., Quince, C., & Knight, R. 2011. UCHIME improves sensitivity and speed of chimera detection. *Bioinformatics*, 27(16), 2194-2200.
- Fernández, P.M., Viñarta, S.C., Bernal, A.R., Cruz, E.L., Figueroa, L.I.C. 2018. “Bioremediation strategies for chromium removal: Current research, scale-up approach and future perspectives.”, 208, 139-148.
- Filiz, E., 2007. Doğal kaynaklardan elde edilen absorbanlarla sulardan ağır metal giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi
- Ghosh, A. Das Saha, P. 2013. “Optimization of copper bioremediation by *Stenotrophomonas maltophilia* PD2”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (3), 159-163.
- Guha, S., Bhargava, P. 2005. “Removal of Chromium from Synthetic Plating Waste by Zero-Valent Iron and Sulfate-Reducing Bacteria” *Water Environ. Res.*, 77, 411.
- Huisman, J.L., Schouten, G. 2006. “Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry”, *Hydrometallurgy*, 83(1),106-113.
- Ighere, J. O., Honjoya, K., Chawla, R. C. 2015. “Using Ferrous Ion for the Reductive Degradation of Hexavalent Chromium” *Advances in Chemical Engineering and Science* 5, 15-22.
- Joutey, N.T., Sayel, H., Bahafid, W., El Ghachtouli. N. 2015. “Mechanisms of Hexavalent Chromium Resistance and Removal by Microorganisms.”, *Reviews*

of Environmental Contamination and Toxicology, 233, 45-69.

- Kabdaşlı, I., Arslan, I., T., Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, I., Tünay, O., 2009. Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. *J. Hazard. Mater.* 165, 838-845.
- Kaksonen, A.H., Riekkola-Vanhanen, M.L., Puhakka, J.A. 2003. "Optimization of metal sulfide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater". *Water Resources*, 37, 255–266.
- 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.
- Kathiravan, M.N., Ravikumar K.R., Karthick, R., Muthukumar, R. 2010. "Mass Transfer Studies on the Reduction of Cr(VI) Using Calcium Alginate Immobilized *Bacillus* Sp. in Packed Bed Reactor." , *Bioresource Technology*. 101(3), 853-8.
- Khezami, L., Capart, R. 2005. "Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies", *Journal of Haz. Mat.*, 123(1-3), 223–231.
- Lameiras, S., Quintelas, C., Tavares, T. 2008. "Biosorption of Cr (VI) using a bacterial biofilm supported on granular activated carbon and on zeolite", *Bioresource Technology*, 99 (4), 801-806.
- Lee, C.G., Lee, S., Park, J.A., Park, C., Lee, S.J., Kim, S. B., An, B., Yun, S.T., Lee, S.H., Choi, J.W. 2017. "Removal of copper, nickel and chromium mixtures from metal plating wastewater by adsorption with modified carbon foam" *Chemosphere* 166, 203-211.
- Leyva-Ramos, R., Martinez, J., Guerrero-Coronado, R. 1994. Adsorption of Cr(IV) from aqueous solutions onto activated carbon, *Water Sci. Technol.* 30, 191–197.
- Lowe, K. L., Straube, W., Little, B., Jones-Meehan, J. 2003. "Aerobic and Anaerobic Reduction of Cr(VI) by *Shewanella oneidensis*: Effects of Cationic Metals, Sorbing Agents and Mixed Microbial Cultures", *Acta Biotechnology*, 23 (2–3),

161–178.

Marchioretto, M. M., Bruning, H., Rulkens, W. 2005. “Heavy Metals Precipitation in Sewage Sludge, Separation Science and Technology”, 40 (16), 3393-3405.

Marsh, T., Leon, L., Michael, N. M., McInerney, J. 2000. “Physiochemical Factors Affecting Chromate Reduction by Aquifer Materials”, *Geomicrobiology Journal*, 17, 291–303.

Mohan, D., Pittman, C. U. 2006. “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water”, *Journal of Haz. Mat.* 137(2), 762–811.

Mokone, T.P., van Hille, R.P., Lewis, A.E. 2010. “Effect of solution chemistry on particle characteristics during metal sulfide precipitation” *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 351, Issue 1, 10-18.

Qian, J., Wei, L., Liu, R., Jiang, F., Hao, X., Chen, G. H. 2016. “An Exploratory Study on the Pathways of Cr (VI) Reduction in Sulfate-reducing Up-flow Anaerobic Sludge Bed (UASB) Reactor”, *Scientific Reports*, 6:23694, 1-12.

Ozkaya, B., Kaksonen, A. H., Sahinkaya, E., Puhakka, J.A. 2019. “Fluidized bed bioreactor for multiple environmental engineering solutions”, *Water Research*, 150, 452-465.

Pandiyan, J., Mahboob, S., Govindarajan, M., Al-Ghaim, K.A., Amed, Z., Al-Mulhm, N., Jagadheesan, R., Krishnappa, K., 2020. An assessment of level of heavy metals pollution in the water, sediment and aquatic organisms: A perspective of tackling environmental threats for food security. *Saudi Journal of Biological Sciences* ISSN 1319-562X.

Periasamy, K., Namasivayam C., 1996. Removal of copper(II) by adsorption onto peanut hull carbon from water and copper plating industry wastewater. *Chemosphere*, 32, 769-789.

Ramakrishnaiah C.R., Prathima, B. 2011. “Hexavalent Chromium Removal by Chemical Precipitation Method: A Comparative Study”, *International Journal of Environmental Research and Development*, 1 (1), pp. 41-49.

- Richard, F. C., Bourg, A. C. M. 1991. "Aqueous geochemistry of chromium: A review". *Water Research*, 25 (7), 807-816.
- Sahinkaya, E., Özkaya, B., Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A. 2007. "Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at low and high temperatures", *Biotechnology and Bioengineering*, 96, 1064–1072.
- Sahinkaya, E., Gungor, M., Bayrakdar, A., Yucesoy, Z., Uyanik, S. 2009. "Separate recovery of copper and zinc from acid mine drainage using biogenic sulfide". *Journal of Hazardous Materials*, 171, 901–906.
- Sahinkaya, E., Gunes, F. M., Ucar, D., Kaksonen, A. 2011. "Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water", *Bioresource Technology*, 102, 683-689.
- Sahinkaya, E., Kilic, A., Altun, M., Komnitsas, K., Lens, P.N. 2012a. "Hexavalent chromium reduction in a sulfur reducing packed-bed bioreactor", *Journal of Hazardous Materials*, 219-220, 253-259.
- Sahinkaya, E., Altun, M., Bektas, S. 2012b. "Bioreduction of Cr(VI) from acidic wastewaters in a sulfidogenic ABR", *Minerals Engineering*, 32, 38–44.
- Sedlak, D. L., Chan, P. G. 1997. "Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (11)i 2185-2192.
- Shakoori, A.R., Tahseen, S. & Haq, R.U. 1999 "Chromium-tolerant bacteria isolated from industrial effluents and their use in detoxication of hexavalent chromium", *Folia Microbiol* 44, 50–54.
- Somasundaram, V., Philip, L., Bhallamudi, S.M. 2009. "Experimental and Mathematical Modeling Studies on Cr(VI) Reduction by CRB, SRB and IRB, Individually and in Combination", *Journal of Hazardous Materials*, 30, 172(2-3), 606-17.
- Qin, X. Y., Chai, M. R., Ju, D. Y., Hamamoto, O. 2018. "Investigation of plating wastewater treatment technology for chromium, nickel and copper" *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 191, 012006.

İSKİ, Atıksuların Kanala Deşarj Yönetmeliğı, 2013.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Fatma Seda KUTLAR

Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti

Doğum Tarihi ve Yeri: 26 Ağustos 1993, Seyhan

Elektronik Posta: fatmasedakutlar@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Lisans	BAU Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü	2018
Yüksek Lisans	İMU, Lisansüstü Eğitim Bilimleri Enstitüsü Çevre ve Enerji Sistemleri Mühendisliği	2021

BURSLAR

119Y312 No'lu TÜBİTAK Projesi.

YABANCI DİLLER

İyi düzeyde İngilizce, orta düzeyde Rusça.

HOBİLER

Fotoğrafçılık, resim, gastronomi