

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANAEROBİK PERDELİ REAKTÖRLERDE (ABR) BAKIR VE ÇİNKO
İÇEREN ASİDİK MADEN SIZINTI SULARININ ARITIMI
VE
METAL GERİ KAZANIMI**

Zeynep YÜCESOY

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2011**

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANAEROBİK PERDELİ REAKTÖRLERDE (ABR) BAKIR VE ÇİNKO
İÇEREN ASİDİK MADEN SIZINTI SULARININ ARITIMI
VE
METAL GERİ KAZANIMI**

Zeynep YÜCESOY

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2011**

Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA danışmanlığında, Zeynep YÜCESOY'un hazırladığı "Anaerobik Perdeli Reaktörlerde (ABR) Bakır ve Çinko İçeren Asidik Maden Sızıntı Sularının Arıtımı ve Metal Geri Kazanımı" konulu bu çalışma 11/02/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA



Üye:

Doç. Dr. Özer G. NAR



Üye:

Doç. Dr. Sinan UYANIK



Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.



Bu Çalışma TÜBİTAK (Proje No: 108Y036) ve HÜBAK (Proje No: 1021) tarafından desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirimlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
1. GİRİŞ.....	6
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	11
2.1 AMS Oluşumu ve Karakterizasyonu.....	11
2.2 AMS Oluşumunu Etkileyen Faktörler.....	14
2.3 Metal-Sülfür Bileşiklerinin Mikrobiyal Oksidasyonu.....	16
2.4 AMS nin Çevre ve Canlı Sağlığına Etkisi.....	19
2.5 Mikrobiyal Kükürt Döngüsü.....	21
2.6 AMS' nin Taşınımının Engellenmesi.....	22
2.7 AMS' nin Yüksek Hızlı Aktif Biyoreaktör Sistemlerinde Arıtımı ve Metal Geri Kazanımı.....	25
2.8 Sülfat İndirgeyen Bakteriler için Elektron ve Karbon Kaynakları.....	28
2.8.1 Sülfat indirgeme için kullanılan biyoreaktör çeşitleri.....	32
2.8.2 İşletim şartlarının sülfat indirgeme verimi üzerine etkisi.....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
3.1 Biyoreaktör.....	37
3.2 Deney Prosedürü.....	38
3.3 Analitik Teknikler.....	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	41
4.1 Sülfat İndirgeme ve KOİ Oksidasyonu.....	41
4.2 Alkalinite Üretimi ve Metal Giderimi.....	47
4.3 Sülfat İndirgemesi İçin Elektron Akışı.....	53
4.4 Sülfür Dengesi.....	55
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	62
ÖZET.....	63
SUMMARY.....	65

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

ANAEROBİK PERDELİ REAKTÖRLERDE (ABR) BAKIR VE ÇİNKO İÇEREN ASİDİK
MADEN SIZINTI SULARININ ARITIMI VE METAL GERİ KAZANIMI

Zeynep YÜCESOY

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA
2011, Sayfa: 68

Sülfat (2-3 g/L), Zn ve Cu (toplam metal konsantrasyonu 0-500 mg/L) içeren sentetik asidik (pH 6-3) maden sızıntı sularının arıtımı, 35⁰C’de işletilen dört bölmeli anaerobik perdeli reaktörde (ABR) 250 gün boyunca çalışılmıştır. Sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) için karbon ve elektron kaynağı olarak etanol ($KOİ/SO_4^{2-} = 0,67$) kullanılmıştır. Sülfat indirgeme, KOİ oksidasyonu ve metal çöktürme performansları sırasıyla %70-92, %80-94 ve >%99 olarak belirlenmiştir. Sülfidojenik etanol oksidasyonu neticesinde atıksuyun pH değeri 3,0’dan 7,0-8,0’e kadar yükselmiştir. Organik oksidasyonu neticesinde üretilen elektronların sülfata akış oranı ortalama olarak %87 civarındadır. Atıksu pH’sının 3,0’e düşürülmesinin ve giriş metal konsantrasyonunun 500 mg/L’ye yükseltilmesinin ABR performansı üzerine olumsuz bir etkisi olmamış ve sülfat indirgeme nedeniyle üretilen alkalinite atıksuyun pH değerini nötral değerlere yükseltebilmiştir. Metal giderim performansı %99’un üzerinde olup, metaller metal-sülfür şeklinde çöktürülmüştür. Metal çökeleklerinin birinci bölmede çökerek ayrılması, reaktör performansını olumsuz etkilemeden metallerin geri kazanılmasına imkân sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Sülfat indirgeme, çinko giderim; Bakır giderim; Anaerobik perdeli reaktör; asidik maden sızıntı suları.

ABSTRACT

MSc Thesis

BIOTREATMENT OF COPPER AND ZINC CONTAINING ACID MINE DRAINAGE WATER IN ANAEROBIC BAFFLED REACTOR (ABR) AND METAL RECOVERY

Zeynep YÜCESOY

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA
2011, Page: 68**

The treatment of sulfate (2-3 g/L), Zn and Cu (total metal 0-500 mg/L) containing acid mine drainage water (pH 6.5-3), was studied in a four stage anaerobic baffled reactor (ABR) at 35°C for 250 days. Ethanol was supplemented ($COD/SO_4^{2-} = 0.67$) as carbon and electron source for sulfate reducing bacteria (SRB). Sulfate reduction, COD oxidation and metal precipitation efficiencies were 70-92, 80-94 and >99%, respectively. The alkalinity produced from sulfidogenic ethanol oxidation increased the wastewater pH from 3.0 to 7.0-8.0. The electron flow from organic oxidation to sulfate averaged 87%. Decreasing feed pH to 3.0 and increasing total metal concentrations to 500 mg/L did not adversely affect the performance of ABR and sufficient alkalinity was produced to increase the effluent pH to neutral values. More than 99% of metals were precipitated in the form of metal-sulfides. Accumulation of precipitated metals in the first compartment allowed metal recovery without disturbing reactor performance seriously.

Keywords: sulfate reduction; zinc removal; copper removal; anaerobic baffled reactor; acid mine drainage

TEŐEKKÖR

Tez çalıőmam sűresince bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeęer danıőmanım Sayın Doç. Dr. Erkan ŐAHİNKAYA'ya, tűm űniversite yaőantım sırasında dostluęunu benden esirgemeyen evre Műhendisi Ertunç URAL ve Ŭmit CEVİZ NAZ'a; laboratuar çalıőmalarım ve tez yazım sűrecimde yardıma ihtiyacım olduęu her anımda yanımda oldukları için deęerli meslektaőlarım ve arkadaőlarım Deniz UÇAR, Muhsin NAZ, Fatih M.GŬNEŐ ve Akben SÖNMEZ'e ve tűm okul hayatım boyunca baőta biricik kardeőim Mert YŬCESOY olmak űzere benden maddi manevi hiçbir yardımı esirgemeyen kıymetli aileme teőekkűrű bir borç bilirim.

Ayrıca, yapılan çalıőmaya maddi destek verdięi için TŬBİTAK'a (Proje no: 108Y036) ve HŬBAK'a (Proje no: 1021) teőekkűr ederim.

Zeynep YŬCESOY, 2011

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Metal sülfür ve metal hidroksit bileşiklerinin çözünürlük değerleri (25°C'de Çözünürlük çarpımı değerleri)	28
Çizelge 2.2. Hacimsel sülfat giderim aktivitesi üzerine sıcaklık, pH, e-donor, reaktör tasarımının etkisi	32
Çizelge 2.3. Çeşitli reaktör tiplerinin avantaj ve dezavantajları.....	33
Çizelge 3.1. Anaerobik perdeli reaktörün işletim koşulları	39
Çizelge 4.1. Reaktör işletimi sonunda 1. Bölmeden alınan çamur numunesine ait XRF sonuçları.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Güney Afrika'daki bir kömür madeninden çekilmiş AMS suları.....	8
Şekil 1.2. Rusya Norlisk'teki maden ve döküm tesisi drenaj suları	8
Şekil 2.1. Pirit oksidasyon mekanizmasının şematik gösterimi	13
Şekil 2.2. AMS oluşumunda mikroorganizmaların rolü.....	15
Şekil 2.3. Piritin demir ve kükürt oksitleyen asidofilik bakteriler tarafından oksidasyonu	18
Şekil 2.4. AMS'nin yarattığı çevresel kirlilik (a) Rusya'da bulunan bir maden sahasından kaynaklanan kirlilik; (b) ABD'de bulunan ve yüksek miktarda sülfat, nikel ve bakır içeriğine sahip AMS'nin yarattığı kirlilik; (c) Newyork'ta asitli maden drenajı kirliliği; (d) Bir asitli maden drenajı kirliliği görüntüsü	20
Şekil 2.5. Kükürt Döngüsü.....	22
Şekil 2.6. AMS oluşumunu engellemek için kullanılan toprak örtü.....	23
Şekil 2.7. Organik tabakanın kullanıldığı su örtüsü.....	24
Şekil 2.8. AMS arıtımı için biyotik ve abiyotik arıtım alternatifleri	27
Şekil 2.9. Sülfat indirgeme reaksiyonlarında kullanılan elektron vericiler.....	29
Şekil 2.10. Sülfat varlığında anaerobik bozunma prosesinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan anaerobik perdeli reaktör	37
Şekil 3.2. Çalışmalarda kullanılan anaerobik perdeli reaktör	38
Şekil 4.1. Reaktör işletimi süresince sülfat giderim performansı.....	42
Şekil 4.2. Reaktör işletimi süresince KOİ giderim performansı	43
Şekil 4.3 Kararlı halde (Steady state) işletilen reaktörün performansı. Farklı işletme periyotlarında her bir bölme için sülfat indirgeme (A) ve KOİ oksidasyonu (B).....	44
Şekil 4.4 Reaktör işletimi boyunca çözünmüş sülfür (A) ve asetat (B) değişimleri.....	46
Şekil 4.5. Reaktör işletimi boyunca çözünmüş alkalinite (A) ve pH (B) değişimleri.....	48
Şekil 4.6. Çözünmüş Zn (A) ve Cu (B) konsantrasyonlarının reaktör işletimi süresince değişimi	51
Şekil 4.7. Reaktör işletimi süresince çözünmüş Zn (A) ve Cu(B) giderim verimlerinin değişimi	52
Şekil 4.8. Elektronların sülfata akımı (A) ve sülfür dengesi (B).....	54

1. GİRİŞ

Günümüzde atıksularla birlikte yaklaşık bir milyon değişik kirleticinin doğal sulara verildiği tahmin edilmektedir. Bunların bir kısmı insan yaşamını doğrudan tehdit etmemekte ve uygun bir süre sonunda mineralize olarak zararsız hale gelebilmektedir. Ancak polisilik aromatikler, radyoaktif maddeler, pestisidler ve ağır metaller gibi bazı kirleticiler doğrudan insan yaşamını tehlikeye sokarlar. Bunlardan ağır metaller, organik kirleticilerin tersine su ekosisteminde doğal proseslerle elimine olmayarak, dip sedimanda birikmekte ve çeşitli proseslerle değişerek zamanla mobilize olup biyolojik zincir yolu ile insan bünyesinde birikerek kronik ve akut hastalıklara neden olurlar (Förstner ve Wittman, 1983).

Ağır metal kirlenmesinin en önemli kaynaklarından biri de madencilik sektörüdür. Ekonominin önemli sektörlerinden biri olan madencilik, ulusların sosyoekonomik kalkınmaları için gerekli olan enerji ve sanayinin temel hammaddelerini sağlayan tüm faaliyetleri kapsamaktadır. Madenler, ülkelerin doğal kaynaklarından biri olup, giderek artan talepleri karşılamak için işletilmeleri de kaçınılmazdır. Ancak kullanılmakta olan maden çıkarma metotlarına bakılmaksızın, her türlü maden işletmeleri yoğun olarak arazi bozulmalarına ve doğal çevrenin tahribine sebep olmaktadır. Bu faaliyetler sonucunda çevrede meydana getirilen değişiklikler ekolojik dengenin bozulmasına yol açmakta ve sonuçta canlılar zarar görmektedir.

Madencilik faaliyetlerinin sonucunda yüksek miktarda sülfat ve metal, düşük miktarda organik madde içeren sızıntı suları oluşur. Oluşan bu sızıntı sularına asidik maden sızıntı suları (AMS) denilmektedir. AMS yüksek sülfat ve metal konsantrasyonlarına sahip asidik sulardır. Kıymetli metal, uranyum ve kömür gibi madenlerin çıkarılması ve zenginleştirilmesi sırasında kükürtlü cevherler (özellikle pirit, pirotit ve markasit gibi metal sülfürleri içeren) ortaya çıkarak, hava ve su ile temas hazır hale gelirler. Bu kükürtlü bileşikler; hava, su ve bakterilerin

buldukları ortamda oksitlenerek asit üretirler. Kükürtlü minerallerin çözünmüş ferrik iyonları tarafından ikincil çözünmeye uğratılması ile çözeltinin asitliği daha da artmaktadır. Bu durumda birçok ağır metal (Pb, Zn gibi), sülfat konsantrasyonu yüksek olan bu asidik suda çözünmekte ve asidik maden sızıntı suları üretilmektedir (Paktunc, 1998).

Asidik atıksuların oluşumu şartların uygun olması durumunda, maden kapatıldıktan sonra bile onlarca hatta yüzlerce yıl devam edebilir (Bechard ve ark. 1994; Szczepanska ve Twardowska 1999).

AMS'nin çevresel etkileri birçok ülkede ve geniş bir alanda hissedilmiştir. Asidik maden sızıntı suları, yeraltı sularına ve toprağa bulaşabilmekle beraber aynı zamanda nehirler ve göllere de ulaşarak tüm su kaynaklarını tehdit edebilmektedir. AMS ile kirlenmiş su, ekosistemi doğrudan ve dolaylı yollardan etkileyebilir. Atıksulardaki asidite, balık solungaçlarına verdiği hasar gibi direk toksik etkiye ya da toksik metallerin çözünürlüğünün artması ile dolaylı etkiye sebep olabilir (Bayrakdar, 2009). Demir içeriği yüksek çökelekler su ortamlarının tabanında balıkların yumurtlamasına engel olurlar (Clarke 1995) ve sedimentler oksijenin difüzyonuna engel olarak bentik organizmaların ölümüne sebep olur (Robb 1994; Johnson 2000). Alıcı ortam içerisinde bulunan demir çökeleği, ortamın bulanıklığını arttırarak ışığın geçişini azaltır ve bu sebeple birincil üretime engel olur (Robb 1994; Johnson 2000). Bu durum AMS ile kirlenmiş sulardaki, besin zincirini olumsuz yönde etkileyebilir (Johnson 2000). Kirlenmemiş sular ile karşılaştırıldıklarında bu suların balıktan yoksun, plaktonik ve bentik olarak biyo çeşitliliğinin daha az olduğu görülür (Johnson 2000). Üstelik mikrobiyal topluluk yapısı ve işlevi bu sularda çok daha farklıdır (Mills ve Mallory 1987).

Şekil 1.1'de Güney Afrika'daki bir kömür madeninden çekilmiş fotoğraflarda AMS'nin çevreye olan etkileri gözükmektedir. Benzer şekilde, Rusya Norlisk'deki döküm tesisinden deşarj edilen metal içeren atıksuların çevreye verdiği olumsuz etkiler görülmektedir (Şekil 1.2) (Bayrakdar, 2009).



Şekil 1.1. Güney Afrika'daki bir kömür madeninden çekilmiş AMS suları (Anna Kaksonen)



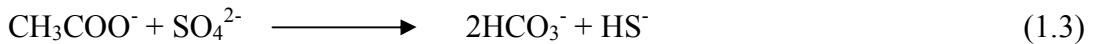
Şekil 1.2. Rusya Norlisk'teki maden ve döküm tesisi drenaj suları (Jaakko Puhakka)

Sülfat indirgeyen biyoprosesler, düşük maliyeti ve yüksek verimliliği dolayısıyla, AMS'nin kimyasal yollarla artımına bir alternatif olmuştur (Şahinkaya, 2009). Organik bileşiklerin varlığında, sülfat anaerobik şartlar altında sülfat indirgeyen bakterilerin aktivitesi sonucu H_2S 'e indirgenir ve ağır metaller (özellikle Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe), üretilen H_2S ile kararlı çökelekler oluştururlar.

Diğer taraftan, üretilen bikarbonat, atıksuyun pH'sının yükselmesine neden olur. Böylelikle, tek bir reaktör kullanılarak metal ve sülfat aynı anda giderilmekte ve pH nötral değerlere yükseltilebilmektedir (Kaksonen ve ark. 2003a,b; Nagpal ve ark. 2000a,b).

Metal içeren atıksuyun çözünmüş organik karbon içeriği oldukça düşüktür ve genellikle 10 mg/L' nin altındadır (Johnson, 2000). Bu nedenle, sülfat indirgemesi için uygun elektron verici ve karbon kaynağının eklenmesi gerekmektedir. Sülfat indirgeyen bakteriler (SİB), laktat, format, asetat, etanol ve hidrojen gibi düşük moleküler ağırlığa sahip maddeleri elektron kaynağı olarak kullanabilirler. Bazı SİB'ler organik substratları kısmen asetata kadar oksitleyebilirlerken, bazıları da tamamen CO₂'ye kadar oksitleyebilirler (Widdel 1988). Yüksek yüklemelerde, reaktör içinde asetatin birikebildiği ve bu durumun sülfür ve alkalinite üretimini düşürdüğü bilinmektedir (Şahinkaya 2009; Bayrakdar ve ark. 2009; Şahinkaya ve ark. 2007; Kaksonen ve ark. 2003a,b).

Laktat birçok SİB için iyi bir substrat olmasına rağmen, büyük ölçekli uygulamalar için, etanol gibi daha düşük maliyetli bir substrat gereklidir (Kaksonen ve ark. 2003a; Nagpal ve ark. 2000a). Etanol, karbon ve elektron kaynağı olarak kullanıldığında, alkalinite üretimi için asetat oksidasyonu şarttır (Denklem 1.1 ve 1.3) (Şahinkaya, 2009). Fakat laktat kullanılması durumunda, alkalinite birinci adımda bile üretilebilir (Eşitlik 1.2). Bu sebeple, etanol beslemesi durumunda, asetat birikmemesi ve alkalinite üretiminin durmaması için yükleme hızları dikkatli ayarlanmalıdır.



Literatürde farklı reaktör konfigürasyonları kullanılarak sülfat indirgeme ve AMS arıtım çalışmaları yapılmıştır. Konu ile ilgili literatür taraması Kaksonen ve Puhakka (2007) tarafından yapılan çalışmadan ulaşılabilir.

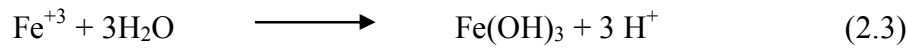
Anaerobik perdeli reaktör (ABR), yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörünün bir modifikasyonudur (Kaksonen ve Puhakka 2007). ABR'lerin anaerobik atıksu arıtımı ve granül oluşumunda oldukça etkili olduğu birçok çalışmada görülmesine rağmen (Uyanık ve ark. 2002 (a); Uyanık ve ark. 2002(b); She ve ark. 2006), sülfat ve metal içeren atıksuların biyolojik arıtımı için ABR'lerin potansiyeli, sadece Bayrakdar (2009) tarafından yapılan çalışmada araştırılmıştır. Bayrakdar (2009) tarafından yapılan çalışma, 108Y036 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiş olup, sadece çinko içeren AMS'nin ABR'de arıtımı araştırılmıştır. Bu çalışma ise yine 108Y036 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiş olup, hem çinko hem de bakır içeren AMS'nin ABR'de arıtımı ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Yapılan çalışmanın amaçları aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- 1-Etanolün karbon ve elektron kaynağı olarak kullanılması durumunda ABR'de sülfat indirgeme ve KOİ oksidasyon verimlerinin incelenmesi.
- 2-Farklı sülfat yüklemelerinde sülfat indirgeme veriminin incelenmesi.
- 3-Etanol oksidasyonundan oluşan asetatın sülfat indirgeyen bakteriler tarafından kullanımını etkileyen şartların belirlenmesi.
- 4-Farklı işletme koşullarında üretilen sülfür miktarının belirlenmesi.
- 5-Farklı çinko ve bakır yüklemelerinde sülfat indirgeme veriminin ve KOİ oksidasyon veriminin incelenmesi.
- 6-Farklı çinko ve bakır yüklemelerinde ağır metal gideriminin belirlenmesi.
- 7-Farklı giriş pH değerlerinde reaktör performansının ve alkalinite üretiminin incelenmesi.
- 8-ABR'nin her bir bölmesinin performansının incelenerek, kademeli reaktörün proses performansına etkisinin belirlenmesi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 AMS Oluşumu ve Karakterizasyonu

AMS özel bir atıksu olup, kükürt içeren madenlerin, pirit içeren kömür rezervlerinin ve çeşitli cevherlerin çıkarılması sırasında oluşur. AMS'nin oluşma mekanizması, kükürt içeren metallerin oksidasyonu ile aynıdır. Şöyle ki; pirit ve diğer kükürtlü minerallerin oksidasyonu Fe^{3+} ve sülfürik asit üretir. Hem kimyasal hem de biyolojik proseslerin birlikte ilerlemesiyle asidik, yüksek konsantrasyonlarda metal ve sülfat içeren AMS oluşur. Aşağıda ayrıntılı olarak verileceği üzere, AMS oluşumu anoksik koşullarda da gerçekleşebilmektedir. Sülfür oksitlenerek, yüksek konsantrasyonlarda metal ve sülfat içeren düşük pH değerlerine sahip AMS oluşturur (Sahinkaya ve Yucesoy, 2010; Sahinkaya ve Gungor, 2010; Nagpal vd. 2000). Dolayısıyla AMS; hava ve suyun kükürt içeren minerallerle (Özellikle de piritin (FeS_2)) teması sonucunda oluşur. Piritin oksidasyonu neticesinde AMS oluşumu aşağıdaki kimyasal reaksiyonlarla özetlenebilir;

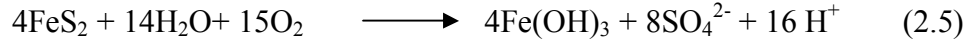


Denklem 2.1'e göre; pirit, demir ve sülfürik aside yükseltgenir ve bu reaksiyon her mol oksitlenmiş pirit için iki mol asit oluşturmaktadır. Aerobik koşullar altında, Fe^{+2} denklem 2.2'de gösterilen reaksiyon sonucu Fe^{+3} 'e yükseltgenir. Bu reaksiyonun hızı, bakterinin olmadığı durumlarda asidik koşullarda oldukça düşük; pH 5'e yakın değerlerde ise oldukça yüksektir. Düşük pH değerlerinde (2-3), bakteri mevcudiyeti, örneğin *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Fe^{+2} oksidasyon hızını kimyasal reaksiyon hızına kıyasla 10^6 kat artırır (Robb, 1994). Bu reaksiyon AMS üretiminde hız sınırlayan bir reaksiyondur. Oluşması muhtemel üçüncü reaksiyon ise su molekülünün parçalanmasına yol açacak olan demirin hidrolizidir. Bu reaksiyon

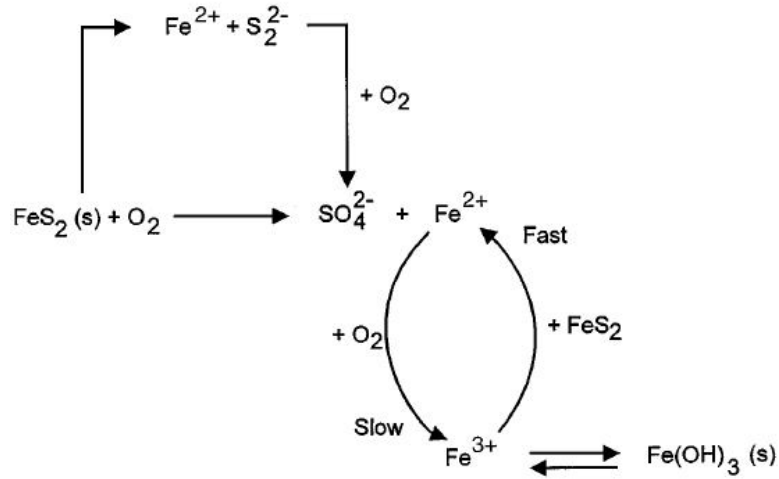
sonucunda 3 mol asidite üretilerek suyun pH değerinin düşmesine yol açacaktır. En son denklemin sonucu olarak oluşacak olan demir (III) hidroksitin ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) çökebilirliği suyun pH değerine bağlı olup, pH 3,5'in üzerinde katı çökelek oluşabilirken, bu pH değerinin altında ya çok az bir miktarda çökelek oluşmakta ya da hiç oluşmamaktadır. Ayrıca, pirit anoksik şartlar altında aşağıdaki reaksiyon ile de oksitlenebilir.



Yukarıdaki reaksiyonda, oksitleyici olarak Fe^{+3} kullanılmakta olup yukarıda verilen denklem 2.2'de üretilen Fe^{+3} , oksijenin tüketilmesiyle bu basamakta kullanılabilir. Dolayısıyla, pirit oksidasyonu başladıktan sonra, oksijen yokluğunda bile sürekli olarak devam edebilmektedir. Sonuç olarak asidik (pH 2-4), yüksek metal ve sülfat içeren AMS oluşmaktadır (Flege, 2001; Akcil ve Koldas, 2006). Oksijen varlığında pirit oksidasyon basamaklarının birleştirilmesiyle aşağıdaki reaksiyon elde edilebilir (Banks vd., 1997; Akcil ve Koldas, 2006);



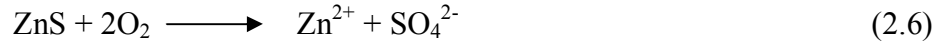
Madencilik aktiviteleri, oksijenin derin jeolojik yapılara sızmasına ve indirgenmiş durumda olan minerallerin oksidasyonuna sebep olur. Aynı şekilde, indirgenmiş kükürt mineralleri içeren mineraller dışarıya çıkarıldıklarında da oksidasyon gerçekleşebilmektedir. Yukarıda belirtildiği üzere sülfürlü minerallerin oksidasyonu asit üretmektedir. Pirit (FeS_2) oldukça yaygın bir şekilde bulunmakla birlikte, bu mineral As, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Hg, Mo, Pb, Re, Sb, Se, Sn ve Zn ile beraber de bulunabilir. Yukarıda bahsedildiği üzere, aerobik ve anoksik pirit oksidasyonu asit, sülfat ve metal salınımına yol açmaktadır (Banks ve ark., 1997). Özellikle doygun olmayan ve hava bulunan yapılarda pirit oksidasyonu gerçekleşmekte ve su seviyesinin yükselmesiyle beraber, metaller suda çözünerek yukarı çıkmakta ve alıcı ortama ciddi zararlar verebilmektedir. Pirit oksidasyonu ve ayrıca hız sınırlayan basamaklar Şekil 2.1'de verilmiştir (Banks ve ark., 1997).



Şekil 2.1. Pirit oksidasyon mekanizmasının şematik gösterimi

Kömür madenlerinde oluşan AMS genellikle ferros formunda demir içermektedir. Kömür madenlerinde oluşan AMS'nin pH değeri genellikle 4'ten daha yüksek olup, hızlı hidroliz ve çökme nedeniyle ferik (Fe⁺³) formunda demir içermezler. Kükürt içeren madenlerden oluşan ve pH değeri 2,5'in altında olan AMS'lerde ise hidroliz çok yavaş bir proses olup Fe⁺³ genellikle çökmeden suda kalır (Banks vd., 1997).

Diğer sülfür mineralleri piritte benzer şekilde oksitlenmekte olup, metal ve sülfat bırakırlar. Fakat ilginçtir ki; MS₂ formundaki (örnek pirit) metal sülfürlerinin oksidasyonu asit üretirken, genellikle MS formundaki metal sülfürlerin (örnek sfalerit) oksidasyonu asit üretmemektedir:



Oluşan metalin sonraki basamakta hidrolizi, asit üretebilmektedir, fakat sfalerit oksidasyon çözünmesinin modellenmesi sonucunda çinkonun kısmen hidrolizi nedeniyle pH değerinin 5,5'in altına düşme ihtimalinin olmadığı gösterilmiştir (Banks ve ark., 1997).

Oluşan AMS'nin içeriği pek çok farklılıklar gösterebilir. Çünkü AMS içeriği fiziksel, kimyasal, mineralojik ve mikrobiyolojik özelliklere bağlı olup bölgeden

bölgeye değişiklik gösterir. Maden işletmesinin tipi (kömür, metal ya da uranyum madeni olması) AMS kompozisyonunu önemli derecede etkiler.

Kömür rezervleri genellikle %1-20 oranında pirit ve organik kükürt içerebilmektedir (Johnson ve Hallberg, 2005). Dolayısıyla kömür ocaklarında ortam koşullarına bağlı olarak oldukça yüksek miktarda AMS üretilebilmektedir. Kükürt içeren diğer mineraller de, piritte benzer şekilde oksitlenerek oluşacak olan AMS'nin ağır metal (Cu, Fe, Ni, Zn, Al, Pb, As, Cd gibi) ve sülfat konsantrasyonunu arttırabilmektedir (Garcia vd., 2001). Alıcı ortamın doğal alkalinitesi düşük ise, asidik suların deşarj edilmesiyle birlikte mevcut alkalinite tüketilecek ve alıcı ortamda ciddi pH düşmeleri gözlenecektir. Ayrıca, yüksek konsantrasyonlarda oluşan ağır metal konsantrasyonları, alıcı ortamlardaki canlı hayatı olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Marcus, 1997).

2.2 AMS Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Asidik maden sızıntı suları üç durumdan oluşan bir grup tepkimedir. Yani AMS üretimi, atmosferik oksidasyon şartlarında ve çok yağışlı mevsimlerde transport kontrollü, az yağışlı mevsimlerde ve optimum sıcaklıkta biyolojik kontrollü, diğer dönemlerde ise kimyasal kontrollü bir süreçtir. Bu üç durumun hepsini etkileyen faktörlerden biri sıcaklıktır. Sıcaklık endotermik ve ekzotermik reaksiyonlarla ayrıca atmosferik değişimlerle bu üç durumu kontrol edebilir. Bu nedenle çökelmedeki mevsimsel değişiklikler ısı transferiyle sıcaklık kontrolüne, su akışı ile işlemin transfer karakteristiğine etki edebilir (Mills, 1999).

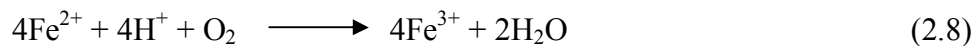
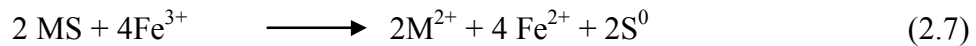
Maden yataklarında bulunan sülfür minerallerinin tipi, alkali minerallerin özelliği ve miktarı ve oksijenin varlığı AMS oluşumunu etkileyen başlıca faktörlerdir. AMS'nin oluşumunu etkileyen diğer önemli faktörler ise; ortamdaki sülfürlü ve alkali cevherlerin dağılımı, sıcaklık, pH, oksidasyon hızı ve sülfürlü cevherlerin yüzey alanıdır. AMS oluşumunda mikroorganizmalar da önemli bir rol üstlenmektedirler (Şekil 2.2). pH ve sıcaklık mikrobiyal gelişmeyi etkilediğinden dolayı biyolojik süreç

içeren minerallerin izolasyonu, alkali ilavesi, fosfat ilavesi, mikrobiyal kontrol gibi birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılabilir (Kaksonen, 2004).

Buradan da anlaşılacağı gibi AMS oluşumunu etkileyen faktörler kontrol altına alındığında AMS oluşumu belirli ölçülerde azaltılmış olacaktır.

2.3 Metal-Sülfür Bileşiklerinin Mikrobiyal Oksidasyonu

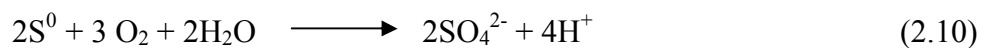
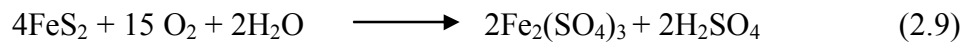
Metal sülfür bileşiklerinin mikrobiyal oksidasyonu özel bir grup olan asidofilik mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Bu bakteri grubu elementel sülfür ve diğer indirgenmiş kükürt bileşiklerini enerji kaynağı olarak kullanır. Ayrıca bazı asidofilik mikroorganizmalar, ferroz (Fe^{2+}) formundaki demiri ferik (Fe^{3+}) formuna oksitleyerek enerji elde ederler. En çok bilinen asidofilik mikroorganizma *Thiobacillus ferrooxidans* olup bu bakteri hem kükürt bileşiklerini hem de demiri oksitleyebilmektedir (Tichy ve ark., 1998). Asidofilik mikroorganizmalar tarafından üretilen ferik formundaki demir, güçlü bir oksidant olup pirit ve çalkopirit gibi metalik sülfür bileşikler içeren minerallerin oksidasyonunda önemli görev alır. Dolayısıyla, ağır metallerin çözünmesi Fe^{2+} oksitleyen bakterilerin mevcudiyetiyle hızlanacaktır. Çünkü ferros formundaki demirin, mikrobiyal olarak asidik ortamda oksidasyonu sonucunda oluşan ferik formundaki demir, proton saldırısı yoluyla düşük pH değerlerinde sülfürlü metal bileşiklerini oksitleyerek metalleri aşağıdaki reaksiyona göre çözünür forma getirir (Ozkaya ve ark., 2007). Mikrobiyal Fe^{2+} oksidasyonu pH 2-3 arasında, kimyasal oksidasyona kıyasla 10^5 - 10^6 kat daha hızlıdır (Bosecker, 1997). Mikrobiyal leach uygulamalarında MS biyolojik olarak üretilen Fe^{3+} tarafından kimyasal olarak yükseltgenir ve reaksiyon sonucunda Fe^{2+} üretilir (Denklem 2.7 ve 2.8) (Ozkaya ve ark., 2007).



Asidofilik kükürt ve demir oksitleyen bakteriler kemolitotrofik bakteriler olup, karbon kaynağı olarak CO_2 'yi kullanırlar. *T. ferrooxidans* 1940 yılında asidik maden

sızıntı sularından izole edilmiş olup, doğru bir şekilde tanımlanan ilk türlerden biridir. Diğer önemli bir tür olan *T. thiooxidans* ise sadece kükürt ve indirgenmiş kükürt bileşiklerini oksitleyebilirken, demir oksitleyememektedir. *T. ferrooxidans*'a kıyasla *T. thiooxidans* ferros formundaki demiri oksitleyememesinden dolayı, yalnız başına sülfürlü mineralleri oksitleyemezler. Fakat demir oksitleyebilen bir tür olan *Leptospirillum ferrooxidans* ile syntrofik bir ilişki içerisine girerek, metal-sülfür bileşiklerinin çözünmesine katkıda bulunurlar. *Leptospirillum ferrooxidans*, sadece demir oksidasyonu yapabilen fakat kükürt oksidasyonu yapamayan bir bakteridir (Tichy ve ark., 1998). Mezofilik bakterilere ilave olarak, son yıllarda termofilik asidofilik mikroorganizmalar üzerine de yoğunlaşmış olup optimum sıcaklığı 50⁰C, ve hatta 70⁰C ile 90⁰C arasında olan termofilik asidofilik bakteriler tanımlanmıştır. Hatta extreme (aşırı) termofilik olan ve 100⁰C'nin üzerinde yaşayabilen türler de izole edilebilmiştir. Bu türler sıcak ve düşük pH'ya sahip kendi kendini ısıtan kömür maden kalıntılarından izole edilmiştir. Kendi kendini ısıtma ise; egzotermik bir reaksiyon olan pirit oksidasyonu nedeniyle gerçekleşmekte olup, pirit asidofilik demir ve kükürt oksitleyen bakteriler için enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır (Tichy ve ark., 1998).

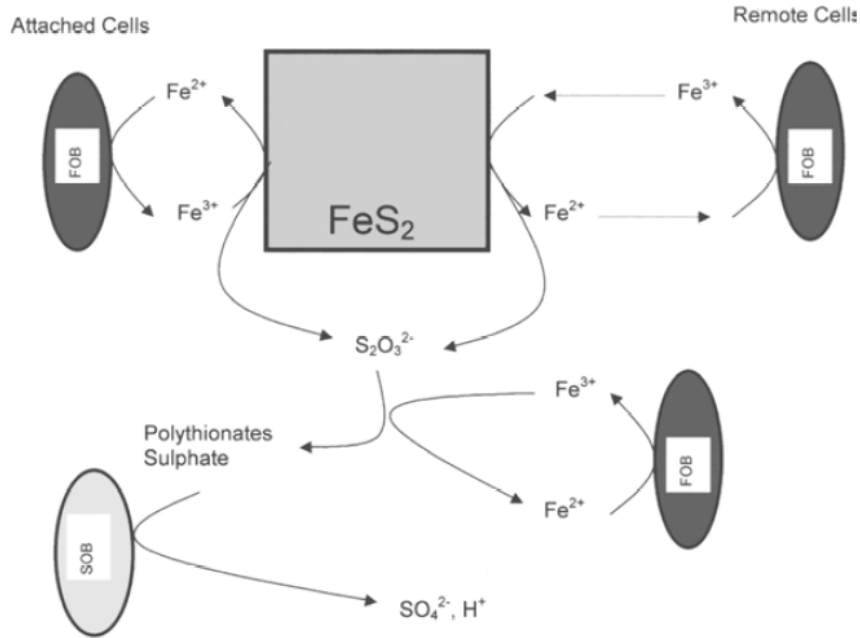
Literatürde, asidofilik mikroorganizmalarla metal sülfür bileşiklerinden metal çözünmesi için iki mekanizma önerilmektedir. İndirek mekanizmada; ferik demir kimyasal oksitleyici olarak davranarak metal sülfür bileşiklerini çözer. Ferrik demir, ferroz demirin mikrobiyal oksidasyonu sonucunda üretilir. Direk mekanizmada ise; hem demir hem de kükürt oksidasyonu yer alır. Piritin *T. ferrooxidans* ile oksidasyonunda hem demir hem de sülfür oksidasyonu önemlidir. Aşağıdaki denklemlerde görüldüğü üzere, hem pirit hem de kükürt oksidasyonu sonucunda asit üretilmektedir (Denklem 2.9 ve 2.10). Elementel kükürt kemolitotrofik veya fotoototrofik mikroorganizmalar tarafından oksitlenebilir (Tichy ve ark., 1998). Hem termofilik hem de psikrofilik kükürt oksitleyen bakteriler izole edilerek tanımlanmışlardır (Dopson ve ark., 2007).



Sülfürlü mineraller asitte çözünebilen sfalerit (çinko sülfür) ve asitte çözünmeyen pirit ve arsenopirit şeklinde ikiye ayrılabilir. Bu minerallerin oksidasyonunda tiyosülfat ve politionat olarak iki mekanizma söz konusudur (Schippers ve Sand, 1999). Asitte çözünebilen sülfürler, kükürt oksitleyen bakteriler tarafından kolaylıkla parçalanabilir. Bu modelde, mineral ilk olarak asit varlığında çözünür ve metal ile beraber hidrojen sülfür üretilir. Oluşan hidrojen sülfür mikroorganizmalar tarafından sülfürik aside oksitlenir ve böylece proses devam eder (Denklem 2.11 ve 2.12)



Asitte çözünemeyen metaller ise ferik iyonları tarafından kimyasal oksidasyona maruz kalır. Bu oksidasyona ait reaksiyonlar yukarıda özetlenmiş olup, proses aşağıdaki şekilde de özetlenmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Piritin demir ve kükürt oksitleyen asidofilik bakteriler tarafından oksidasyonu (Schippers ve Sand, 1999)

2.4 AMS'nin Çevre ve Canlı Sağlığına Etkisi

Madencilik faaliyetlerinde atık yönetiminin farklı aşamalarında doğru ve yeterli tedbirler alınmadığı müddetçe su kirliliğinin oluşması kaçınılmaz bir sonuçtur. Madencilik aktiviteleri sonucunda oluşan AMS; isminde de anlaşılacağı gibi çevre kirliliği açısından önem taşıyan asidite, ağır metaller ve yüksek konsantrasyonlarda organik madde içerir. Yüksek konsantrasyondaki metal içeriği sebebiyle biyoakümülyasyona meğillidirler (Dube ve ark. 2005). Eğer bu atıksular arıtılmadan doğaya verilirse, yer altı suları ve diğer su kaynaklarını kirleterek ekosistem içerisindeki canlı hayatını tehdit ederler (Filion 1989). Yeraltı sularına ve toprağa bulaşabilen bu metalürjik suların asıl kirlittikleri alan nehirler, göller ve haliçlerdir.

AMS sucul ekosistemi direk veya dolaylı yoldan etkileyebilir (Gray, 1997). AMS'den kaynaklanan asit, suyun pH'sını düşürerek balık solungaçlarına verdiği zarar ile direk toksik etkiye, AMS'nin içeriğinde yer alan çözülmüş metaller sucul hayat için toksik etkiye sahip olduğundan toksik metallerin çözünürlüğünün artmasıyla dolaylı etkiye sebep olur (Johnson, 2000). Demir oksit formları su dibinde bir tabaka oluşturur. Demir içeriği fazla olan çökelekler balıkların yumurtlamasına engel olurlar (Clarke, 1995). Ayrıca, bu çökelekler nedeniyle oluşan sediment tabaka oksijen difüzyonuna mani olacağından bentik organizma ölümüne sebep olacaktır (Robb, 1994; Johnson, 2000). Buna ek olarak karbondioksiti ve ozmotik basıncı artırır. Demir çökeleklerinin sebep olduğu bulanıklık ışık geçirgenliğini azaltacağından birincil üretime engel olur (Robb, 1994; Johnson, 2000). Buna bağlı olarak besin zinciri olumsuz yönde etkilenir.

Kapatılmış veya hala işletilmekte olan maden alanlarında artan atıksu seviyesi pH düşük olduğundan köprülerde, barajlarda, altyapı tesislerinde ve borularda korozyon etkisi yaratmaktadır (Jarvis ve Younger, 2000; Dugan, 1975).

AMS'nin deşarj edildiği alıcı ortamlar toksisite, asidite ve sertlik sebebi ile içme suyu, tarımsal, endüstriyel ve rekreasyon amaçlı kullanılmaz duruma gelebilirler (Dugan, 1975; Clarke, 1995). AMS' nin çevresel etkileri birçok ülkede tehlikeli boyutlarda gözlemlenmiştir. (Şekil 2.4)



Şekil 2.4. a



Şekil 2.4. b



Şekil 2.4. c



Şekil 2.4. d

Şekil 2.4. AMS'nin yarattığı çevresel kirlilik

(a) Rusya'da bulunan bir maden sahasından kaynaklanan kirlilik; (b) ABD'de bulunan ve yüksek miktarda sülfat, nikel ve bakır içeriğine sahip AMS'nin yarattığı kirlilik; (c) Newyork'ta asitli maden drenajı kirliliği; (d) Bir asitli maden drenajı kirliliği görüntüsü) (www.geoimages.berkeley.edu; www.dep.state.pa.us)

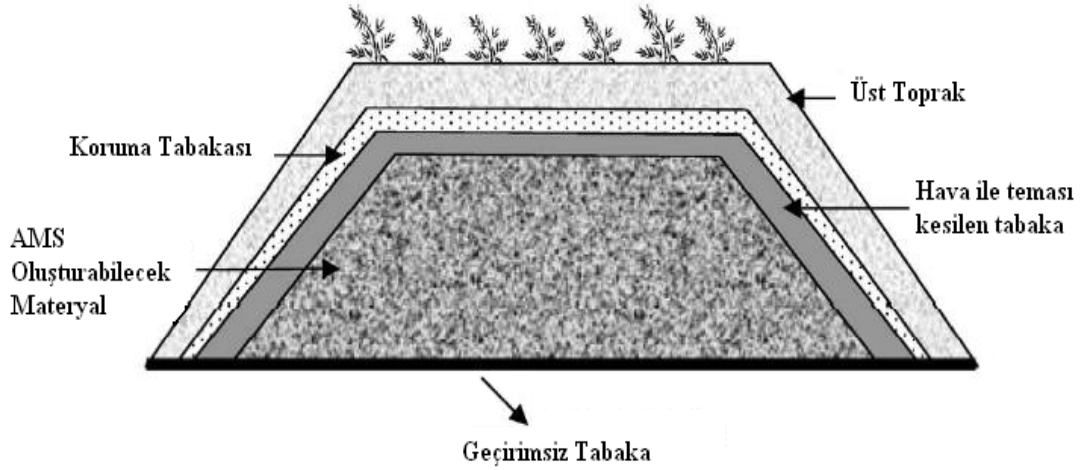
Görüldüğü gibi AMS oluşumunun ve taşınımının engellenmesi durumunda dahi sadece bunlar yeterli olmamış, uygun deşarj standartlarının sağlanabilmesi için arıtımı gerekli görülmüştür. AMS' nin doğal örtü üzerindeki olumsuz etkileri de düşünüldüğünde, bu etkileri giderebilmek amacıyla arıtım alternatiflerinin değerlendirilmesi gerekmektedir.

2.5 Mikrobiyal Kükürt Döngüsü

Kükürt bileşiklerinin çevredeki davranışı mikroorganizmalar tarafından oldukça etkilenmektedir. Şekil 2.5’de farklı oksidasyon seviyelerinde bulunan kükürt stokları verilmiş olup, bu stoklar sülfür (S^{2-}), elementel kükürt (S^0), sülfat ve organik sülfür bileşikleridir. Sülfat bileşikleri, kükürt elementinin en kolay taşınabilen formu olup suda yüksek konsantrasyonlarda çözünebilmektedir (Tichy ve ark., 1998). Kükürt doğada çok yaygın olarak bulunan bir elementtir. En büyük kaynağı ise denizlerde bulunan sülfattır. Diğer önemli kaynakları ise, kükürt içeren mineraller (pirit FeS_2 , çalkopirit $CuFeS_2$), fosil yakıtlar ve organik maddelerdir. Kükürt mikroorganizmalar için önemli bir element olup, aminoasitlerin ve enzimlerin bünyesinde bulunur. Kükürt döngüsünde dört önemli basamak vardır (Şekil 2.5) (Buitron, 2005);

1. Organik kükürtün mineralizasyonu
2. Asimilasyon (hücre üretimi için kullanma)
3. Kükürt ve sülfür oksidasyonu
4. Sülfat indirgeme

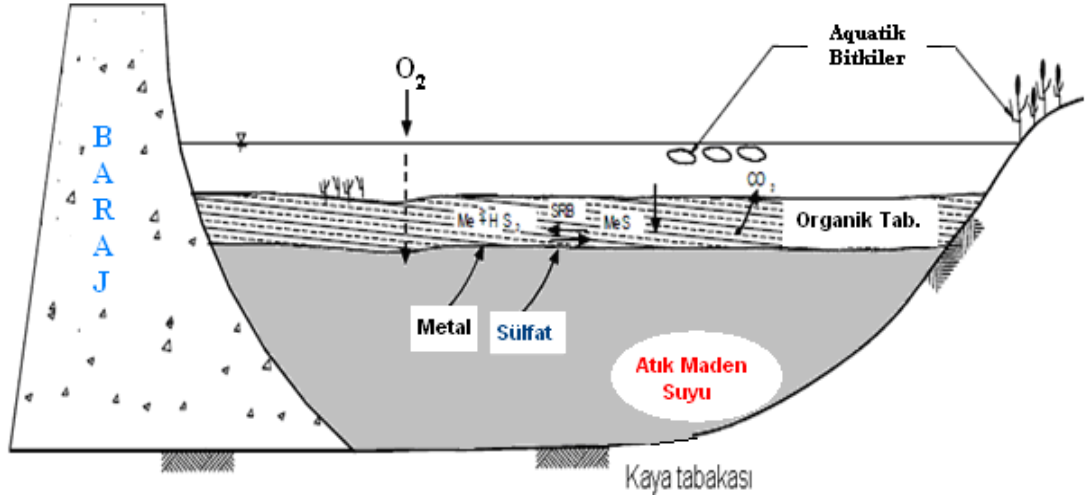
örtülerinin kullanımı; bölgenin topoğrafisine, hidrolojisine ve yakın bir yerde bu işlem için uygun bir su kaynağının bulunup bulunmamasına bağlıdır. Su örtüleri, oksijenin sudaki hızı sınırlı olduğundan, AMS için uzun zamanlı kaynak kontrolü olarak kullanılabilirler. Bazı metallerin su kolonuna yavaş bir hızda yayılıp su içerisindeki değerlerini zamanla arttırması, deşarj standartlarına uygun olmayan seviyelere ulaşmasına sebep olabilir. Bu durumda su örtüsünün deşarj edilmeden önce arıtılmasını gerektirir. Bununla ilgili yapılan bir çalışmada asit oluşumunu su örtüsü kullanımının %99,7'den fazla azalttığı saptansa da içeriğindeki metal konsantrasyonunu temsil eden Zn ve Cu konsantrasyonları 6 ve 4 mg/L olarak tespit edilmiştir (Kuyucak, 2002). AMS oluşumunun engellenmesi için kullanılan toprak ve su örtüler sırasıyla Şekil 2.6 ve 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.6. AMS oluşumunu engellemek için kullanılan toprak örtü (Johnson ve Hallberg, 2005)

Deşarj edilmeden önce arıtım gerektirdiğinden su örtüsü metodunun bu ihtiyacını azaltmak amacıyla etkinliği arttırılmalıdır. Bu nedenle maden sahasının üst kısmına su örtüsüne ek olarak bir organik madde tabakası da örtülebilir. Bu tabaka su tabakası içerisinde sucul bitkiler yetiştirilerek oluşturulabilir. Bu organik tabakanın en önemli avantajlarından biri su içerisinde difüzyonla dağılan oksijen, organik tabakada mevcut bakteriyel faaliyetlerle tüketilecektir. İkincisi ise; maden sahasındaki metaller su örtüye geçmeden organik tabakada tutulabilirler. Bu olay organik tabakadaki sülfat indirgeyen bakterilerin yardımıyla gerçekleşir. Bu

bakterilerin oluşturduğu sülfür ile metaller reaksiyona girerek çözünmeyen bileşikler oluştururlar. Metaller ile organik tabakada mevcut organik maddeler çözünmeyen kompleksler oluşturabilirler. Bakteriler ise bu aşamada biyobiriktirme yaparak metallerin su fazına geçmesini engelleyebilirler.



Şekil 2.7. Organik tabakanın kullanıldığı su örtüsü (Kuyucak, 2002)

AMS oluşumu için diğer bir kaynak kontrolü metodu ise; asit üreten ve asit tüketen materyallerin karıştırılması ve çevresel açıdan kabul edilebilir bir atık oluşturulmasıdır. Bu bağlamda, katı halde fosfat (örneğin apatit) pirit içeren madenlere eklenerek, +3 değerlikli demir iyonu demir (III) fosfat şeklinde çöktürülebilir. Böylece, sülfür içeren minerallerin oksidasyonu için kullanılan demir (III) miktarı azaltılmış olur. Fakat bu metot genellikle geçici bir çözüm olup, çözülmüş fosfatın hidrojen peroksit ile beraber uygulanarak piritin kaplanmasını sağlamak ve oksidasyonunu engellemek daha iyi bir çözüm olabilir. Eklenen peroksit, piriti oksitler ve demir (III) ortaya çıkar. Bu demir (III) fosfat ile reaksiyona girerek koruyucu bir tabaka oluşturarak, piritin hava ile temasını ve oksitlenmesini engeller (Johnson ve Hallberg, 2005).

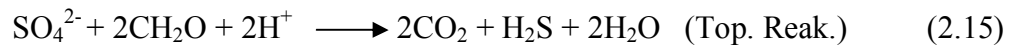
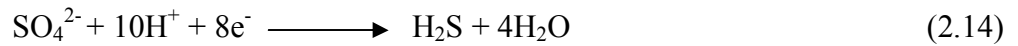
Sonuç olarak, litotrofik demir ve kükürt oksitleyen bakterilerin (kaya yiyen) AMS oluşumunda önemli bir rolü vardır. Dolayısıyla, bu bakterilerin aktivitelerini inhibe edebilmek için çeşitli kimyasallar laboratuvar ve arazi ölçekli olarak denenmiştir. Bu bağlamda, sodyum dodecyl sulfat (SDS) gibi anyonik

surfaktantların bu grup mikroorganizmalar üzerine ciddi toksik etki yaptıkları bilinmektedir. Fakat bu çözüm yolunun geçici olduğu ve bu tür kimyasalların belli aralıklarla yeniden eklenmesinin gerektiği gösterilmiştir (Johnson ve Hallberg, 2005).

Yukarıda bahsedildiği üzere, AMS oluşumunun kaynağında kontrolü oldukça zor olup, oluşan AMS'nin taşınımının engellenmesi suretiyle çevreye olan olumsuz etkisi azaltılabilir.

2.7 AMS' nin Yüksek Hızlı Aktif Biyoreaktör Sistemlerinde Arıtımı ve Metal Geri Kazanımı

Desulphovibrio sp. gibi sülfat indirgeyici bakteriler AMS'nin içeriğinde yer alan sülfatı (SO_4^{2-}) sülfüre (S^{2-}) dönüştürürken, anoksik ve indirgeyici şartlarda karbon kaynağı varlığında e^- alıcı olarak sülfatı kullanarak bikarbonat (HCO_3^-) oluşturabilmektedir (Dvorak vd., 1992; Kolmert ve Johnson, 2001; Luptakova ve Kusnierova, 2005). Reaksiyon 2.13'ten de görülebileceği gibi 1 mol SO_4^{2-} 'in indirgenmesi için 2 mol H^+ gerekli olup, bu da, ortamın pH değerinin yükselmesine neden olmaktadır.

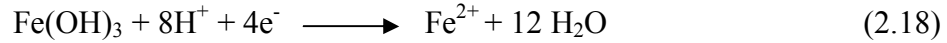


H_2S ' i meydana getiren sülfat indirgeme reaksiyonunda ilk olarak HS^- oluşur ve oluşan bu HS^- serbest hidrojen iyonu ile birleşerek reaksiyonu tamamlar. Oluşan H_2S metallerle (çinko, bakır, kurşun, demir, kadmiyum gibi) reaksiyona girer ve çözünmeyen metal kompleksleri meydana getirir. Çökelen bu kompleksler ile AMS'den metaller uzaklaştırılmış olur (Denklem 2.16) (Kaksonen, 2004; Johnson and Hallberg, 2005). Oluşan bikarbonat, alkalinitenin (pH) artmasına neden olmaktadır. Bu durum manganez ve demir indirgemesi, nötralizasyon prosesine önemli katkıda

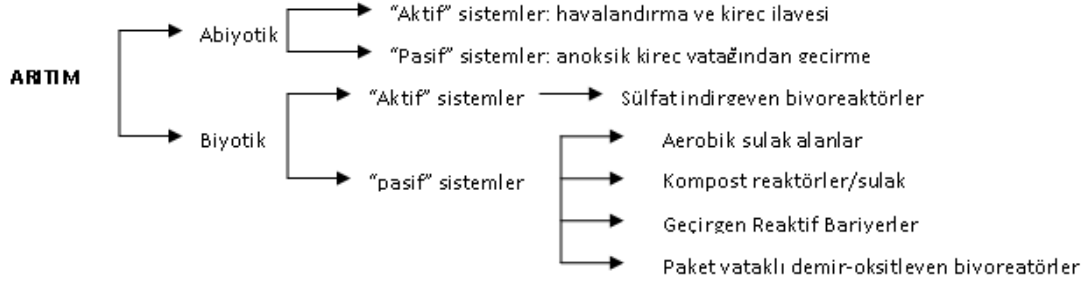
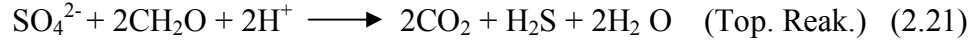
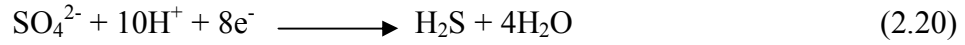
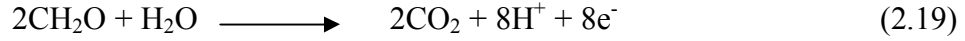
bulunabilmektedir. Ancak denklem 2.16’da da görüldüğü gibi çözünmeyen katı bileşikler oluştuğu sırada H⁺ iyonu üretilmektedir. Oluşan H⁺ iyonu pH değerini düşürebileceğinden çökelmeyen katı bileşikleri oluşturmak için indirgenmesi gereken SO₄ miktarından daha fazla miktarda SO₄ indirgenmesi gerekmektedir (Kaksonen, 2004).



Pseudomonas, *Clostridium* ve *Desulphovibrio* gibi heterotrofik bakteriler, anaerobik koşullarda son elektron alıcı olarak demiri kullanarak demir ve manganizi doğrudan indirgeyebilirler. Bu indirgenme gerçekleştiğinde yani Fe⁺³, Fe⁺²,e indirgendiğinde (Denklem 2.17 ve 2.18), AMS’den demirin giderilmesi daha da kolaylaşacaktır. Çünkü sülfat indirgenmesi sonucunda oluşan sülfid ile Fe⁺² ile reaksiyona girer. Böylece demirin uzaklaştırılması sağlanırken alkalinite oluşumu da artar. Kalıcı alkalilik durumu ise ortamdan sülfat indirgeme sırasında H₂S uzaklaştırıldığında sağlanır (Çiftçi ve Akçıl 2006).



Uygun bir elektron verici (organik madde, hidrojen) varlığında sülfat indirgeyen bakteriler sülfatı elektron alıcı olarak kullanarak H₂S ve alkalinite üretirler. Oluşan H₂S, metallerle reaksiyona girerek çözünmeyen katı metal bileşikleri oluştur ve AMS’den sülfat, asidite ve ağır metaller biyolojik yollarla giderilmiş olur. Sülfatın indirgenmesi için organik maddeye (elektron ve karbon kaynağı) ihtiyaç duyulmaktadır. Kükürt elementinin değerliği SO₄⁻² için +6 iken, bu değer H₂S için -2 dir. Dolayısıyla, SO₄⁻²’ın H₂S’e indirgenmesi için ortama elektron verilmesi gerekmektedir. Bu elektron, ortamda bulunan organik maddenin oksidasyonu ile sağlanabilir (Kaksonen, 2004; Kaksonen vd., 2003a,b, 2004; Johnson ve Hallberg, 2005). Reaksiyon 2.19 ve 2.20’den görülebileceği gibi 1 mol SO₄⁻²’ın indirgenmesi için 2 mol H⁺ gerekli olup, bu da, ortamın pH değerinin yükselmesine neden olmaktadır.



Şekil 2.8. AMS arıtımı için biyotik ve abiyotik arıtım alternatifleri (Johnson ve Hallberg, 2005)

Reaksiyon ayrıca aşağıdaki şekilde de yazılabilir (Kaksonen, 2004);



SO_4^{2-} 'ın H_2S 'e indirgenmesi oldukça önemlidir, çünkü oluşan H_2S metallerle çözünmeyen bileşikler oluşturarak AMS'den ağır metal uzaklaştırılmasını sağlar (Kaksonen, 2004; Johnson and Hallberg, 2005) (Denklem 2.16).

AMS arıtımı amacıyla kullanılan aktif ve pasif sistemler Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Biyoreaktör sistemleri pasif arıtım sistemlerine kıyasla üç önemli avantaja sahiptir; performansları daha kolay tahmin edilebilir, metaller seçici olarak çöktürülerek geri kazanılabilir ve çıkışta çok daha düşük sülfat konsantrasyonu elde edilebilir (Johnson ve Hallberg, 2005). AMS genellikle düşük organik madde konsantrasyonlarına sahiptir. Bu nedenle, sülfat indirgemek için elektron alıcısı olarak dışardan organik madde ilavesi gerekmektedir. Sülfat indirgeyen bakteriler laktat, format, asetat ve etanol gibi çok çeşitli düşük moleküler ağırlıklı organik maddeleri ve hidrojeni elektron kaynağı olarak kullanabilir. Kaksonen vd. (2003 a,b ve 2004) tarafından yapılan çalışmalarda, laktatın sülfat indirgeyen bakteriler için iyi

bir besin kaynağı olduğu gösterilmiştir. Sentetik olarak hazırlanmış ve 170-230 mg/L Zn, 58 mg/L Fe ve laktat içeren AMS arıtımı yukarı akışlı ve akışkan yataklı reaktörlerde çalışılmış ve her iki reaktör içinde çıkıştaki metal konsantrasyonlarının 0,1 mg/L'den daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, AMS pH değerinin sülfat indirgenmesi sırasında oluşan alkaliniteden dolayı 2,5-3'den 7,5-8'e kadar yükseldiği belirtilmiştir (Kaksonen vd., 2003b). Oluşan metal sülfür bileşikleri oldukça kararlı olup metal hidroksit bileşiklerine kıyasla çok daha kolay çökelebilirler (Çizelge 2.1).

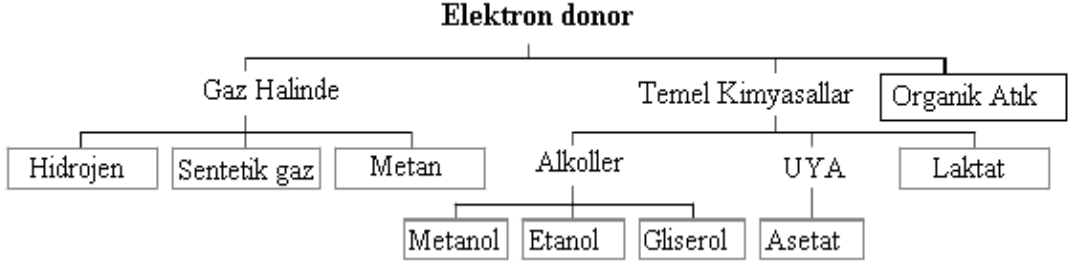
Çizelge 2.1. Metal sülfür ve metal hidroksit bileşiklerinin çözünürlük değerleri (25 °C'de Çözünürlük çarpımı değerleri) (Yong vd., 1992)

Metal Sülfür Bileşikleri		Metal Hidroksit	
Bileşik	Çözünürlük	Bileşik	Çözünürlük
MnS	$5,6 \times 10^{-16}$	Mn(OH) ₂	$2,0 \times 10^{-13}$
FeS	$1,0 \times 10^{-19}$	Fe(OH) ₂	$1,8 \times 10^{-15}$
NiS	$3,0 \times 10^{-21}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-16}$
CdS	$1,4 \times 10^{-23}$	Cd(OH) ₂	$2,0 \times 10^{-14}$
ZnS	$4,5 \times 10^{-24}$	Zn(OH) ₂	$4,5 \times 10^{-17}$
PbS	$1,0 \times 10^{-29}$	Pb(OH) ₂	$4,2 \times 10^{-15}$
CuS	$4,0 \times 10^{-38}$	Cu(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-19}$

2.8 Sülfat İndirgeyen Bakteriler için Elektron ve Karbon Kaynakları

SİB'ler; alkoller, (Liamleam ve Annachhatre, 2007; Widdel ve diğerleri, 2007), yağ asitleri, (Liamleam ve Annachhatre, 2007; Widdel ve diğ.,2007), hidrojen (H₂) (Van Houten ve diğ., 1994), karbon monoksit (CO) (Sipma ve diğ., 2007) ve metan (CH₄) (Nauhaus ve diğerleri, 2002) olmak üzere geniş bir yelpazede elektron vericiler kullanabilirler. Genel anlamda elektron vericileri üç guruba ayrılabilir (Şekil 2.9) :

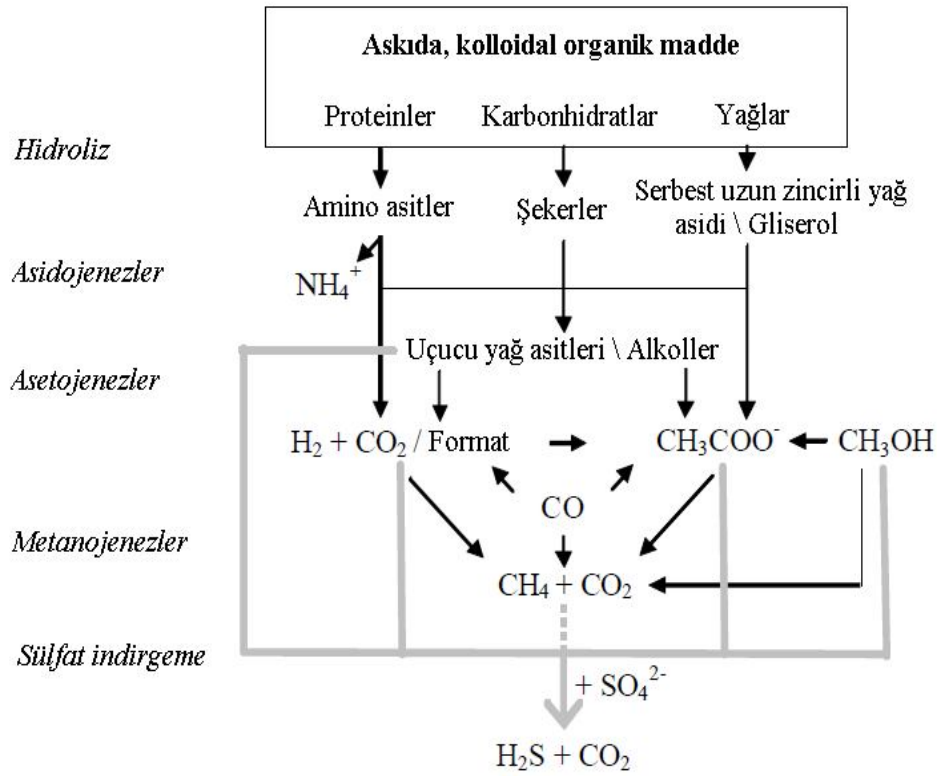
- Organik atık içeren sular,
- Bulk kimyasalları (oldukça konsantre saf sıvılar ya da çözünmüş tuzlar) ve
- Gaz halindeki elektron vericiler



Şekil 2.9. Sülfat indirgeme reaksiyonlarında kullanılan elektron vericiler

Organik içerikli atıksular

Gıda ve içecek endüstrilerinde, kağıt sanayilerinde, zirai ve evsel işlerin kullanımında organik içerikli atıksular üretilir (De Mes et al., 2003). Protein, karbonhidrat ya da atık yağ içeren atıksular içlerindeki elektron kaynaklarının tek tek damıtılmasıyla (Goncalves et al., 2007), kompost gübre karışımı (Zagury et al., 2006) ya da karma elektron kaynakları şeklinde verilmesiyle sülfat indirgeme (Coetser et al., 2006) için kullanılabilirler. Her ne kadar kompleks organik materyaller (bitki kalıntıları gibi) doğrudan sülfat indirgeyen bakteriler için kullanılamasalar da fermentatif bakteriler bu türdeki organik atıkları SİB'lerin kullanabileceği türdeki substratlara dönüştürebilirler (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Sülfat varlığında anaerobik bozunma prosesinin şematik gösterimi

Atıksudaki organik atıklar konsantre olmaları, biyolojik olarak kolay parçalanabilir olmaları, sabit kalite ve miktarda olduklarında, yıl boyunca temini kolay ve sülfat içeren atıksulara yakın olduklarında en ucuz ve en uygun elektron kaynaklarıdır. Ancak tüm bu şartların birden oluşmasına çok nadir rastlanır.

e-verici olarak ticari kimyasallar

Alkol ve uçucu yağ asitleri (UYA; Şekil 2.10) gibi birçok ticari kimyasal sülfat indirgeyen bakteriler için e-verici olarak kullanılabilir. En uygun elektron vericinin seçimi tek bir kriterle değil, etkinliği, fiyatı, oluşturacağı yan ürünler dikkate alınmalıdır. Etanol gerçek ölçekli işletmelerde e-verici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Weijma et al., 2002a). Gliserin pH 3,8'in altında bile sülfat indirgeme için kullanılabilir (Kimura et al., 2006). Asetat gibi uçucu yağ asitleri ve laktat (Kaksonen et al., 2006; Stucki et al., 1993) da e-verici olarak

kullanılabilir. Laktat, substrat modeli olarak mikrobiyal çalışmalarda kullanılır fakat gerçek ölçekli işletmeler için oldukça pahalı bir alternatiftir.

Gaz halindeki e-donorler

Gaz halindeki e-vericilerin iki önemli avantajı vardır; atıksu e-vericinin kullanılması ile atıksu hacmi artmaz ve e-verici çıkış suyunda bulunmaz ve ilave organik madde kirliliğine sebep olmaz. Gaz halindeki e-vericilerin dezavantajı ise; yüksek hacimde olmaları nedeniyle taşıma sırasında sıkıştırılmalıdırlar. Gaz halindeki kimyasalların elektron verici olarak kullanılması durumunda, gazın sıvı içerisindeki düşük çözünürlüğü sistemi sınırlayan en önemli etkidir (Yamamoto et al., 1976). Çizelge 2.2’de farklı elektron vericiler varlığında elde edilen sülfat indirgeme aktiviteleri sunulmuştur (Bijmans, 2008).

e-donor olarak Hidrojen

Karbon kaynağı olarak CO₂ ve e-donor olarak H₂ ile yüksek sülfat indirgeme hızı hem mezofilik hem de termofilik şartlar altında gösterilmiştir. Hidrojen çoğunlukla kömür veya benzinin gazlaşmasıyla veya doğal gazlardan üretilebilir.

Tüm e-donorler bütün uygulamalar için uygun değildir. Atık veya proses suyunun pH ve sıcaklık gibi faktörleri hesaba katılmalıdır. Bu faktörler prosesin verimliliğini ve bu nedenle maliyetini dahi etkileyebilirler. e-donor başına değişen ve prosesin toplam maliyetine eklenecek asetat veya metan üretimi nedeniyle e-donor kaybı olur.

Çizelge 2.2. Hacimsel sülfat giderim aktivitesi üzerine sıcaklık, pH, e-donor, reaktör tasarımının etkisi (Bijmans, 2008)

e-donor	pH [-]	Sıcaklık [°C]	Reaktör Tasarımı	Hacimsel Aktivite [gSO ₄ ²⁻ L ⁻¹ d ⁻¹]	Referans
Hidrojen	8.0	30	Gazlift Biyoreaktör	25	(van Houten, 2006)
Hidrojen	7.0	30	Gazlift Biyoreaktör	30	(van Houten ve diğ., 1994)
Hidrojen	7.0	55	Gazlift Biyoreaktör	8	(van Houten ve diğ., 1997)
Hidrojen	6.0	30	Gazlift Biyoreaktör	13	(van Houten ve diğ., 1995a)
Sentetik Gaz	7.0	30	Gazlift Biyoreaktör	7 ^a	(van Houten ve diğ., 1995b)
Sentetik Gaz	^b	35	Anaerobik Perdeli Reaktör	1.2	(du Preez and Maree, 1994)
CO	^b	35	Anaerobik Perdeli Reaktör	2.4	(du Preez and Maree, 1994)
CO	6.9	50-55	Gazlift Biyoreaktör	0.2	(Sipma 2007)
Format	6.0	30	Membran Biyoreaktör	29	(Martijn F.M. Bijmans, Bölüm 2, 2008)
Format	5.0	30	Membran Biyoreaktör	18	(Martijn F.M. Bijmans, Bölüm 3, 2008)
Metanol	7.5	65	Granül Harcanan Çamur Yataklı Reaktör	15	(Weijma ve diğ., 2000)
Etanol	8	35	Akışkan Yataklı Reaktör	5	(Kaksonen ve diğ., 2004)
Etanol	7	8	Akışkan Yataklı Reaktör	0.6	(Sahinkaya ve diğ., 2007)
Etanol	7.2	33	Membran Biyoreaktör	0.6 ^c	(Vallero ve diğ., 2005)
Asetat	8	35	Akışkan Yataklı Reaktör	65	(Stucki ve diğ., 1993)
Asetat	8	33	Granül Harcanan Çamur Yataklı Reaktör	10	(Dries ve diğ., 1998)

^a 80% H₂ 20% CO. ^b kontrolsüz ve değişken. ^c 50 g l⁻¹ NaCl ile yüksek tuz şartlarında işletilmiş biyoreaktör

2.8.1 Sülfat indirgeme için kullanılan biyoreaktör çeşitleri

Sülfat indirgeme amacıyla birçok reaktör çeşidi kullanılabilir. Bu reaktör tiplerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.3'de verilmiştir. Her ne kadar, ağır metallerin gideriminde en etkili yol, sülfür üreterek metalleri çöktürmek olsa da, suyun pH değeri, sıcaklığı, tuzluluğu ve içerdiği toksisiteden dolayı bakterilerin yaşamasının uygun olmadığı durumlar ortaya çıkabilmektedir. Bu tür durumlar için hat içi (in-line) ve hat dışı (off-line) proses uygulamaları geliştirilmiştir.

Çizelge 2.3. Çeşitli reaktör tiplerinin avantaj ve dezavantajları (Avantajlar “+” ile dezavantajlar “-“ ile gösterilmiştir) (Kaksonen ve Puhakka, 2007)

Reaktör Çeşidi	Avantaj veya dezavantajı
Tam Karışımli Anaerobik Reaktör	+ Tutarlı, güvenli ve hızlı denge koşulları - Düşük biyokütle alıkonma süresi
Anaerobik Kontak Proses	+ CSTR`a göre daha iyi biyokütle alıkonma süresi - Biyokütlenin pompalanması ile flok ve çamurun bozulması
Anaerobik Filtre Reaktör	+ CSTR`dan daha uzun çamur alıkonma süresi + Aşağı akışlı durumda yerçekimini kullanmak + Aşağı akışlı durumda etkili H ₂ S çıkışı -Yüksek enerji kaybı -Akımın kanallaşması
Akışkan Yataklı Reaktörler	+ Biyofilm oluşumu için geniş yüzey alan + Taşıyıcıda biyokütlenin yüksek alıkonma süresi + Verimli kütle transferi + Geri devirden dolayı girişin seyrelmesi + Tıkanmanın olmaması - Yüksek enerji ihtiyacı - UASB`ye göre biyokütle için daha düşük hacimler olabilir.
Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktörler	+ Biyokütle taşıyıcısı için masrafın olmaması + Tıkanıklığın olmaması + Yüksek performans - Proses başarısızlıkları boyunca biyokütle yıkanması - AFR`lere göre giriş kalitesindeki değişikliklere daha duyarlı
Anaerobik Hibrid Reaktörler	+ AFR`lere göre tıkanmaya karşı daha az duyarlı + AFR`lere göre daha iyi çamur giderimi + UASB`lere göre daha iyi biyokütle alıkonma
Anaerobik Perdeli Reaktörler	+ Uzun çamur alıkonma zamanı + Biyokütle taşıyıcı maddesinden dolayı masrafsız olması + Şok hidrolik ve organik yüklemelerde iyi tolerans gösterme

2.8.2 İşletim şartlarının sülfat indirgeme verimi üzerine etkisi

Sülfat indirgemenin gerçekleştiği koşullar, sülfat indirgeme verimini ve hızını önemli derecede etkilemektedir. Bu koşullardan bazıları seçilebilirken bazıları da atıksuya ya da ortam koşullarına bağlıdır. Sülfat indirgeme için önemli şartlar, sıcaklık, reaktör pH'sı sülfür konsantrasyonu ve çamur bekleme süresidir.

2.8.2.1 Sıcaklığın etkisi

Günümüzde birçok sülfat indirgeyen biyoreaktör mezofilik şartlarda (25–45°C) işletilirken termofilik (>45°C) şartlarda da işletilen reaktörlere de rastlanılmaktadır (Madigan et al., 2000). Sülfat indirgeyen bir bakteri türü için optimum bir sıcaklık ve işlem görebileceği bir sıcaklık aralığı vardır. Yüksek sıcaklıklarda bakterilerin hem büyüme hem de çürüme hızları artmaktadır. Net bir şekilde, biyoreaktörün soğutulması ya da ısıtılması için gerekli enerji ihtiyacı maliyeti arttırmaktadır. Bu nedenle reaktörün, sülfat içeren atıksuyun ya da proses atıklarının sıcaklığında işletilmeleri makul bir çözümdür. Elektron vericiye bağlı olarak, termofilik şartlarda sülfat indirgeme prosesi metanojenlere baskın hale getirilebilir. Örneğin; metanojenlerin 65°C'de ya da daha yüksek sıcaklıklarda büyümediği belirtilmiştir (Zinder et al., 1984).

Şahinkaya ve arkadaşları (2007) düşük (8 °C) ve yüksek (65 °C) sıcaklıklarda sülfüdojenik akışkan yataklı reaktörde demir içeren atıksuların arıtımı çalışılmıştır. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda işletilen reaktörler düşük ve yüksek sıcaklıklardaki maden sahalarından elde edilen sülfat indirgeyen bakteri kültürleri ile inoküle edilmiştir. Çalışmada etanolün asetata oksidasyonu ile hidrojen sülfür üretilmiş ve üretilen hidrojen sülfür de demirin çökeltilmesi için kullanılmıştır. Düşük sıcaklıkta (8 °C) asetat oksidasyonunun hız sınırlayan basamak olduğu vurgulanmıştır. Yüksek sıcaklıkta (65 °C) işletilen reaktörde asetat ve sülfat giderim oranları sırasıyla 52±12% ve 24±8% olarak bulunmuştur (670 mg/L gün asetat ve 1500 mg/L gün sülfat yüklemesinde). Sülfat indirgeme nedeniyle üretilen alkalinite pH değerinin 6,4'ten

7,5 civarına çıkmasını sağlamıştır. Sülfata olan elektron akış oranı da %65 olarak bulunmuştur. Çalışmada DGGE analizi de yapmış olup reaktör içinde 8 °C'de işletilen reaktörde *Desulfomicrobium apsheronum* ve *Desulfosporosinus* sp. ve 65 °C'de ise *Desulfotomaculum* sp. belirlenmiştir.

2.8.2.2 pH'nın etkisi

SİB'ler için en uygun pH genellikle nötral değerler ve çevresidir. Bu nedenle birçok sülfüdojenik biyoreaktör nötral pH değerlerinde işletilmiştir. Fakat nötral değerlerden farklı pH'larda sülfat indirgeme yüksek veya düşük pH değerlerine sahip atıksular için cazip olabilir. Metalurji ve madencilik endüstrilerinde büyük atıksular ve proses çıkış suları oldukça düşük pH değerlerine sahiptirler ve bu sular düşük pH değerlerinde sülfat indirgemeye ihtiyaç duyarlar. Asidik şartlar altında sülfür inhibisyonu genellikle sülfat indirgemesini olumsuz etkiler. Ancak aynı zamanda atıksuyun pH'sı SİB'ler ile arıtım sırasında yükselir.

2.8.2.3 Sülfürün etkisi

Sülfür SİB'ler de dahil olmak üzere birçok organizmayı inhibe eder. Farklı sülfür türlerinin (S^{2-} , HS^- and H_2S) etkileri üzerine çok çeşitli verilere literatürde rastlanabilir. Ancak genellikle serbest sülfür pH'nın 7,5'ten düşük olduğu durumlarda inhibisyon etkisi en yüksek olan türdür (Moosa and Harrison, 2006; O'Flaherty et al., 1998). pH 7,5'ten sonra H_2S fraksiyonu oldukça düşüktür ve bu durumda toplam sülfür inhibe edici duruma geçer (Moosa and Harrison, 2006; O'Flaherty et al., 1998). Ancak sülfür inhibisyon mekanizması tam anlaşılmış değildir. Serbest haldeki sülfürün hücre membranından içeri sızarak öncelikle stoplazma içinde sitokromlarda demir ve diğer canlı için gerekli demir içeren hücre içi bileşiklerle reaksiyon verdiği varsayılmaktadır (Madigan et al., 2000).

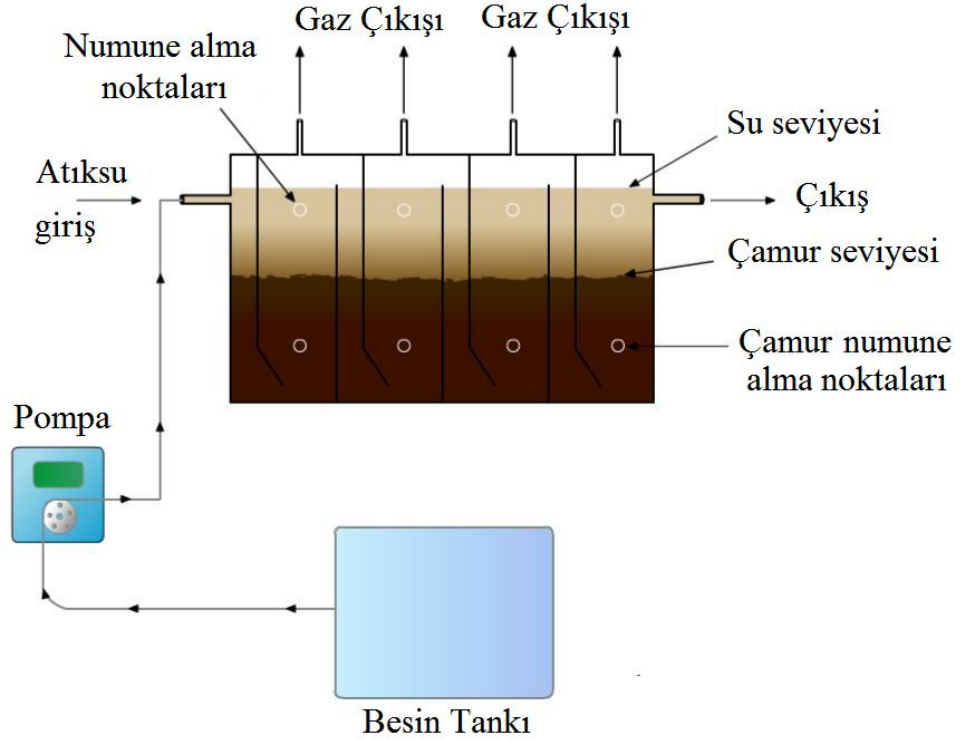
2.8.2.4 Çamur bekleme süresinin etkisi

Sülfat indirgeyen biyoreaktörlerde SİB'ler ortamda bulunan elektron vericileri için metanojenlerle ve homoasetojenlerle rekabet içerisindedirler. SİB'ler, metanojenlere nazaran elektron vericilerden çok daha fazla enerji elde ederler ve ortama daha kolay hakim olabilir. Fakat metanojenler oldukça çok yönlü bakterilerdir ve sülfat indirgemenin baskın olduğu reaktörlerde hayatta kalabilirler. SİB'ler ile metanojenler arasındaki rekabet çamur bekleme süresine bağlı olarak değişebilir (Esposito et al., 2003).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Biyoreaktör

Daha önceden yaklaşık 300 gün boyunca laktat ve sentetik AMS ile beslenen (Bayrakdar ve ark. 2009), laboratuvar ölçekli bir ABR (Şekil 3.1 ve 3.2), mevcut çalışma için kullanılmıştır. Reaktörün toplam uzunluğu yaklaşık 58 cm, genişliği 19,5 cm ve yüksekliği 35,5 cm civarında olup toplam hacmi 40 L'dir. Reaktör dört eşit hacimli bölmeye ayrılmış olup, yönlendirme perdeleri sayesinde, atıksuyun sürekli olarak çamur yatağı içerisinde aşağıdan yukarıya doğru hareket etmesi sağlanmıştır. Reaktörün yaklaşık yarısı bakteri ile doldurulmuş olup, aktif biyokütle hacmi olan 20 L hesaplamalarda göz önüne alınmıştır. Reaktör sıcaklık kontrollü odada 35 °C'de işletilmiştir. Hidrolik bekleme süresi (HRT) çalışma boyunca 2 günde sabit tutulmuştur. Bunun için, reaktör sentetik atıksu (pH 3–7,0) ile 10 L/gün debisiyle beslenmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan anaerobik perdeli reaktör



Şekil 3.2. Çalışmalarda kullanılan anaerobik perdeli reaktör

Mikro ve makro besin maddeleri içeren sentetik atıksudaki (Bayrakdar ve ark. 2009) sülfat konsantrasyonu 2000 veya 3000 mg/L'de tutulmuştur (Çizelge 3.1). Sitokiyometrik olarak sülfatı hidrojen sülfüre indirgemek ve etanolü tamamen CO₂ ve H₂O'ya oksitlemek için çalışma boyunca, KOİ/SO₄⁻² oranı, 0,67'de sabit tutulmuştur. (Denklem 1.1 ve 1.3). Besin çözeltisi günlük olarak hazırlanmıştır. Besin tankında KOİ giderimi, Cu ve Zn çökmesi ve sülfat indirgenmesi gözlenmemiştir. Şekil 3.2'de çalışmalarda kullanılan ABR'ye ait fotoğraf sunulmuştur.

3.2 Deney Prosedürü

Etanolla beslenen ABR'nin performansı, 250 gün boyunca farklı organik, sülfat ve metal yüklemeleri ile test edilmiştir (Çizelge 3.1). İlk olarak, etanol oksitleyen sülfat indirgeyen bakterileri (SİB)'leri zenginleştirmek için, reaktör metal içermeyen 2000 mg/L SO₄⁻² konsantrasyonuna sahip bir çözelti ile beslenmiştir (Periyot I, günler 0-42). Daha sonra, reaktör performansı; artan metal, sülfat ve organik yüklemeler ile azalan pH değerlerinde araştırılmıştır. Düzenli aralıklarla (haftada 3-4 defa) reaktör girişinden ve her bölmeden alınan numunelerde; pH,

alkalinite, toplam uçucu yağ asitleri (VFA), KOİ, sülfat, çözülmüş sülfür ve çözülmüş ve toplam metallerin (Zn ve Cu) ölçümü yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Anaerobik perdeli reaktörün işletim koşulları

Parametre	Periyotlar						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Gün	0-42	42-100	101-129	129-173	173-204	204-234	234-243
<i>Besin sülfat konsantrasyonu (mg/L)</i>	2000	2000	2000	2000	3000	3000	3000
<i>Besin etanol konsantrasyonu (mg KOİ/L)</i>	1340	1340	1340	1340	2010	2010	2010
<i>Toplam metal konsantrasyonu (mg/L)</i>	0	50-100	150	200	300	400	500
<i>Besin pH</i>	6-6,5	5	5	5-4	4	4	3

3.3 Analitik Teknikler

Sülfat, çözülmüş sülfür, çözülmüş metal (Zn ve Cu) ve KOİ ölçümünden önce numuneler Hettich Rotofix 32 santrifüj kullanılarak 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Toplam sülfür, Shimadzu UV-1601 spektrofotometre kullanılarak, Cord-Ruwisch (1985) tarafından tarif edilen metot izlenerek ölçülmüştür. Sülfat konsantrasyonunun ölçümü için standart metotlarda verilen türbidimetrik metot kullanılmıştır. KOİ ve alkalinite de standart metotlara göre ölçülmüştür (APHA 1999). KOİ ölçümlerinden önce, numune pH'sı H₂SO₄ kullanarak 2'nin altına düşürülmüş ve H₂S'nin giderilmesi için numuneler N₂ gazı ile 5 dakika havalandırılmıştır. Toplam uçucu yağ asidi (VFA) konsantrasyonu Alvarez ve ark. (2007) tarafından tarif edilen prosedür takip edilerek ölçülmüştür. Asetat ölçümleri için numuneler HCl ile asitlendirildikten sonra, 30mx0,25mm (ID)x0,50 µm (film) FFAP kolon ve FID dedektörü ile donatılmış bir gaz kromatografi kullanılmıştır. Çözülmüş Zn ve Cu ölçümleri için, numuneler önce 0,45 µm polietersülfon Membran şırınga filtre ile filtrelenmiş ve sonrasında konsantre HCl ile Zn ve Cu partiküllerinin çözünmesi için pH 2,0'ye kadar asitlendirilmiştir. Toplam Zn ve Cu

konsantrasyonlarının ölçümü sırasında, örnekler önce Zn ve Cu partiküllerinin çözünür hale geçmeleri için konsantre HCl ile asitlendirilmiştir. Sonrasında, örnekler biyokütle ve diğer partiküllerin giderilmesi için 0,45 µm filtre ile filtrelenmiştir. Metal konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrofotometre (Varian AA 140) ile ölçülmüştür. Reaktör işletiminin sonunda (gün 245) bölme 1'den çekilen çamur örneklerinin elementel bileşiminin analizini yaptırmak üzere hizmet alımı yapılmış ve çamur numuneleri X-Ray florans spektrofotometre (XRF) ile analiz ettirilmiştir (Erciyes Üniversitesi, Merkezi Laboratuvarı).

Tüm ölçümler en az iki defa yapılmıştır. Ortalama değerler ve standart sapmalar tezde sunulmuştur.

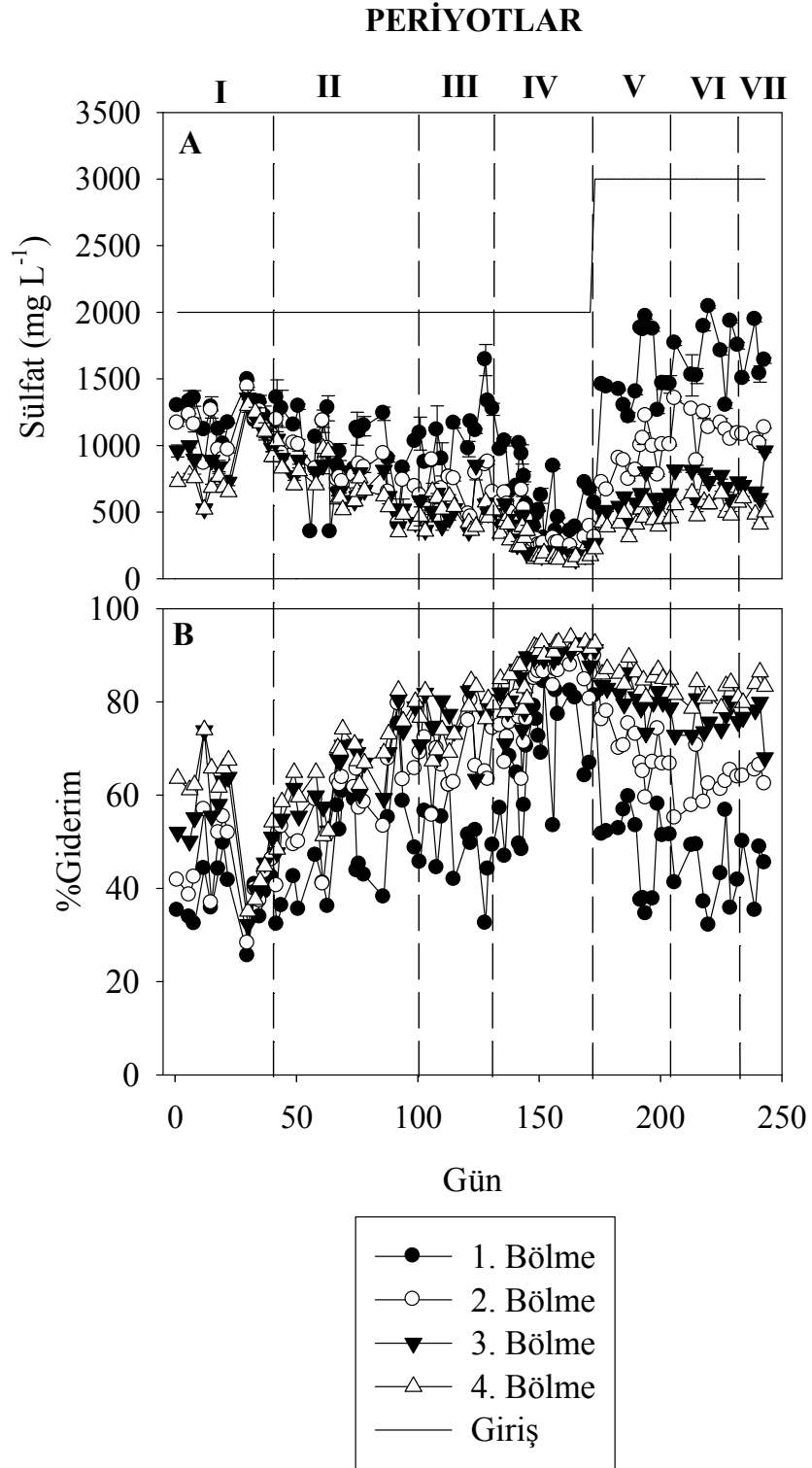
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 Sülfat İndirgeme ve KOİ Oksidasyonu

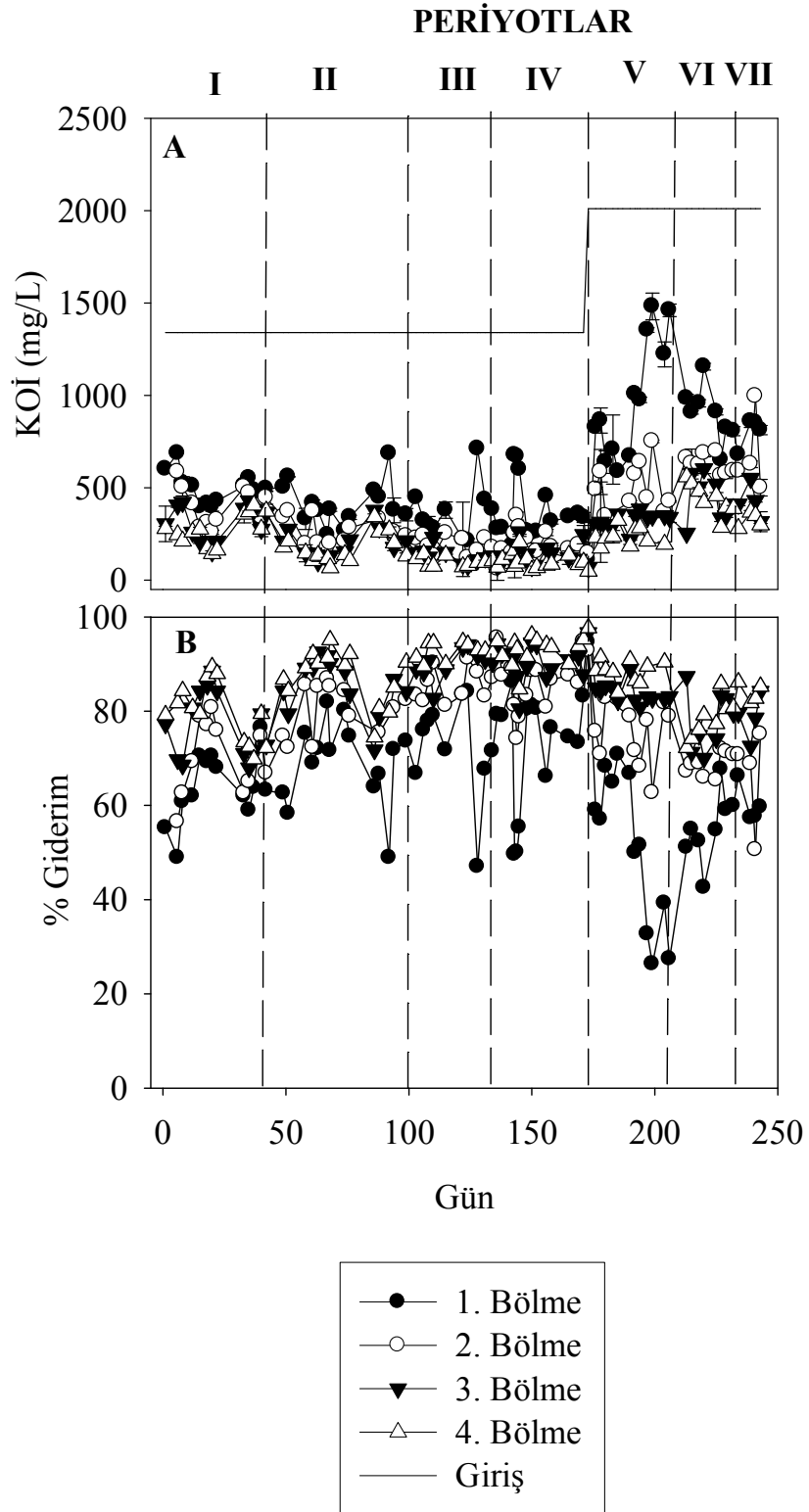
Sülfat indirgeme ve KOİ oksidasyonu açısından ABR'nin performansı, sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir. Reaktör önceki çalışmada (Bayrakdar ve ark. 2009) 300 günden daha fazla bir süre ile laktat içeren sentetik atıksu ile beslendiğinden herhangi bir duraklama dönemi (lag faz) olmaksızın %65 sülfat ve %80 KOİ giderimi ile başlamıştır.

Elektron vericinin laktat iken etanol olarak değişimi sırasında, yüksek sülfat indirgemesi ve KOİ oksidasyonu gözlenmiştir. Dolayısıyla, elektron verici ve organik karbon kaynağı olarak kullanılan laktatın etanol ile değişimi reaktör performansını olumsuz bir şekilde etkilememiştir. Benzer bulgu Kaksonen ve ark. (2003)b tarafından da rapor edilmiştir. Reaktör işletiminin ilk döneminde, sülfat indirgenmesi ve KOİ oksidasyonu sırasıyla ortalama %60 ve %80 civarındadır. Reaktör performansı IV. döneme kadar artmıştır ve bu dönemde sülfat indirgeme ve KOİ oksidasyon verimleri sırasıyla yaklaşık olarak %92 ve %95'e ulaşmıştır (Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3). Sülfat ve KOİ konsantrasyon profilleri genel olarak kararlıdır ve çalışmanın tüm aşamasında benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Başlangıç döneminde (1. dönemde) bölme 4'te sülfat değeri 1000 mg/L'ye ulaşmış ve IV. dönemin sonuna kadar devamlı azalarak yaklaşık olarak 200 mg/L değerine düşmüştür (Şekil 4.1). Benzer şekilde, KOİ değeri, başlangıç döneminde (1. dönem) bölme 4'te 270 mg/L'ye ulaşmış ve başlangıç dönemi sonrasında 100 mg/L'ye düşmüştür. IV. dönemin sonuna kadar da bu değerde kalmıştır (Şekil 4.2).

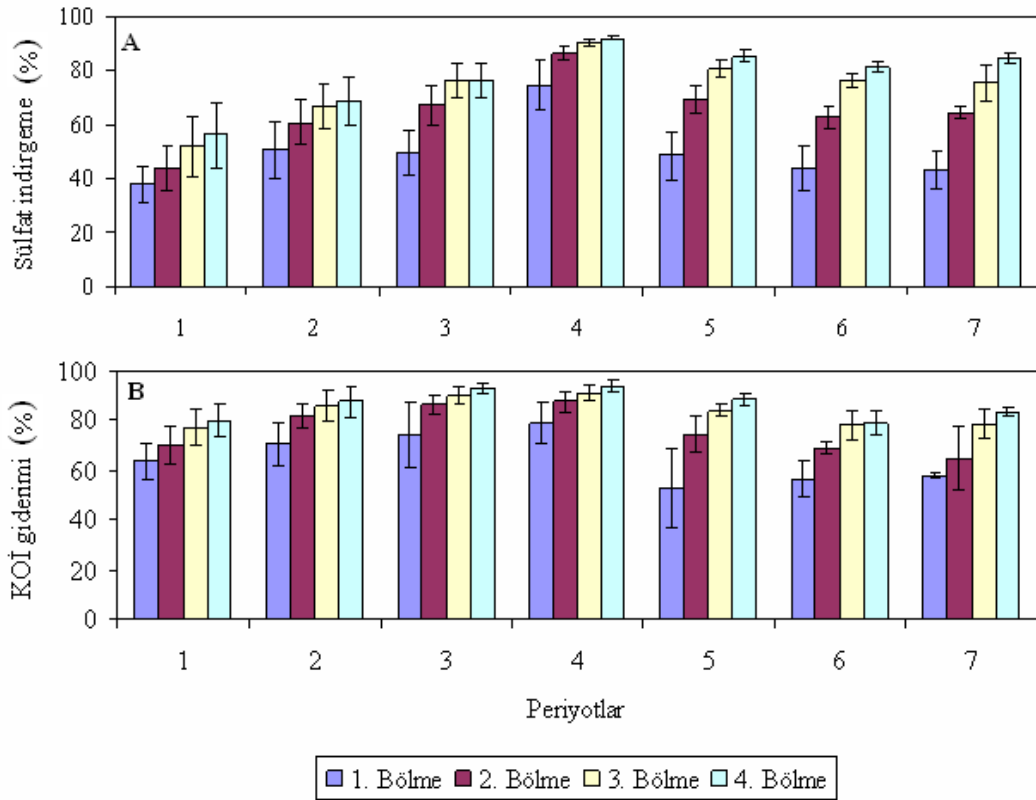


Şekil 4.1. Reaktör işletimi süresince sülfat giderim performansı



Şekil 4.2. Reaktör işletimi süresince KOİ giderim performansı

Azalan pH ve artan besin metal konsantrasyonu (1. ve 4. dönem arasında) reaktör performansını olumsuz yönde etkilememiş ve reaktör performansı işletme süresince artan bir eğilim göstermiştir (Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3). Bu artış için iki muhtemel sebep bulunmaktadır. İlki, sülfür SİB'ler için toksik olup metal ilavesi ile sülfürün giderimi sülfat indirgeme performansının artmasına neden olmuştur. İkincisi ise SİB'lerin işletim koşullarına olan adaptasyonudur.

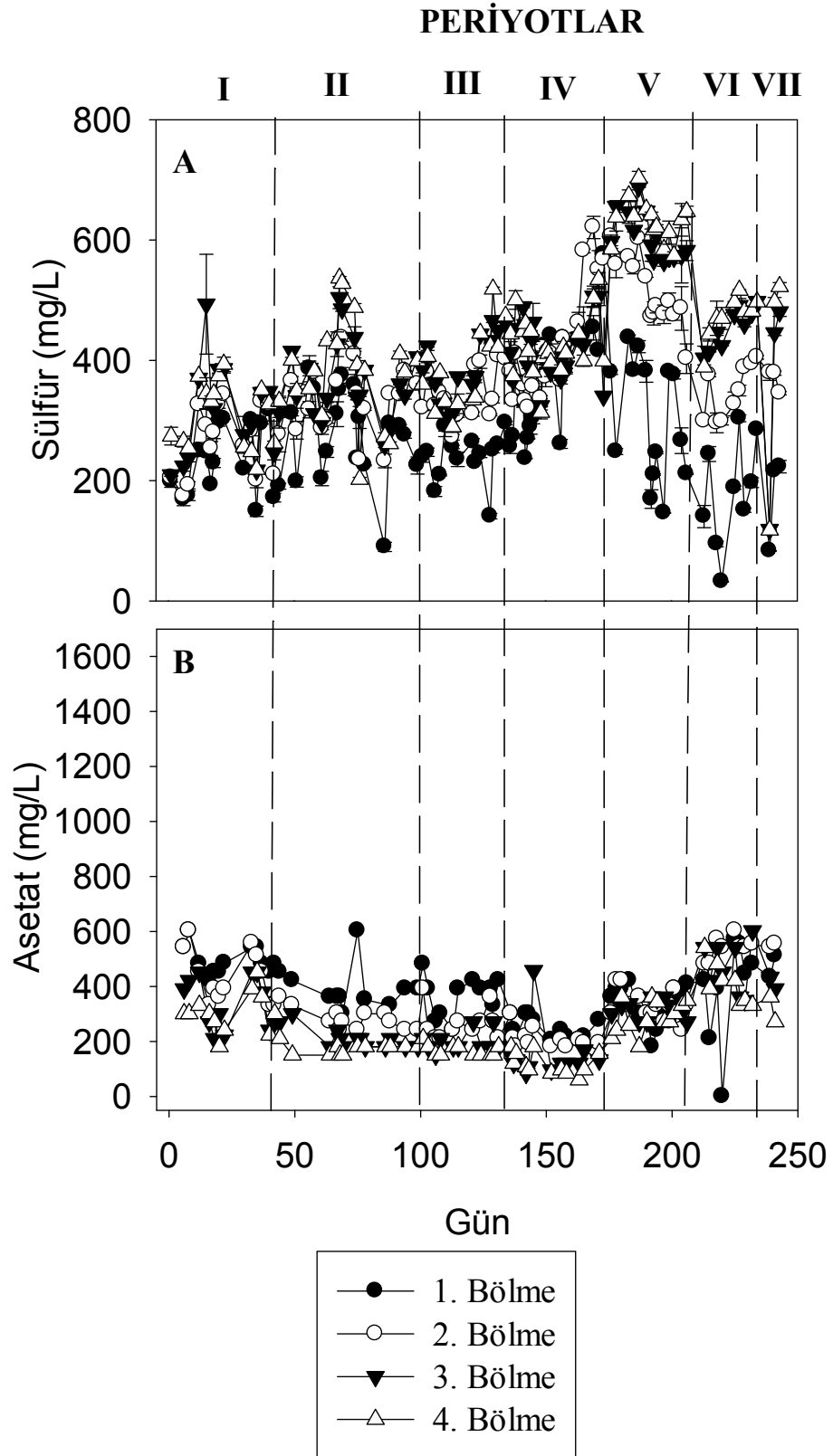


Şekil 4.3. Kararlı halde (Steady state) işletilen reaktörün performansı. Farklı işletme periyotlarında her bir bölmeye ait sülfat indirgeme (A) ve KOİ oksidasyonu (B)

Sülfat indirgeme ve KOİ oksidasyon verimleri, giriş sülfat konsantrasyonunun 2000 mg/L'den 3000 mg/L'ye yükseltildiği V. dönemde azalmaya başlamıştır. V. dönemde KOİ konsantrasyonunda, sülfat ve KOİ yüklemelerindeki artışa bağlı olarak geçici bir yükseliş gözlenmiştir ancak bu yükseliş reaktör yeni besleme rejimine uyum sağladıktan sonra 750 mg/L civarına düşmüştür. Sülfat indirgeme ve KOİ oksidasyon verimlerinin V. dönemde

azalmasına rağmen (Şekil 4.1-4.3), Sülfat indirgeme hızı IV. dönemde 1 g/(L.gün)'den V. dönemde 1,3 g/(L.gün)'e ve KOİ oksidasyon hızı IV. dönemde 0,63 g/(L.gün)'den V. dönemde 0,90 g/(L.gün)'e yükselmiştir. Akışkan yataklı etanol beslemeli reaktörde maksimum sülfat indirgeme hızları 4 g/(L.gün) civarında rapor edilmiştir (Kaksonen ve ark. 2003 a ve b ve 2004). Çalışmamızda literatüre kıyasla düşük giderim hızları görülmesinin sebebi deneysel çalışmanın tüm aşamalarında ABR'de uzun hidrolik bekleme süreleridir. Eğer sadece birinci bölmeyi düşünürsek, (HRT 0,5 gün), sülfat indirgeme hızı, daha önceden rapor edilen değerlere benzer olarak (Kaksonen ve ark. 2003 a,b ve 2004), 3 g/(L.gün) olarak hesaplanacaktır. Çok iyi bilindiği üzere düşük HRT'ler asetatin reaktörde birikmesine neden olabilir ki bu da sırasıyla önce alkalinite üretimini düşürür ve genellikle asidik koşullar yüzünden reaktördeki aktif biyokütlenin tamamen kaybına yol açabilir (Kaksonen ve ark. 2004). Bu nedenle, reaktörün yüksek hidrolik bekleme sürelerinde çalıştırılmasıyla asetatin reaktörde birikmesinin önüne geçilmiştir.

Reaktörün işletim koşulları kararlı duruma ulaşıncaya kadar değiştirilmemiştir. Ölçülen çıkış suyundaki sülfat, alkalinite, sülfür ve KOİ konsantrasyonları son yapılan beş ölçüm boyunca %10'dan daha fazla farklılıklar göstermediği durumda reaktörün kararlı halde olduğu varsayılmıştır. Kararlı durumda, sülfat indirgeme ve KOİ oksidasyon verimleri Şekil 4.3'de verilmiştir. KOİ (Şekil 4.2) ve asetat (Şekil 4.4) ölçümleri, reaktörün çıkış suyunda kalan KOİ'nin asetat nedeniyle olduğunu göstermiştir. Mevcut çalışmada asetat birikimi gözlenmemiş olmasına rağmen, mezofilik (Omil ve ark. 1997; Nagpal ve ark. 2000a; Nagpal ve ark. 2000b; Kaksonen ve ark. 2003a,b) ve termofilik (Vallero ve ark. 2004; Sahinkaya ve ark. 2007) şartlar altında daha yüksek yüklemelerde asetat birikimi gözlenebilir. Ayrıca Sahinkaya ve ark. (2007), sülfat indirgeyen biyoproseslerde asetat oksidasyonunun hız sınırlayıcı basamak olduğunu belirtmişlerdir.



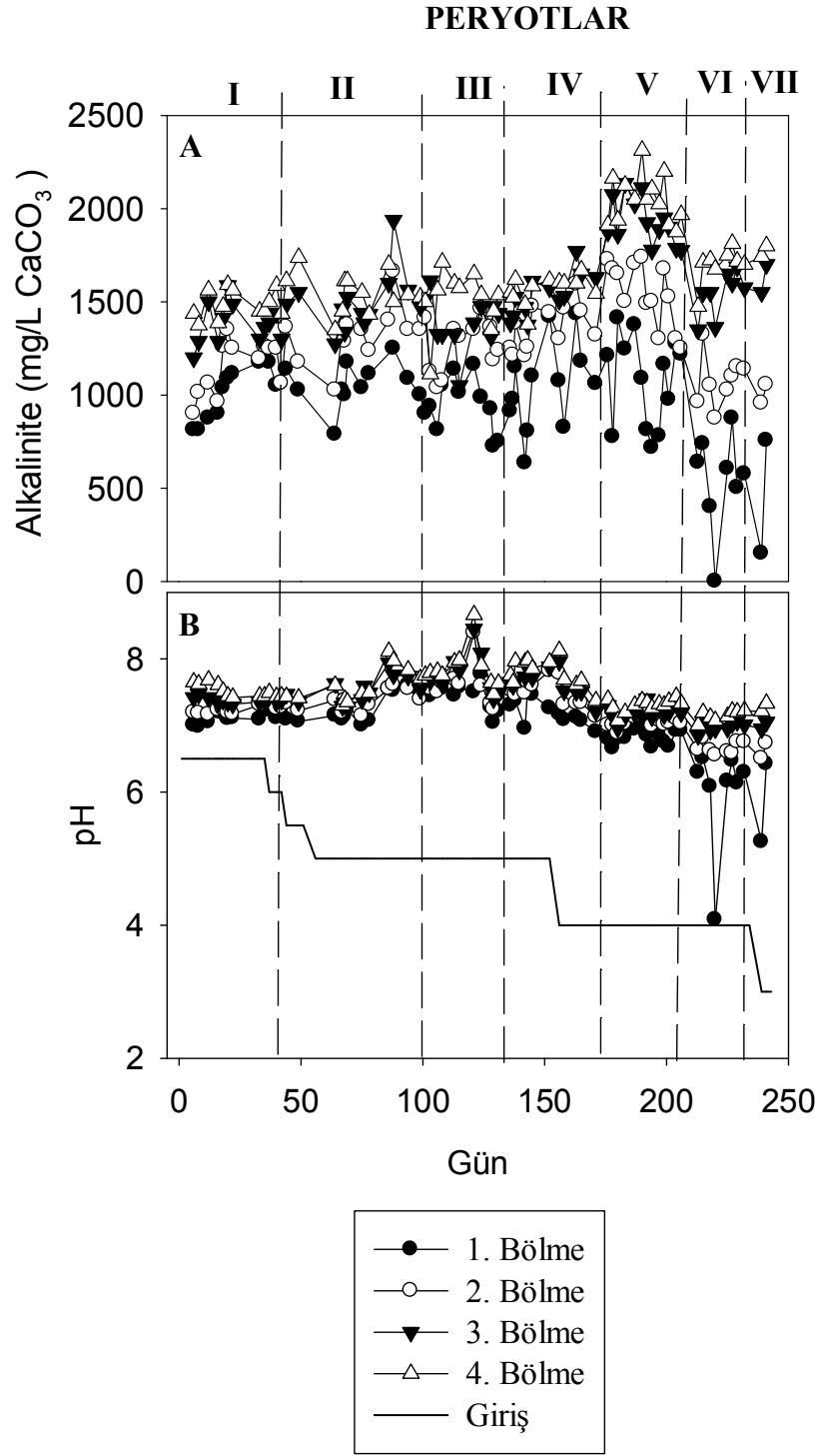
Şekil 4.4 Reaktör işletimi boyunca çözülmüş sülfür (A) ve asetat (B) değişimleri

4.2 Alkalinite Üretimi ve Metal Giderimi

Denklem 1.1 ve 1.3'e göre, sülfüdojenik olarak etanolün asetata oksidasyonu alkalinite üretmemektedir. Alkalinite üretilmesi için oluşan asetatin sülfüdojenik şartlarda oksidasyonu şarttır. Her bir bölmede alkalinite ve pH değişimleri, sırasıyla Şekil 4.5A'da ve B'de gösterilmiştir. pH'nın bölme 1'den 4'e doğru yükselmesi, sülfüdojenik asetat oksidasyonu sırasında alkalinite üretimi nedeniyle olmaktadır (Denklem 1.2). Bölme 4'ün çıkış pH değeri, VII. periyotta pH'nın 3'e düşürülmesine rağmen 7 civarında kalmıştır (Şekil 4.5). Giriş sülfat konsantrasyonunun 2000 mg/L (V. Periyota kadar)'den, 3000 mg/L'ye artırılmasıyla, 1500 mg CaCO₃/L olan çıkış suyu alkalinitesi, 2000 mg CaCO₃/L'ye yükselmiştir. VI. periyot başlangıcında, geçici olarak bölme 1'deki alkalinite 0'a ve pH 4'e düşmüş ve deneylerin geri kalan kısımlarında alkalinite 500 mg CaCO₃/L ve pH'da 6 civarında dalgalanmıştır.

Periyot VI ve VII arasında metal yüklemelerinin artması ve giriş pH değerinin düşürülmesini takiben bölme 1'deki alkalinite ve pH değerleri geçici olarak düşme eğilimi gösterse de, reaktör çıkışında (4. bölme) alkalinite ve pH değerlerinin ortalaması sırasıyla 1750 mg CaCO₃/L ve 7.2'de kalmıştır. Bu durum, ABR'nin asidik metal ve sülfat içeren atıksuların arıtımında oldukça yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Alkalinite ve sülfür profilleri tüm deneysel aşama boyunca hemen hemen benzer değişimler göstermiştir (Şekil 4.4 ve 4.5). Sülfür konsantrasyonu bölme 1'den 4'e doğru artmıştır. Besin sülfat konsantrasyonu 2000 mg/L (Şekil 4.4A) iken, çıkış sülfür konsantrasyonu ortalama olarak 380 mg/L olarak ölçülmüş, giriş sülfat konsantrasyonunun 3000 mg/L'ye yükselmesiyle çıkış sülfür konsantrasyonu 600 mg/L'ye yükselmiş ve metal konsantrasyonunun artmasıyla bu değer 400 mg/L'ye düşmüştür. Bölme 1'deki sülfür konsantrasyonunun IV. dönem sonrasında çok daha fazla dalgalanmasına rağmen, 4. bölmede kararlı halde kalmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.5. Reaktör işletimi boyunca çözülmüş alkalinite (A) ve pH (B) değişimleri

Zn ve Cu için %99'un üzerinde giderim verimleri gözlenmiştir. Çalışma boyunca çözülmüş metal konsantrasyonları bölme 1'den 4'e doğru düşmüştür (Şekil 4.6 ve 4.7). Çıkış Zn ve Cu konsantrasyonları sırasıyla ortalama olarak 0.47 mg/L ve 0.14 mg/L'dir (Şekil 4.6). Besin Zn ve Cu konsantrasyonlarının aynı olmasına rağmen, çıkış suyundaki Zn konsantrasyonları Cu konsantrasyonlarına kıyasla oldukça yüksektir. Bu gözlemin sebebi, CuS'nin ZnS'ye kıyasla oldukça düşük log Ksp değerine sahip olmasıdır (-35.1'e karşılık -23.8). Bu nedenle, biyolojik olarak üretilen sülfür kullanılarak Cu çöktürmek, Zn ile mukayese edildiğinde oldukça kolaydır (Sahinkaya ve ark. 2009).

Önceki çalışmalara benzer olarak (Sahinkaya 2009; Bayrakdar ve ark. 2009), reaktördeki sülfür konsantrasyonunun oldukça yüksek olmasına rağmen, Zn ve Cu konsantrasyonları halen ölçülebilir seviyelerde kalmıştır (Şekil 4.6). Bu gözlemin nedeni, yüksek sülfür konsantrasyonlarında, küçük metal sülfür partiküllerinin 0,45 µm membran filtreden geçebilmesidir (Veeken ve ark. 2003).

Çözülmüş metale ek olarak, toplam metal konsantrasyonları her bir reaktör için takip edilmiştir. Toplam Cu konsantrasyonları, çözülmüş Cu konsantrasyonlarına benzerdir, bu da CuS partiküllerinin reaktör içinde verimli bir şekilde çökeldiğini göstermektedir. Reaktörün birinci bölmesinde toplam Zn konsantrasyonlarının yüksek (5–10 mg/L arasında) gözlenmesine rağmen, suyun bölmeler arasına geçmesiyle konsantrasyon düşmekte ve çıkışta toplam Zn konsantrasyonunun her zaman 2.0 mg/L'den düşük olduğu gözlenmektedir. Sonuç olarak, CuS partikülleri, ZnS partiküllerine nazaran çok daha kolay çökeltmiştir. Benzer olarak, Sahinkaya ve ark. (2009), ZnS ve CuS çökeleklerinin tane büyüklüğü dağılımlarının mod değerlerini sırasıyla 17 ve 46 µm olarak rapor etmiş (proje kapsamında yapılan bir çalışma) ve CuS partiküllerinin ZnS partiküllerine nazaran daha kolay çökelebildiğini bildirmişlerdir.

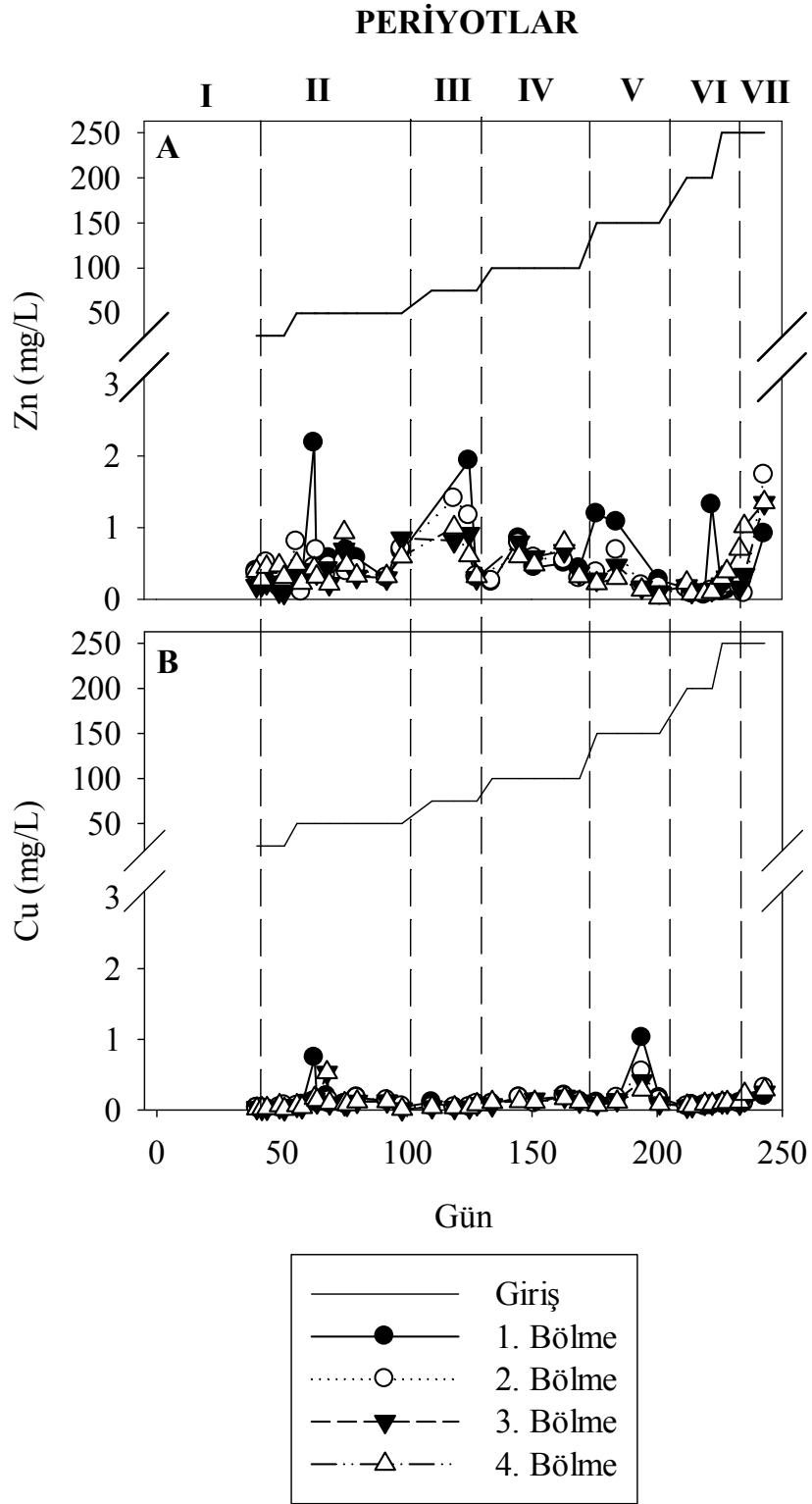
Bir diğer önemli nokta, Bayrakdar ve ark. (2009)'nin yaptığı çalışmaya benzer olarak (mevcut proje kapsamında yapılan bir çalışma), çökelen metallerin %99'dan daha fazlasının birinci bölmede birikmiş olmasıdır. Bu nedenle, çökelen

metallerin birinci bölmeden yüksek miktarda SİB kaybı olmadan direkt olarak kazanılması mümkündür. Metal geri kazanımı için bölme 1'den çamurun çekilmesinden sonra, diğer bölmelerden çamur çekilerek 1. bölmenin aşılması yapılabilir ve reaktör işletimi olumsuz etkilemez. Akışkan yataklı reaktörler gibi diğer tip reaktörler için metal sülfür çökeleklerinin geri kazanımı yüksek miktarda SİB kaybına sebep olabilir ve bu da reaktör işletimini olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle; ABR, AMS'nin sülfüdojenik arıtımı ve metal geri kazanımı için yüksek bir potansiyele sahiptir.

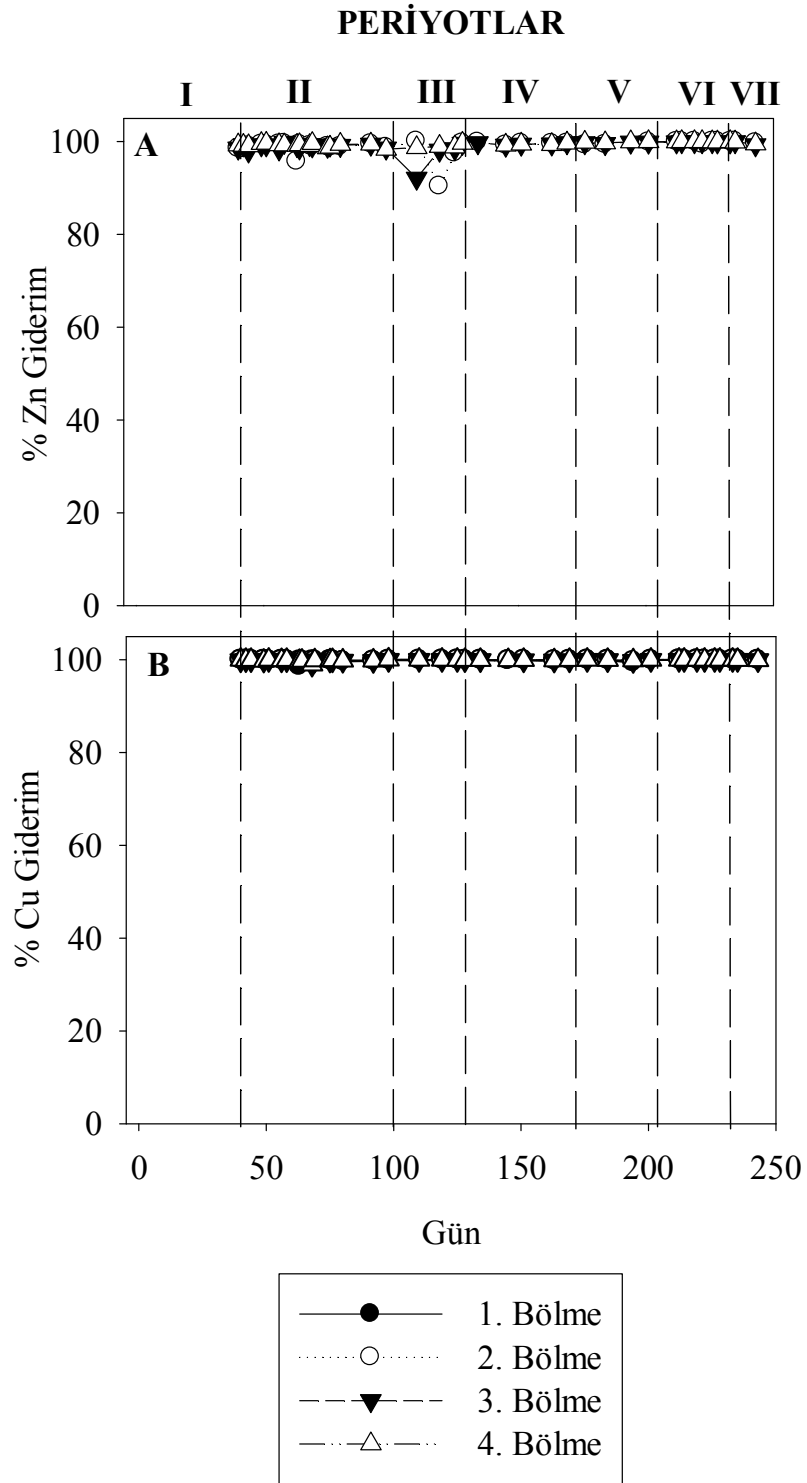
Reaktör işletiminin sonunda, çökeleğin elementel analizi için bölme 1'den çamur numuneleri alınmıştır. XRF analizi (Çizelge 4.1), çamur örneklerinin yüksek miktarda Zn, Cu ve S içerdiğini göstermiş ve bu da metal çökmesinden üretilen sülfürün sorumlu olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. Reaktör işletimi sonunda 1. Bölmeden alınan çamur numunesine ait XRF sonuçları

Metal	% ağırlık	%hata
Zn	37.24	0.09
Cu	17.65	0.04
S	17.25	0.03
O	0.83	0.08
Cl	0.26	0.007
P	0.084	0.002
Si	0.074	0.005
Ca	0.048	0.003
Fe	0.043	0.001
K	0.0282	0.002
Al	0.025	0.002
Ni	0.023	0.001
Mg	0.01	0.001



Şekil 4.6. Çözünmüş Zn (A) ve Cu (B) konsantrasyonlarının reaktör işletimi süresince değişimi



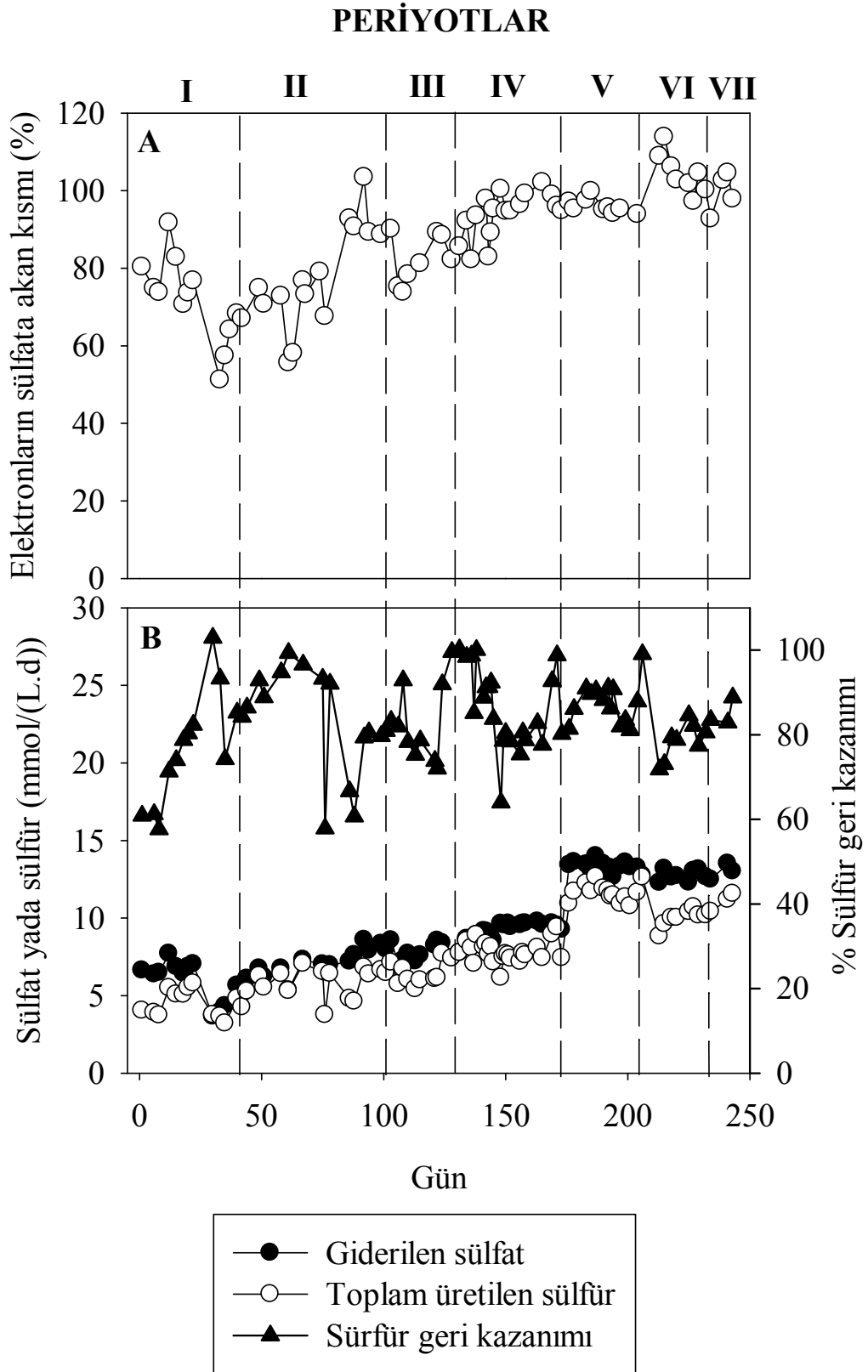
Şekil. 4.7. Reaktör işletimi süresince çözülmüş Zn (A) ve Cu(B) giderim verimlerinin değişimi

Çamurda oksijen çok az gözlenmiş olup metallerin hidroksi veya karobat şeklinde çökmediklerinin göstergesidir. Düşük oksijen miktarı, metallere yapışmış olan biyokütleden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.3 Sülfat İndirgemesi İçin Elektron Akışı

Reaktör laktat içeren ($KOI/SO_4^{-2}=0,67$) sentetik AMS ile 300 günden daha fazla süre ile çalıştırıldığından (Bayrakdar ve ark. 2009), çalışma boyunca metan üretimi gözlenmemiştir. SİB'lere kıyasla yüksek sülfür konsantrasyonları metanojenlere daha fazla toksik olup (Hulshoff Pol ve ark. 1998), yüksek sülfat/KOI oranlarında metanojen bakterilerinin kısa bir sürede aktiviteleri azalmaktadır. Organik oksidasyonu sonucu üretilen elektronların sülfata akışı oranı çalışma süresince $87,3\pm 14$ (Şekil 4.8A) olup, elektronların kalan kısmının biyokütle sentezi için kullanıldığı düşünülmektedir.

Önceki çalışmalarda da görüldüğü gibi, ortalama olarak 1 mg sülfat indirgenmesi reaktör çeşidine ve işletim koşullarına bağlı olarak 0.05–0.15 mg UAKM üretimine sebep olmaktadır (Sahinkaya 2009; Kaksonen ve ark. 2004). Benzer olarak, Bayrakdar ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada laktatla beslenen sülfüdojenik ABR de elektronların sülfata akış oranı 86 ± 11 olarak bulunmuştur. Sahinkaya (2009) bu değeri asidik ve Zn içeren atıksuların arıtıldığı sülfüdojenik CSTR'de 83 olarak vermektedir. Kaksonen ve ark. (2004), mezofilik ve etanolla beslenen FBR için elektronların sülfata akış oranını 76 ± 10 olarak bildirmektedir. Diğer bir çalışmada, Sahinkaya ve ark. (2007) bu değeri düşük sıcaklıklarda ($8^\circ C$) işletilen FBR için 62 ± 15 ve yüksek sıcaklıklarda ($65^\circ C$) işletilen FBR için 72 ± 13 olarak vermiştir.



Şekil 4.8. Elektronların sülfata akımı (A) ve sülfür dengesi (B)

4.4 Sülfür Dengesi

Sülfat indirgeme hızı, toplam sülfür üretim hızı ve deneysel aşamanın tüm kısımlarında sülfür geri kazanımı Şekil 4.8B’de gösterilmiştir. Üretilen toplam sülfür (çözünmüş sülfür + CuS + ZnS olarak çökelen sülfür) aşağıdaki reaksiyona göre, 1 mmol metalin çökertilmesi için 1 mmol sülfür kullanıldığı varsayılarak hesaplanmıştır (Bayrakdar ve ark. 2009);



Sülfür geri kazanımı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{Geri kazanım} = (\text{toplam sülfür üretim hızı (mmol/L.gün)}) / (\text{sülfat indirgeme hızı (mmol/L.gün)}) \times 100 \quad (4.2)$$

Sülfat indirgeme hızı, toplam sülfür üretim hızından biraz daha yüksektir ve sülfür geri kazanımı ortalama olarak $\%83 \pm 10$ ’dur (Şekil 4.8 B). Önceki çalışmada, Bayrakdar ve ark. (2009), sülfür geri kazanımını $\%70$ olarak bildirmişlerdir. Mevcut çalışmada, sülfat indirgemesi ile toplam sülfür üretimi arasındaki $\%17$ civarındaki farkın muhtemelen üç nedenden kaynaklandığı düşünülmektedir;

- 1- Sülfürün reaktör içinde elementel kükürte oksidasyonu,
- 2- Sülfürün H_2S olarak gaz fazına geçmesi,
- 3- Sülfürün örnek alma ve ölçümler sırasında kısmi kaybı (Bayrakdar ve ark. 2009).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Etanol beslemeli ABR, asidik ve metal içeren AMS arıtımında yüksek bir potansiyele sahiptir. Sülfat indirgeme ve KOİ oksidasyon verimleri sırasıyla %60–85 ve %80–95 arasındadır. Besin pH'sını 3.0'e düşürmek ve toplam metal konsantrasyonunu 500 mg/L'ye arttırmak, reaktör performansını olumsuz yönde etkilememiş ve çıkış suyu pH değeri üretilen alkalinite nedeniyle nötral değerlere yükselmiştir. Çalışma boyunca, %99'dan daha fazla metal çökeltimi gözlenmiştir. Çökelen metallerin birinci bölmede birikimi, metal geri kazanımını reaktör işletimine ciddi zararlar vermeden gerçekleştirme olanağı sağlamıştır. Organik oksidasyonu ile üretilen elektronların yaklaşık %87'si sülfat indirgeme amacıyla kullanılmıştır.

KAYNAKLAR

- AKÇİL A. ve KOLDAS S. 2006. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, Treatment and Case Studies. *Journal of Cleaner Production* 14, 12-13, S.1139-1145
- ALVAREZ, M. T., CRESPO, C. and MATTIASSON, B., 2007. Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulphide from the utilization of volatile fatty acids, *Chemosphere*, 66:1677-1683.
- APHA, 1999. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- BANKS, D., YOUNGER, P.L., AMESEN, R.T., IVERSEN, E.R. and BANKS S.B. 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and ugly. *Environmental Geology*, 32: 157-174.
- BAYRAKDAR A., 2009. Anaerobik Perdeli Reaktörde Biyolojik Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi.
- Bayrakdar, A., Sahinkaya, E., Gungor, M., Uyanik, S., Atasoy, A.D., 2009. Performance of sulfidogenic anaerobic baffled reactor (ABR) treating acidic and zinc-containing wastewater. *Bioresource Tech.* 100, 4354-4360.
- BECHARD, G., YAMAZAKI, H., GOULD, W.D. and BEDARD, P., 1994. Use of cellulosic substances for the microbial treatment of acid mine drainage. *Journal of Environmental Quality*, 23:111-116.
- MARTIJN F.M., 2008. Bijmans Sulfate reduction under acidic conditions for selective metals recovery Doktora Tezi.
- BOSECKER M., 1997. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*. Vol: 20, issue: 3-4 page: 591-604 (doi:10.1016/S0168-6445(97)00036-3)
- BUITRON G., 2005. *Wastewater Microbiology*. John Wiley & Sons., Inc., Hoboken, New Jersey.
- CLARKE, L.B., 1995. Coal mining and water quality. IEACR no. 80, IEA Coal Research, London. 99 p.
- COETSER, S.E., PULLES, W., HEATH, R.G.M. and CLOETE, T.E., 2006. Chemical characterisation of organic electron donors for sulfate reduction for potential use in acid mine drainage treatment. *Biodegradation* 17, pp. 169-179.
- CORD-RUWISCH, R., 1985. A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate reducing bacteria. *J. Microbiol. Meth.* 4, 33-36.
- ÇİFTÇİ H. ve AKÇİL A. 2006. Asidik Maden Drenajının (AMD) Giderilmesinde Uygulanan Biyolojik Yöntemler. *Madencilik Mart* 2006 45 (1), 35-45.
- DE MES, T.Z.D., STAMS, A.J.M., REITH, J.H. and ZEEMAN, G., 2003. Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid waste. In: Reith, J.H., Wijffels, R.H. and Barten, H. (Eds.), *Bio-methane & bio-hydrogen*. Dutch Biological Hydrogen Foundation, Petten. pp. 58-102.
- DOPSON M., A.K. HAKALA, N. RAHUNEN, B. ÖZKAYA, E. SAHINKAYA, A.H. KAKSONEN, E.B. LINDSTRÖM VE J.A. PUHAKKA, 2007. Mineral and Iron Oxidation at Low Temperatures by Pure and Mixed Cultures of Acidophilic Microorganisms, *Biotechnology and Bioengineering*, 97:1205-1215.

- DUBE M.G., MACLATCHYB D.L., KIEFFERB J.D., GLOZIERC N.E., CULPD J.M. and CASHA K.J. 2005. Effects of Metal Mining Effluent on Atlantic Salmon (*Salmo Salar*) and Slimy Sculpin (*Cottus Cognatus*): Using Artificial Streams to Assess Existing Effects and Predict Future Consequences. *Science of the Total Environment* 343, 135-154.
- DUGAN, P.R., 1975. Bacterial ecology of strip mine areas and its relationship to the production of acidic mine drainage. *The Ohio Journal of Science*, 75: 266-279.
- DVORAK, D.H., HEDIN, R.S., EDENBORN, H.M. and MCINTIRE, P.E., 1992. Treatment of metalcontaminated water using bacterial sulphate reduction: Results from pilot-scale reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 40: 609-616.
- ESPOSITO, G., WEIJMA, J., PIROZZI, F. and LENS, P.N.L., 2003. Effect of the sludge retention time on H₂ utilization in a sulphate reducing gas-lift reactor. *Process Biochemistry* 39, pp. 491-498.
- FILION M.P. 1989. Acid Mine Drainage Research in Canada. *International Symposium on Tailings and Effluent Management*, 61-72.
- FLEGE, A.E., 2001. Sulfate reduction in five constructed wetlands receiving acid mine drainage. M.Sc. Thesis. University of Cincinnati.
- FÖRSTNER, U., WITTMAN, G.T.W., 1983. *Metal pollution in the aquatic environment*, Berlin
- GARCÍA, C., MORENO, D.A., BALLESTER, A., BLÁZQUEZ, M.L. and GONZÁLEZ, F., 2001. Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria. *Minerals Engineering*, 14: 997-1008.
- GONCALVES, M.M.M., DA COSTA, A.C.A., LEITE, S.G.F. and SANT'ANNA JR, G.L., 2007. Heavy metal removal from synthetic wastewaters in an anaerobic bioreactor using stillage from ethanol distilleries as a carbon source. *Chemosphere* 69, pp. 1815-1820.
- GRAY, N.F., 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: A management problem. *Environmental Geology*, 30: 62-71.
- HULSHOFF POL, L.W., LENS, P.N.L., STAMS, A.J.M. and LETTINGA, G., 1998. Anaerobic treatment of sulfate-rich wastewaters. *Biodegradation* 9, 213-224
- JARVIS, A.P. and YOUNGER, P.L., 2000. Broadening the scope of mine water environmental impact assessment: a UK perspective. *Environmental Impact Assessment Review*, 20: 85-96.
- JOHNSON, B., 2000. *Biological removal of sulfurous compounds from inorganic wastewaters. Environmental technologies to treat sulfur pollution, Principles and engineering*. IWA Publishing, London, UK. 175-205.
- JOHNSON, D.B. and HALBERG, K.,B., 2005. Biogeochemistry of the compost bioreactor components of a composite acid mine drainage passive remediation system. *Science of the Total Environment*, 338, s.81-95.
- KAKSONEN, A.H., 2004. The performance, kinetics and microbiology sulfidogenic fluidized-bed reactors treating acid metal and sulfate containing wastewater. Ph.D Thesis, Tampere University of Technology.
- KAKSONEN, A.H. and PUHAKKA, J.A., 2007. Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals. *Eng. Life Sci.*, 7: 541-564.
- KAKSONEN, A.H., M.L. VANHANEN, P.D. FRANZMANN and PUHAKKA, J.A., 2003a. Performance and ethanol oxidation kinetics of asulfate-reducing

- fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater. *Biodegradation*, 14:207-217.
- KAKSONEN, A.H., VANHANEN, M.L. and PUHAKKA, J.A., 2003. Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. *Water Res.*, 37: 255-266.
- KAKSONEN, A.H., PLUMB, J.J., ROBERTSON, W.J., RIEKKOLA-VANHANEN, M., FRANZMANN, P.D. and PUHAKKA, J.A., 2006. The performance, kinetics and microbiology of sulfidogenic fluidized-bed treatment of acidic metal- and sulfate-containing wastewater. *Hydrometallurgy* 83, pp. 204.
- KIMURA, S., HALLBERG, K. and JOHNSON, D., 2006. Sulfidogenesis in low pH (3.8 - 4.2) media by a mixed population of acidophilic bacteria. *Biodegradation* 17 pp. 159-167.
- KOLMERT, A. and JOHNSON, D.B., 2001. Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76, 836–843.
- KUYUCAK, N., 2002. Acid Mine Drainage Prevention and Control Options. Golder Associates, Ottawa, ON Canada.
- LIAMLEAM, W. and ANNACHATRE, A.P., 2007. Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances* 25, pp. 452-463.
- LUPTAKOVA A. and KUSNĚROVA, M. 2005. Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB. *Hydrometallurgy*. Vol: 77, Issues: 1-2, page: 97-102
- MADĪGAN, M., MARTĪNKO, J. and PARKER, J., 2000. Biology of microorganisms. Prentice Hall Inc., New Jersey.
- MARCUS, J.J., 1997. Mining Environment Handbook: Effects of Mining on the Environment and American Environmental Control on Mining. Imperial College Press, San Mateo, Ca.
- MILLS, C. 1999. Acid base accounting (ABA) Test procedures. <http://www.enviromine.com/ard/>
- MILLS, C. 1999. The role of micro-organisms in acid rock drainage. <http://www.enviromine.com/ard/>
- MILLS, A.L. and MALLORY L.M., 1987. The community structure of sessile heterotrophic bacteria stressed by acid mine drainage. *Microbial Ecology*, 14: 219-232.
- MOOSA, S. and HARRISON, S.T.L., 2006. Product inhibition by sulphide species on biological sulphate reduction for the treatment of acid mine drainage. *Hydrometallurgy* 83, pp. 214.
- NAGPAL, S., CHUICHULCHERM, S., LIVINGSTON, A. and PEEVA, L., 2000 (a). Ethanol utilization by sulfate reducing bacteria: An experimental and modelling study. *Biotechnol. Bioeng.* 70, 533-543.
- NAGPAL, S., CHUICHULCHERM, S., PEEVA, L. and LIVINGSTON, A., 2000 (b). Microbial sulfate-reduction in a liquid-solid fluidized bed reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 70, 370–380.
- NAUHAUS, K., BOETIUS, A., KRUGER, M. and WĪDDEL, F., 2002. In vitro demonstration of anaerobic oxidation of methane coupled to sulphate reduction in sediment from a marine gas hydrate area. *Environmental Microbiology* 4, pp. 296-305.

- O'FLAHERTY, V., MAHONY, T., O'KENNEDY, R. and COLLERAN, E., 1998. Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria. *Process Biochemistry* 33, pp. 555-569.
- OMÍL, F., MENDEZ, R. and LEMA, J.M., 1995, Anaerobic treatment of saline wastewaters under high sulphide and ammonia content, *Bioresour. Technol.*, 54, 3, 269–278.
- OZKAYA, B., SAHINKAYA, E., NURMÍ, P., KAKSONEN, A.H. and PUHAKKA J.A. 2007. Iron oxidation and precipitation in a simulated heap leaching solution in a *Leptospirillum ferriphilum* dominated biofilm reactor. *Hydrometallurgy*. 88(1-4): 67-74.
- PAKTUNC, A.D. 1998. Environmental impacts of mining activities- Emphasis on mitigation and remedial measures. J.M. Azcue (Ed.), *Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage*.
- ROBB, G.A., 1994. Environmental consequences of coal mine closure. *Geochemical Journal*, 160: 33-40.
- SAHINKAYA, E., 2009. Biotreatment of zinc-containing wastewater in a sulfidogenic CSTR: Performance and artificial neural network (ANN) modelling studies. *J. Hazard. Mater.* 164, 105-113
- SAHINKAYA, E., ÖZKAYA, B., KAKSONEN, A.H. and PUHAKKA, J.A., 2007. Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at low and high temperatures. *Biotechnol. Bioeng.* 96, 1064–1072.
- SAHINKAYA, E. ve GUNGOR, M., 2010. Comparison of sulfidogenic up-flow and down-flow fluidized-bed reactors for the biotreatment of acidic metal-containing wastewater. *Bioresource Technology* 101, 9508–9514
- SAHINKAYA, E. ve YUCESAY, Z., in press. Biotreatment of acidic zinc- and coppercontaining wastewater using ethanol-fed sulfidogenic anaerobic baffled reactor. *Bioprocess Biosyst. Eng.* doi:10.1007/s00449-010-0423-9.
- SCHIPPERS, A. ve SAND, W., 1999. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. *Applied and Environmental Microbiology* 65:319-321.
- SHE, Z., ZHENG, X., YANG, B., JIN, C. and GAO, M., 2006. Granule development and performance in sucrose fed anaerobic baffled reactors. *J. Biotechnol.* 122, 198-208.
- SÍPMA, J., OSUNA, B.M., LETTINGA, G., STAMS, A.J.M. and LENS, P.N.L., 2007. Effect of hydraulic retention time on sulfate reduction in a carbon monoxide fed thermophilic gas lift reactor. *Water Research* 41, pp. 1995-2003.
- STUCKÍ, G., HANSELMANN, K.W., and HÜRZELER, R.A., 1993. Biological sulfuric acid transformation: Reactor design and process optimization. *Biotechnology and Bioengineering*, 41: 303-315.
- SZCZEPANSKA, J. and TWARDOWSKA, I., 1999. Distribution and environmental impact of coal-mining wastes in Upper Silesia, Poland. *Environmental Geology*, 38: 249-258.
- TÍCHÝ, R., LENS, P., GROTENHUIS, J.T.C. and BOS, P., 1998. Solid-state reduced sulfur compounds: Environmental aspects and bio-remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28: 1-40.

- UYANIK, S., SALLIS, P.J. and ANDERSON, G.K., 2002 (a). The effect of polymer addition on granulation in an anaerobic baffled reactor (ABR). Part I. Process performance. *Water Res.* 36, 933–943.
- UYANIK, S., SALLIS, P.J. and ANDERSON, G.K., 2002 (b). The effect of polymer addition on granulation in an anaerobic baffled reactor (ABR). Part II. Compartmentalization of bacterial populations. *Water Res.* 36, 944–55.
- VALLERO, M.V.G., SIPMA, J., LETTINGA, G., and LENS, P.N.L., 2004. High-rate sulfate reduction at high salinity (up to 90 mS/cm) in mesophilic UASB reactors. *Biotechnol. Bioeng.*, 86: 226-236.
- VAN HOUTEN, R.T., HULSHOFF POL, L.W. and LETTINGA, G., 1994. Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source. *Biotechnology and Bioengineering* 44, pp. 586-594.
- VEEKEN, A.H.M., AKOTO, L., HULSHOFF POL, L.W. and WEIJMA, J., 2003. Control of the sulfide (S^{2-}) concentration for optimal zinc removal by sulfide precipitation in a continuously stirred tank reactor. *Water Research* 37, pp. 3709-3717.
- WIDDEL, F., 1988. Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In Zehnder A.J.B. (Ed.) *Biology of Anaerobic Microorganisms*. John Wiley & Sons, New York, 469-585.
- WIDDEL, F., MUSAT, F., KNITTERL, K. and GALUSHKO, A., 2007. Anaerobic degradation of hydrocarbons with sulphate as electron acceptor. In: Barton, L.L. and Hamilton, W.A. (Eds.), *Sulphate-reducing Bacteria*. Cambridge University Press, Cambridge.
- WEIJMA, J., GUBBLES, F., HULSHOFF, POL, L.W., STAMS, A.J.M., LENS, P. and LETTINGA, G., 2002a. Competition for H_2 between sulfate reducers, methanogens and homoacetogens in a gas-lift reactor. *Wat Sci Technol*, 45(1):75-80
- YAMAMOTO, S., ALCAUSKAS, J.B. and CROZIER, T.E., 1976. Solubility of methane in distilled water and seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data* 21, pp. 78-80.
- YONG, R.N., MOHAMED, A.M.O. and WARKENTIN, B.P., 1992. *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Elsevier, Amsterdam.
- ZAGURY G.J., KULNIEKS V.I. and NECULITA C.M. 2006. Characterization And Reactivity Assessment Of Organic Substrates For Sulphate-Reducing Bacteria In Acid Mine Drainage Treatment. *Chemosphere*.
- ZINDER, S.H., ANGUISH, T. and CARDWELL, S.C., 1984. Effects of temperature on methanogenesis in a thermophilic (58° C) anaerobic digester. *Applied and Environmental Microbiology* 47, pp. 808-813.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Diyarbakır'da doğdu. 2002 yılında Özel Yeni Ortadoğu Kolej'inden mezun olduktan sonra 2003 yılında Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2008 yılında bu bölümden mezun oldu. 2008-2009 Bahar Dönemi Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisansa başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

ÖZET

Madencilik aktiviteleri sırasında kükürlü minerallerin, özellikle de piritin (FeS₂), hava ve su ile teması neticesinde asidik maden sızıntı suları oluşabilmektedir. Koşulların uygun olması durumunda, maden sahasının kapatılmasından sonra bile onlarca hatta yüzlerce yıl asidik maden sızıntı suyu oluşumu devam edebilir.

Yüksek performansı ve ekonomik oluşu nedeniyle, sülfat indirgeyen biyoreaktörler, konvansiyonel kimyasal arıtmaya alternatif olmaktadır. Organik madde varlığında, anaerobik şartlarda sülfat mikrobiyolojik yollarla sülfüre indirgenmekte ve ağır metaller (özellikle Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe), H₂S ile karalı çökelekler oluşturmaktadır. Ayrıca, sülfat indirgeme sırasında oluşan alkalinite atıksuyun pH değerini yükseltmektedir. Bu yolla, tek bir reaktörde metal ve sülfat eş zamanlı giderilecek ve pH nötral seviyelere yükselecektir.

Asidik maden sızıntı sularının çözünmüş organik madde konsantrasyonu oldukça düşük olup genellikle <10 mg/L'dir. Dolayısıyla, sülfat indirgeme prosesi ile biyogenik H₂S üretimi için uygun bir elektron ve karbon kaynağının ortama eklenmesi gerekmektedir. Sülfat indirgeyen bakteriler laktat, format, asetat, etanol ve hidrojen gibi birçok düşük molekül ağırlıklı organik maddeyi kullanabilir. Etanol; sülfat indirgeyen bakteriler için uygun bir karbon kaynağı olup, gerçek ölçekli sistemler için uygundur. İlk basamakta, etanol asetat'a oksitlenir ve ikinci kademedede asetat tamamen CO₂'ye oksitlenir.

Anaerobik perdeli reaktör (ABR), asidik maden sızıntı suyu arıtımı ve metal geri kazanımı için alternatif bir reaktördür. ABR'nin en önemli avantajı, metallerin metal-sülfür olarak birinci bölmeye çökmeleri ve reaktör işletiminde ciddi problemlere sebep olmadan birinci bölmenin tamamen boşaltılabilmesidir. Bu bağlamda çalışmanın amacı; bakır ve çinko içeren asidik maden sızıntı sularının arıtımında etanol beslemeli anaerobik perdeli reaktör performansının irdelenmesidir.

Sülfat (2-3 g/L), Zn ve Cu (toplam metal konsantrasyonu 0-500 mg/L) içeren asidik (pH 6-3) maden sızıntı suların arıtımı 35⁰C'de işletilen dört bölmeli anaerobik perdeli reaktörde (ABR) 250 gün boyunca çalışılmıştır. Sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) için karbon ve elektron kaynağı olarak etanol ($KOI/SO_4^{-2} = 0,67$) kullanılmıştır. Sülfat indirgeme, KOİ oksidasyonu ve metal çöktürme performansları sırasıyla %70-92, %80-94 ve >%99 olarak belirlenmiştir. sülfüdojenik etanol oksidasyonu neticesinde atıksuyun pH değeri 3,0'dan 7,0-8,0'e kadar yükselmiştir. Organik oksidasyonu neticesinde üretilen elektronların sülfata akış oranı ortalama olarak %87 civarındadır. Atıksu pH'sının 3,0'e düşürülmesinin ve giriş metal konsantrasyonunun 500 mg/L'ye yükseltilmesinin ABR performansı üzerine olumsuz bir etkisi olmamış ve sülfat indirgeme nedeniyle üretilen alkalinite, atıksuyun pH değerini nötral değerlere yükseltebilmiştir. Metal giderim performansı %99'un üzerinde olup, metal-sülfür şeklinde çöktürülmüştür. Metal çökeleklerinin birinci bölmede çökerek ayrılması, reaktör performansını olumsuz etkilemeden metallerin geri kazanılmasına imkân sağlamaktadır.

SUMMARY

The mining of sulfidic ores generates acid mine drainage (AMD) upon interaction of air and water with sulfides, mainly pyrite (FeS_2). The formation of acidic wastewaters can continue even tens or hundreds of years after mine closure if the conditions remain favorable.

Sulfate reducing bioprocesses have become an alternative to conventional chemical treatment of AMD due to low cost and high efficiency. In the presence of organic compounds; sulfate is microbially reduced to H_2S under anaerobic conditions and heavy metals (especially, Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe) form stable precipitates with the produced H_2S . Moreover, produced bicarbonate increases the pH of the wastewater. This way, metals and sulfate are concomitantly removed and pH can be increased to neutral values in a single reactor.

The dissolved organic carbon content of acid mine drainage is very low and usually <10 mg/L. Therefore, addition of a suitable carbon source and electron donor for sulfate reduction is necessary to promote biogenic H_2S production. Sulfate reducing bacteria (SRB) utilize several low molecular weight substrates, such as lactate, formate, acetate, ethanol and hydrogen. Ethanol is a good substrate for sulfate reducing bacteria and suitable for large scale applications. Under sulfidogenic conditions, ethanol is first converted to acetate and in the second step acetate may further be oxidized to CO_2 .

An alternative for the treatment of AMD and recovering metals is the use of anaerobic baffled reactor (ABR). The main advantage of ABR for AMD treatment is the accumulation of precipitated metals in the first compartment, which allows metal-sulfide recovery without distributing reactor performance seriously. In this context, the present study aims at evaluating the potential of ethanol-fed sulfidogenic ABR in the treatment of Zn- and Cu-containing AMD and metal recovery. The treatment of acidic (pH 6.5-3), sulfate (2-3 g/L), Zn and Cu (total metal 0-500 mg/L) containing wastewater was studied in a four stage anaerobic baffled reactor (ABR) at 35°C for 250 days. Ethanol was supplemented ($\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 0.67$) as carbon and electron source for sulfate reducing bacteria (SRB). Sulfate reduction, COD oxidation and metal precipitation efficiencies were 70-92, 80-94 and >99%, respectively. The alkalinity produced from sulfidogenic ethanol oxidation increased the wastewater pH from 3.0 to 7.0-8.0. The electron flow from organic oxidation to sulfate averaged 87%. Decreasing feed pH to 3.0 and increasing total metal concentrations to 500 mg/L did not adversely affect the performance of ABR and sufficient alkalinity was produced to increase the effluent pH to neutral values. More than 99% of metals were precipitated in the form of metal-sulfides. Accumulation of precipitated metals in the first compartment allowed metal recovery without disturbing reactor performance seriously.