

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANAEROBİK PERDELİ REAKTÖRDE BİYOLOJİK METAL
GİDERİMİ**

Alper BAYRAKDAR

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2009**

Doç. Dr. Sinan UYANIK danışmanlığında, Alper BAYRAKDAR'ın hazırladığı “Anaerobik Perdeli Reaktörlerde Biyolojik Metal Giderimi” konulu bu çalışma .../.../2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman :

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

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

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.
TÜBİTAK Proje No: 108Y036

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, 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
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Asidik Maden Sızıntı Sularının Çevresel Etkileri.....	3
1.2. AMS Oluşumu ve Karakterizasyonu	5
1.3. AMS Oluşumu ve Taşınımının Engellenmesi	9
1.4. Asidik Maden Sızıntı Sularının Arıtımı	11
1.4.1. Abiyotik arıtım alternatifleri	11
1.4.2. Biyotik arıtım alternatifleri	13
1.5. AMS Arıtımı ve Metal Geri Kazanımı Amacıyla Kullanılan Aktif Sistemler	19
1.5.1. Hat içi biyosistemler.....	20
1.5.2. Hat dışı biyosistemler	21
1.6. Yüksek Hızlı Biyoreaktör Tasarımları.....	23
1.6.1. Tam karışimli anaerobik reaktörler ve anaerobik kontak proses	23
1.6.2. Anaerobik filtre reaktörler	24
1.6.3. Akışkan yataklı ve aşağı akışlı reaktörler	27
1.6.4. Gaz karışimli reaktörler	27
1.6.5. Yukarı akışlı anaerobik çamur battaniyeli reaktörler.....	28
1.6.6. Anaerobik hibrit reaktörler	28
1.6.7. Membran biyoreaktörler	29
1.7. Sülfidojenler ile Metanojenler Arasındaki Rekabet.....	29
1.7.1. KOİ/SO ₄ ⁻² oranı	30
1.7.2. Elektron kaynağı	31
1.7.3. Reaktör işletme şartları.....	37
1.7.4. H ₂ S toksisitesi.....	40
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	42
3. MATERYAL ve YÖNTEM	47
3.1. Sülfidojenik Anaerobik Perdeli Reaktör	47

3.2. Biyokütle Temini.....	49
3.3. Sentetik Atıksu Özellikleri.....	50
3.4. Analiz Yöntemleri	50
3.5. Reaktör İşletim Koşulları	51
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	53
4.1. Sülfat İndirgeme ve Alkalinite Üretimi.....	53
4.2. KOİ Giderimi ve UYA Üretimi.....	56
4.3. Metal Giderimi ve Sülfür Üretimi	58
4.4. Sülfat İndirgemedeki Kullanılan Elektron Miktarı	61
4.5. Metal Çökeleğinin Kompozisyonu	64
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ	74
ÖZET	75
SUMMARY	76

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

ANAEROBİK PERDELİ REAKTÖRDE BİYOLOJİK METAL GİDERİMİ

Alper BAYRAKDAR

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sinan Uyanık
Yıl: 2009, Sayfa: 78

Bu çalışmada; Sülfat (1000-2000 mg/L) ve çinko (65-200) içeren asidik (pH 4.5-7.0) atıksuların 35°C’de anaerobik perdeli reaktörde (APR) arıtımı incelenmiştir. Dört eşit bölmeye sahip olan APR de hidrolik bekletme süresi çalışma boyunca 2 günde sabit tutulmuştur. Sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) için karbon ve enerji kaynağı olarak reaktöre laktat eklenmiştir (KOİ/sülfat =0.67). Azalan pH ve artan çinko, KOİ ve sülfat yüklemelerinde sistemin performansı araştırılmıştır. Sülfat indirgeme verimi reaktörün başlangıç süresinde hızlı bir şekilde artmış ve ilk 45 gün içerisinde de %80’ lere ulaşmıştır. Giriş atıksuyun pH’sının düşürülmesi, sülfat ve çinko konsantrasyonunun arttırılması sistem performansını olumsuz etkilememiş ve sülfat indirgeme ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %62-90 ve %80-95 mertebesinde seyretmiştir. Giriş atıksuyunun pH’sı 7.0’den 4.5’e düşürülmesine rağmen, reaktör çıkış pH’sı sürekli 6.8-7.5 arasında kalmıştır. Çalışma boyunca %99’un üzerinde çinko giderimine ulaşılmış ve giderilen çinkonun büyük bir kısmı ilk kompartmanda çöktürülmüştür. Karbon oksidasyonundan sülfat indirgemesine elektron akışı ortalama %84±11 civarında gözlenmiştir. Tüketilen karbonun geri kalanının muhtemelen fermentatif reaksiyonlar ve biyokütle büyümesi için kullanıldığı düşünülmektedir.

ANAHTAR KELİMELELER: Anaerobik perdeli reaktör, sülfat indirgeme, çinko giderimi, sülfat indirgeyen bakteriler, asidik maden sızıntı suları, biyolojik metal giderimi.

ABSTRACT

MSc Thesis

BIOLOGICAL METAL REMOVAL IN ANAEROBIC BAFFLED REACTOR

Alper BAYRAKDAR

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

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sinan Uyanık
Year: 2009, Page: 78**

The applicability of anaerobic baffled reactor (ABR) was investigated for the treatment of acidic (pH 4.5-7.0) wastewater containing sulfate (1000-2000 mg/L) and zinc (65-200 mg/L) at 35°C. The ABR was consisted of four equal stages and hydraulic retention time was kept constant at 2 days throughout the study. Lactate was supplemented (COD/sulfate = 0.67) as carbon and energy source for sulfate reducing bacteria (SRB). The robustness of the system was studied by decreasing pH and increasing Zn, COD, and sulfate loadings. Sulfate reduction efficiency quickly increased during the startup period and reached 80% within 45 days. Decreasing feed pH, increasing feed sulfate and zinc concentrations did not adversely affect system performance as sulfate reduction and COD removal efficiencies were within 62-90 and 80-95%, respectively. Although feed pH was steadily decreased from 7.0 to 4.5, effluent pH was always within 6.8-7.5. Over 99% Zn removal was attained throughout the study due to formation of zinc-sulfide precipitate. Most of the removed Zn accumulated in the first compartment, which make Zn recovery easier. Electron flow from carbon oxidation to sulfate reduction averaged 86±11%. Fermentative reactions and biomass growth were most probably responsible for the rest of the carbon consumption as methane production was not detected.

KEY WORDS : Anaerobic baffled reactor; sulfate reduction; zinc removal; sulfate reducing bacteria; acid mine drainage; biological metal removal.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimi sürecinde, benim için yardım ve desteklerini esirgemeyen danışmanım, sayın Doç. Sinan Uyanık'a teşekkürlerimi arz ederim.

Tez çalışması süresince, bilgi birikimi ve tecrübelerinden istifade etme imkânı bulduğum, Sayın Yrd. Doç. Dr. Erkan Şahinkaya' ya büyük katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans öğrenimim süresince, yardımlarını benden esirgemeyen; Sayın Çevre Yüksek Mühendisi Muhsin Naz'a, Sayın Çevre Mühendisi Murat Güngör'e, sonsuz şükranlarımı sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca sevgilerini, anlayışlarını ve desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme en içten minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmaya maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK (Proje no: 108Y036) 'a teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Güney Afrika'daki bir kömür madeninden çekilmiş AMS suları.....	4
Şekil 1.2. Rusya Norlisk'teki maden ve döküm tesisi drenaj suları	5
Şekil 1.3. AMS oluşumunu engellemek için kullanılan toprak örtü.....	10
Şekil 1.4. Organik tabakanın kullanıldığı su örtüsü	10
Şekil 1.5. AMS Arıtımı İçin Biyotik ve Abiyotik Arıtım Alternatifleri	11
Şekil 1.6. Sülfat indirgeyen ve alkalinite üreten sistemin şematik gösterimi.....	15
Şekil 1.7. Abiyotik ve biyolojik arıtım seçeneklerini içeren bir arıtıma prosesi akım diagramı	16
Şekil 1.8. AMS arıtımı için aktif ve pasif biyolojik arıtım metotlarının karakteristikleri.....	16
Şekil 1.9. Metal-hidroksi ve metal-sülfür denge konsantrasyonlarının karşılaştırılması.....	19
Şekil 1.10. AMS Arıtımında Kullanılabilecek Biyolojik Sülfat İndirgeme Akım Şemaları.....	20
Şekil 1.11. Thioteq su arıtımı ve metal ger kazanımı.....	21
Şekil 1.12. Thioteq prosesi ve kireç arıtımının birleştirilmesi ve seçici metal çöktürülmesi	22
Şekil 1.13. Anaerobik atıksu arıtımda kullanılan çeşitli aktif biyoreaktör tipleri	24
Şekil 1.14. Sülfatça zengin atıksuların anaerobik metanojenik bakteriler ile arıtımında literatürde başarılı, ya da başarısız örnekler	29
Şekil 1.15. Asetat kullanan Sülfat İndirgeyen Bakterilerin asetatu kullanmaları için gerekli olan zamanın çamur yaşına bağlı olarak değişimi	38
Şekil 1.16. Asetat kullanan sülfat indirgeyen bakterilerin toplam asetatu kullanmaları için gerekli olan zamanın pH'ya bağlı olarak değişimi	39
Şekil 1.17. pH'ya bağımlı olarak sülfür formunun değişimi	40
Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan Anaerobik Perdeli Reaktör.....	47
Şekil 3.2. Bakteri aşılamaadan önce anaerobik perdeli reaktör	47
Şekil 3.3. APR'de sıcaklığı sabit tutmak için kullanılan kabin ve ısıtıcı düzenek	49
Şekil 4.1. Sülfat giriş, çıkış ve % giderim değerleri.....	54
Şekil 4.2. Giriş ve çıkış pH, alkalinite değerleri	54
Şekil 4.3. KOİ giriş, çıkış ve % giderim değerleri	56
Şekil 4.4. UYA çıkış konsantrasyonları	57
Şekil 4.5. Zn çıkış değerleri.....	58
Şekil 4.6. Zn % giderim değerleri.....	59
Şekil 4.7. Çıkış sülfür konsantrasyonları.....	60
Şekil 4.8. Sülfat indirgeme için kullanılan elektron miktarı	61
Şekil 4.9. Reaktördeki sülfür dengesi	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Kömür madenlerinden oluşabilecek AMS'nin karakterizasyonu	7
Çizelge 1.2. 2002 yılında Türkiye'de üretilen madenlerin bazılarına ait veriler	8
Çizelge 1.3. Metal sülfür ve metal hidroksit bileşiklerinin çözünürlük değerleri	18
Çizelge 1.4. Çeşitli reaktör tiplerinin avantaj ve dezavantajları.....	25
Çizelge 1.5. Sülfat içeriği yüksek suların farklı anaerobik reaktörlerde sülfat giderim verimleri	31
Çizelge 1.6. Asetat varlığında SİB'ler ile metanojenlere ait büyüme hız sabitleri.....	38
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan 1000 mg/L sülfat içeren sentetik atıksu	49
Çizelge 3.2. Reaktör işletim koşulları	51

SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrad Derece
μ_{max}	Maksimum Özgül Büyüme Hızı
AA YR	Aşağı Akışlı Akışkan Yataklı Reaktör
AB	Asetojenik Bakteriler
AFR	Anaerobik Filtre Reaktör
AKP	Anaerobik Kontak Proses
Al	Alüminyum
AMB	Asetat Kullanan Metan Bakterileri
AMS	Asidik Maden Suları
APR	Anaerobik Perdeli Reaktör
As	Arsenik
ASİB	Asetat Kullanan Sülfat İndirgeyen Bakteri
AYR	Akışkan Yataklı Reaktör
AYR	Akışkan Yataklı Reaktör
Ca	Kalsiyum
CaCO ₃	Kalsiyum Karbonat
CaSO ₄	Kalsiyum Sülfat
Cd	Kadmiyum
CH ₃ CHOHCOOH	Laktat
CH ₃ COOH	Asetik Asit
CH ₃ OH	Metanol
cm	Santimetre
CO ₂	Karbon Dioksit
Cu	Bakır
CuS	Bakır Sülfür
ÇBS	Çamur Bekletme Süresi
Fe	Demir
FeS ₂	Pirit
g	Gram
GKR	Gaz Karışımli Reaktör
H	Hidrojen
H ₂ O	Su
H ₂ S	Hidrojen Sülfür
HBS	Hidrolik Bekletme Süresi
HCO ³⁻	Bikarbonat
HCOO ⁻	Format
K ₂ HPO ₄	Anhidrus potasyum monohidrojenfosfat
km	Kilometre
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
Komp.	Kompartman
L	litre
m ³	Metreküp
MB	Metan Bakterileri
MBR	Membran Biyo Reaktör
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
MgSO ₄ .7H ₂ O	Magnezyum Sülfat Heptahidrat
mM	Mili Mol
Mn	Mangan
N	Azot
N ₂	Azot Gazı
Na ₂ SO ₄	Disodyum Sülfat
NaHCO ₃	Sodyum Bikarbonat
NaOH Sodyum	Hidroksit

NH ₄ Cl	Amonyum klorit
Ni	Nikel
NO ₂	Nitrit
NO ₃	Nitrat
O	Oksijen
Pb	Kurşun
pK _{al}	İyonlaşma Sabiti
rpm	Dakikadaki Devir
S	Sülfür
SİB	Sülfat İndirgeyen Bakteri
SO ₄ ⁻²	Sülfat
TAK	Toplam Askıda Katı
UAKM	Uçucu Askıda Katı Madde
UV	Ultraviyole
UYA	Uçucu Yağ Asidi
XRF	X Ray Fluorescence
Y	Dönüşüm Katsayısı
YAAÇBR	Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Battaniyeli Reaktör
Zn	Çinko
ZnS	Çinko Sülfür

1. GİRİŞ

Madencilik aktiviteleri yüksek konsantrasyonlarda sülfat ve metal içeren asidik maden sızıntı sularının (AMS) oluşmasına yol açmakta ve bu sular oldukça düşük konsantrasyonlarda organik madde içermektedir. Birçok ülkede AMS'lerin çevreye olan olumsuz etkileri göz ardı edilemeyecek kadar fazladır. AMS'lerin kirlilik kontrolü; bu suların oluşumu ve taşınımının önlenmesinin yanı sıra bu suların toplanması ve arıtımı ile de sağlanabilir (Geldenhuis ve Bell, 1998; Johnson, 2000). Sudaki asiditenin, metallerin ve sülfatın arıtımı için kullanılan birçok fiziko-kimyasal ve biyolojik teknik mevcuttur (Lanouette, 1977; Peters ve ark., 1985; Johnson, 2000; Hao, 2000).

Kimyasal nötralizasyon ve metalleri hidroksit olarak çöktürmek en yaygın kullanılan AMS arıtım prosesidir (Lanouette, 1977; Peters ve ark., 1985; Veeken ve Rulkens, 2003). Yüksek miktarda kimyasal madde sarfiyatı, yetersiz sülfat arıtımı ve bertaraf edilme zorunluluğu olan yüksek hacimde çamur oluşumu bu metodun en önemli dezavantajlarıdır (Tichý ve ark., 1998; García ve ark., 2001). Metallerin sülfür ile çöktürülmesi; hidroksit çökeleklerine göre, çok daha düşük çıkış metal konsantrasyonu elde edilebilmesi, daha iyi yoğunlaşabilen çamur üretimi ve çöktürülen metallerin geri kazanılabilir olması gibi oldukça önemli avantajları mevcuttur (Whang, 1982; Peters ve ark., 1985; Boonstra ve ark., 1999; Jalali ve Baldwin, 2000; Veeken ve Rulkens, 2003). Dışardan sülfür bileşikleri ekleyerek, metallerin çöktürülmesi yüksek kimyasal sarfiyatına sebep olacağından, AMS arıtımında yaygın olarak kullanılmamaktadır (Lanouette, 1977; van Houten ve Lettinga, 1995).

Günümüzde AMS arıtımı uygulamalarında biyolojik prosesler geliştirilmektedir. Proses; sülfat indirgeyen bakterilerin (SİB) ürünü olan hidrojen sülfür'ün metallerle çökelek oluşturması sırasında mikrobiyal metabolizma tarafından üretilen bikarbonat alkalitesi ile suyun asiditesinin giderilmesini temel almaktadır (Dvorak ve ark., 1992; Christensen ve ark., 1996). AMS sularının biyolojik yollarla arıtılması, hem ekonomik hem de yüksek verimli olmasından

dolayı uygulanabilir bir alternatiftir. AMS'de bulunan sülfat, organik madde ilavesiyle, anaerobik şartlarda indirgenerek H₂S'e dönüşür. Ayrıca AMS'de bulunan metaller, üretilen H₂S ile reaksiyona girerek oldukça kararlı bir çökelti oluştururlar. İlave olarak, sülfatın organik madde varlığında indirgenmesi sırasında oluşan bikarbonat alkalitesi, pH değerinin nötral değerlere kadar ulaşmasını sağlayabilmektedir. Organik madde ilavesiyle, gerek sülfat ve metal giderimi ve gerekse pH nötralizasyonunun tek bir reaktörde gerçekleştirilebilmesi bu suların arıtımında önemli avantajlar sağlamaktadır.

Biyolojik olarak sülfat giderimindeki verim, SİB'ler için karbon ve elektron kaynağı temin edilerek arttırılabilir. Sulak alanlarda, reaktif bariyerlerde ve bioreaktör uygulamalarında AMS arıtımı SİB'ler ile gerçekleştirilebilir.

Asılı büyüyen (Moosa ve ark., 2002, 2005; Sahinkaya, 2008) ve bağlı büyüyen (Steed ve ark., 2000; Kaksonen ve ark., 2003; Sahinkaya ve ark., 2007; Hoa ve ark., 2007) biyoproseslerin sülfat indirgemede verimli bir şekilde kullanılabileceği literatürde çeşitli çalışmalarda görülmüştür. Ancak, biyofilm reaktörlerin asılı büyüyen reaktörlere göre daha düşük hidrolik bekleme zamanlarında daha yüksek sülfat giderim verimi sağlayabildikleri bilinmektedir. Örneğin Kaksonen ve ark. (2003), akışkan yataklı reaktörde 35 °C'de yaptıkları çalışmada günlük 600 mg/L çinko ve 300 mg/L demirin tamamen çöktildiğini göstermişlerdir. Ancak, biyofilm reaktörlerde metal birikimi metalin geri kazanımını zorlaştırmaktadır.

Anaerobik perdelik reaktör (APR) yukarı akışlı anaerobik çamur battaniyeli (YAAÇB) reaktörün bir modifikasyonudur. Reaktör içerisinde suyun yukarı ve aşağı akışı, reaktörden bakteri kaçışını taşıyıcı bir dolgu malzemesi olmaksızın en aza indirmektedir. Anaerobik perdeli reaktörün diğer önemli bir avantajı ise bakterilerin farklı kompartımanlarda ayrı ayrı tutulmasıdır. Böylece biyokütlenin tamamının düşük pH ve yüksek metal konsantrasyonu gibi kötü çevresel koşullara maruz kalmasının önüne geçilmektedir (Uyanik ve ark., 2002 a,b; Vossoughi ve ark., 2003).

Metal içeren atıksuların çözünmüş organik karbon miktarı çok düşüktür (<10 mg/L) (Johnson, 2000). Bu sebeple, sülfatı indirgeyip biyolojik olarak H₂S üretebilmek için atıksuya uygun karbon ve elektron kaynağı eklemek gerekmektedir.

SİB'ler laktat, format, asetat, etanol ve hidrojen gibi düşük moleküler ağırlıklı birkaç besini kullanırlar. Bazı SİB'ler organik besinleri tamamen CO₂'e oksitlerken, bazıları sadece aseata kadar oksitlerler. Laktat birçok SİB için iyi bir besin kaynağı olup, SO₄²⁻ ve metal içeren atıksuların arıtımı için biyoreaktör uygulamalarında kullanılabilir (Kaksonen ve ark., 2003).

Bu yüzden bu çalışmada laktat ile beslenen APR'nin asidik, çinko ve sülfat içeren sentetik AMS arıtımındaki potansiyeli araştırılmıştır. Bildiğimiz kadarıyla, bu çalışma AMS arıtımında sülfidojenik APR kullanılarak yapılan ilk çalışmadır.

1.1. Asidik Maden Sızıntı Sularının Çevresel Etkileri

AMS'nin çevresel etkileri birçok ülkede ve geniş bir alanda hissedilmiştir. Sadece İngiltere'de 700 km'nin üzerinde dere ve nehir maden atıksuları tarafından etkilenmiştir (Jarvis ve Younger, 2000). Metalurjik sular, yeraltı sularına ve toprağa bulaşabilmelerine rağmen, bu suların ana etki alanları nehirler, göller ve haliçlerdir.

AMS sucul ekosistemi direk ve dolaylı yoldan etkileyebilir (Gray, 1997). Atıksulardaki asidite, balık solungaçlarına verdiği hasar gibi direk toksik etkiye ya da toksik metallerin çözünürlüğünün artması ile dolaylı etkiye sebep olabilir (Johnson, 2000). Demir içeriği yüksek çökelekler 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).

Terk edilmiş derin maden alanlarında yükselen atıksu seviyeleri, su baskınlarına, göçüklere ve de temel korozyonlarına sebep olur (Jarvis ve Younger, 2000). Asidik sular köprülerde, barajlarda ve borularda korozyona neden olurlar

(Dugan, 1975). AMS'ler içme suyu kaynaklarını kirletebilir (Jarvis ve Younger, 2000). AMS deşarj edilen alıcı sular toksisite ve sertlik sebebi ile tarımsal, endüstriyel vede rekreasyon amaçlı olarak kullanılamaz hale gelebilirler (Dugan, 1975; Clarke, 1995). Örneğin, Finlandiya'daki Kangasjarvi gölündeki balık çiftliği gölün yakınlarında açılan maden ocağının çinko içeren asidik sularının göle karışması sebebiyle kapanmak zorunda kalmıştır (Mustikkamäki, 2000).

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



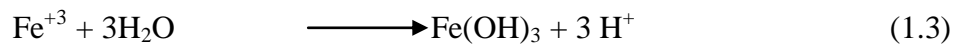
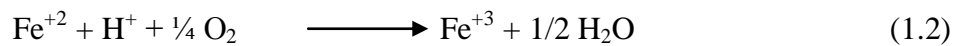
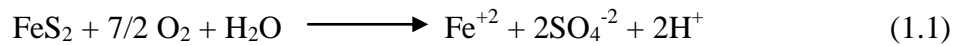
Şekil 1.1. Güney Afrika'daki bir kömür madeninden çekilmiş AMS suları (Kaksonen, 2004)



Şekil 1.2. Rusya Norlisk'teki maden ve döküm tesisi drenaj suları (Puhakka, 2004)

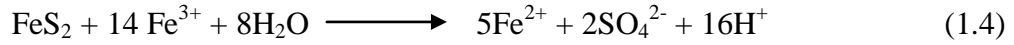
1.2. AMS Oluşumu ve Karakterizasyonu

Madencilik aktiviteleri sırasında kükürt içeren minerallerin bünyesinde bulunan demir ve sülfür oksitlenerek, yüksek konsantrasyonlarda metal ve sülfat içeren düşük pH değerlerine sahip asidik maden sızıntı sularını (AMS) oluşturur (Foucher ve ark., 2001; Nagpal ve ark., 2000; García ve ark., 2001; Tsukamoto ve Miller, 1999; Jong ve Parry, 2003). Dolayısıyla AMS; hava ve suyun kükürt içeren minerallerle (Özellikle de piritin (FeS_2)) teması sonucunda oluşur. Piritin oksidasyonu neticesinde AMS oluşumu aşağıdaki kimyasal reaksiyonlarla (Denklem 1.1-1.3) özetlenebilir;



Denklem 1.1'e göre; pirit, demir sülfat (FeSO_4) ve sülfürik aside yükseltgenir. Aerobik koşullar altında, Fe^{+2} Denklem 1.2'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 (pH 2-3), bakteri mevcudiyeti, mesela *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Fe⁺² oksidasyon hızını kimyasal reaksiyon hızına kıyasla 10⁶ arttırır (Robb, 1994). Bu reaksiyon AMS üretiminde hız sınırlayan bir reaksiyondur. Oluşması muhtemel üçüncü reaksiyon ise su molekülünün parçalanmasına yol açacak olan demirin hidrolizidir (Denklem 1.3). Bu reaksiyon sonucunda 3 mol asidite üretilerek suyun pH değerinin düşmesine yol açacaktır. Denklem 1.3 sonucu oluşacak olan demir (III) hidroksitin çökebilirliği suyun pH değerine bağlı olup, pH 3.5'in üzerinde katı çökelek oluşabilirken, bu pH değerinin altında hiç ya da çok az bir miktarda çökelek oluşmaktadır. Ayrıca, pirit anoksik şartlar altında aşağıdaki reaksiyon ile de oksitlenebilir (Denklem 1.4).



Yukarıdaki reaksiyonda, oksitleyici olarak Fe⁺³ kullanılmakta olup yukarıda verilen Denklem 1.2' 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 (Denklem 1.5) (Banks ve ark., 1997; Akçil ve Koldas, 2006);



Kömür madenlerinde oluşan AMS genellikle ferros formunda demir içermektedir. Kömür madenlerinde oluşan AMS'nin pH değeri genellikle 4'den 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 ve ark., 1997).

Birçok asidofilik ya da aside tolere edebilen bakterinin (*Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfolobus*, *Sulfobacillus* ve *Metallogenium*) pH 4'ün altında, kükürt içeren mineralleri oksitleyerek, AMS oluşumunda önemli rol aldıkları bilinmektedir. Bu bakterilerin çoğu gram-negatif, ototrofik, mesofil ve kemoototrof olup birçok

metal iyonuna ve arsenat gibi anyonlara tolerans gösterebilmektedir (Kuyucak, 2002). *Thiobacillus ferrooxidans*, AMS üretiminde önemli rol oynayıp, kemoototrof bir bakteridir ve indirgenmiş demir ve kükürtü oksitleyerek enerji üretmekte ve CO₂'i karbon kaynağı olarak kullanmaktadır. Böylece, piriti ferrik sülfata oksitleyerek, düşük pH larda çok yavaş olacak olan oksidasyonu önemli ölçüde hızlandırmış olur (Banks ve ark., 1997). *T. thiooxidans* asidik ortama en dayanıklı thiobacilli olup, pH 0.4 ile 4 arasında büyüebilmektedir. *T. denitrificans* nitratı terminal elektron alıcısı olarak kullanarak pH 6-8 arasında indirgenmiş sülfür bileşiklerini (S⁻², S⁰) oksitleyebilmekte, böylece nitrat (NO₃⁻) ve nitriti (NO₂⁻) azot gazına (N₂) indirgeyebilmektedir. *Sulfolobus* sp. ve *Sulfobacillus* sp. termofilik asidofilik bakteriler olup hem sülfürü hem de demiri oksitleyebilmektedir. Bu bakteri pH 1-3 arasında ve 50-90°C arasındaki sıcaklıklarda yaşayabilmektedir (Kuyucak, 1997).

Oluşan AMS'nin içeriği çok farklılık gösterebilir. Çünkü AMS içeriği fiziksel, kimyasal, minerolojik ve mikrobiyolojik özelliklere bağlı olup bölgeden bölgeye değişiklik gösterir. Maden işletmesinin tipi (kömür, metal ya da uranyum madeni olması) AMS kompozisyonunu önemli derecede etkiler. Aşağıda verilen Çizelge 1.1'de AMS kompozisyonunun büyük değişiklik gösterebileceği görülmektedir (Kuyucak, 2002).

Çizelge 1.1. Kömür madenlerinden oluşabilecek AMS'nin karakterizasyonu (Kuyucak, 1997)

Parametre	Birim	Değişim aralığı
Debi	L/s	57-157
pH		1.4-6.2
Toplam asidite (CaCO ₃)	mg/L	0-45 000
Fe	mg/L	1-10 000
Al	mg/L	1-2 000
Mn	mg/L	1-50
SO ₄ ²⁻	mg/L	1-20 000
Toplam Askıda Katılar (TAK)	mg/L	5-3 000

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 ve ark., 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).

Yurdumuz karmaşık jolojisi ve tektoniğinin sonucu olarak çok çeşitli maden yataklarına sahiptir. Madencilik ülkemizde önemli bir sektördür. Çizelge 1.2.'de 2002 yılında Türkiye'de çıkarılan madenlerin bazılarına ait veriler gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. 2002 yılında Türkiye'de üretilen madenlerin bazılarına ait veriler (<http://www.mta.gov.tr>)

Maden Cinsi	Kamu (Ton)	Özel (Ton)	Toplam (Ton)
Taşkömürü	3 312 960		3 312 360
Demir	46 482 361	3 144 251	49 626 612
Linyit	2 665 255	767 520	3 432 775
Bakır	2 940 119		2 940 119
Altın		411 422	411 422
Gümüş	662 000		662 000
Kurşun-Çinko		375 592	375 592
Bor	2 214 064		2 214 064
Toplam maden üretimi	62 879 489	53 700 257	116 579 755

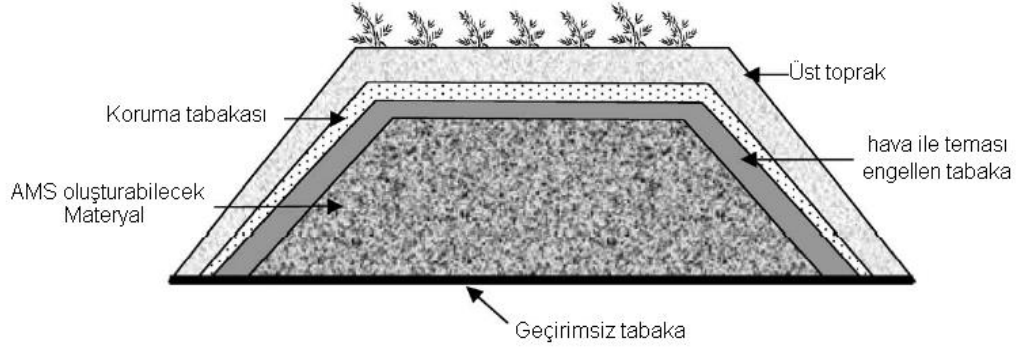
AMS oluşumu, koşullar uygun olduğu sürece maden ocağının kapatılmasından sonra onlarca hatta yüzlerce yıl devam edebilmektedir (Bechard ve ark., 1994; Szczepanska ve Twardowska, 1999). AMS'nin oluşumunun ve hareketinin engellenmesi, kirliliğin önlenmesi için en uygun seçenek olarak görülse de, birçok

bölgede bu mümkün olmamakta ve bu durumda oluşan AMS'nin uygun yöntemlerle arıtılması gerekmektedir.

1.3. AMS Oluşumu ve Taşınımının Engellenmesi

Alınacak bazı önlemlerle, AMS oluşumu engellenebilir ya da miktarı azaltılabilir. Örnek olarak, AMS oluşumu için su ve oksijen gerektiğinden, herhangi birinin ya da her ikisinin birden ortamdaki uzaklaştırılması AMS oluşumunu engelleyecektir. Ayrıca, pirit içeren minerallerin izolasyonu, alkali ilavesi, fosfat ilavesi, mikrobiyal kontrol gibi birçok fiziksel ve kimyasal yöntem AMS oluşumu ve taşınımını kontrol altına almak için kullanılabilir (Kaksonen, 2004).

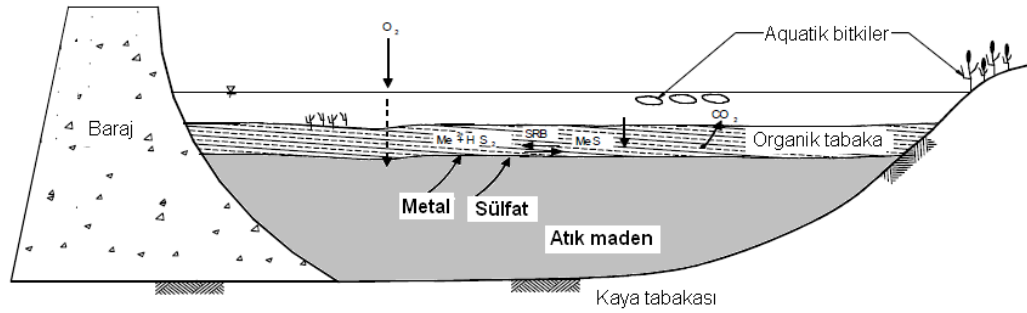
Kükürt içeren materyallerin oksidasyonunun engellenmesi amacıyla, hava ile temasının kesilmesi gerekmektedir. Bu amaçla toprak ya da su örtüler kullanılabilir. Çalışmalar göstermiştir ki; çok katmanlı toprak örtüler, maden sahasının hava ile temasını engelleme de etkili ise de pahalı olabilmektedir (Şekil 1.3). Su örtüsünün, kuru toprak örtüye göre daha ekonomik bir alternatif olabileceği bazı çalışmalarda vurgulanmaktadır. Oksijenin sudaki difüzyonu oldukça sınırlı olup, su örtüleri uzun zamanlı AMS kaynak kontrolü için kullanılabilir. Fakat su örtülerinin kullanımı; bölgenin hidrolojisine, topografisine ve yakın bir mevkide uygun su kaynağının olup olmamasına bağlıdır. Ayrıca, her ne kadar, su içerisinde oksijen difüzyon hızı düşük ise de, su kolonuna bazı metallerin yavaş bir hızda yayılıp, su içerisinde deşarj standartlarını aşabilecek seviyelere ulaşması mümkün olabilmektedir. Bu durumda, su örtüsünün deşarj edilmeden önce arıtmadan geçirilmesi gerekebilir. Örneğin, Kanadada Noranda Teknoloji Merkezi'nde gerçekleştirilen bir çalışmada, su örtüsünün asit oluşumunu %99.7'den daha fazla azalttığı gözlemlense de, su örtüsünde çinko ve kurşun konsantrasyonlarının 4 ve 6 mg/L'ye ulaştığı belirtilmiştir (Kuyucak, 2002).



Şekil 1.3. AMS oluşumunu engellemek için kullanılan toprak örtü (Johnson ve Hallberg, 2005)

Su örtüsünün etkinliğini artırmak amacıyla, maden sahasının üstü su örtüsüne ilave olarak, organik bir madde tabakası ile de örtülebilir. Organik tabakanın teşkili için su tabakası içerisinde sucul bitkiler yetiştirilebilir. Organik tabakanın su örtülerine ilavesinin çok önemli avantajları vardır. İlk olarak, su içerisinde difüzyonla dağılan oksijen, organik tabaka içerisindeki bakteriyel faaliyetten dolayı tüketilecektir. Ayrıca, maden sahasından su örtüye geçecek metaller de organik tabakada tutulabilir. Bu, organik tabaka içerisinde sülfat indirgeyen bakterilerin aktivitesi ile gerçekleşir. Sülfat indirgeyen bakterilerin oluşturduğu sülfür metallerle çözünmeyen bileşikler oluşturur. Organik katmanda bulunan organik maddeler ile metaller çözünmeyen kompleksler oluşturabilir ve bakteriler biyobiriktirme yaparak su fazına metallerin geçmesini önleyebilir. Ayrıca, bitkilerin kökleri sayesinde, atık materyalin fiziksel stabilitesi de artmaktadır. Organik tabakanın kullanıldığı su örtüsü Şekil 1.4'de gösterilmiştir (Kuyucak, 2002).

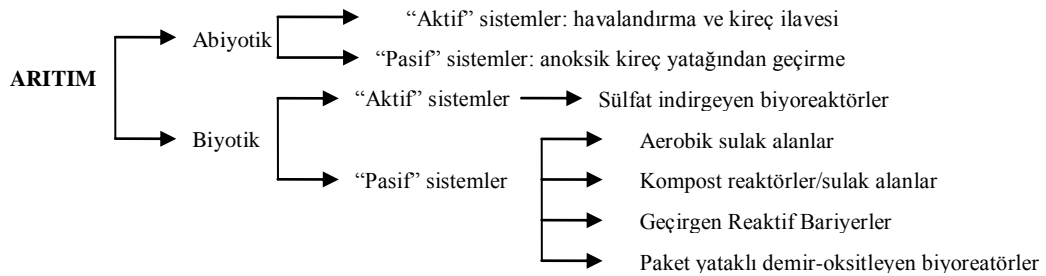
AMS oluşumunun engellenmesinde karşılaşılan güçlükler nedeniyle, AMS'nin alıcı ortam üzerine zararlı etkilerini gidermek için arıtım alternatiflerinin göz önünde bulundurulması da gerekmektedir.



Şekil 1.4. Organik tabakanın kullanıldığı su örtüsü (Kuyucak, 2002)

1.4. Asidik Maden Sızıntı Sularının Arıtımı

AMS arıtımı için kullanılacak birçok alternatif mevcut olup, bu arıtım alternatiflerinde kimyasallar (abiyotik) ya da mikroorganizmalar (biyotik) kullanılarak AMS nötralize edilir ve ağır metaller çöktürülerek ortamdaki uzaklaştırılır. Hem abiyotik hem de biyotik arıtım seçenekleri, aktif (sürekli olarak kimyasal ilavesi gerektiren) ve pasif (sürekli olarak kimyasal ilavesi gerektirmeyen ve belli aralıklarla bakım gerektiren sistemler) olarak sınıflandırılırlar (Hallberg and Johnson, 2005) (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. AMS Arıtımı İçin Biyotik ve Abiyotik Arıtım Alternatifleri (Johnson ve Hallberg, 2005)

1.4.1. Abiyotik arıtım alternatifleri

1.4.1.1 Aktif abiyotik sistemler

En çok kullanılan aktif metot pH'yı nötralize etmek ve ağır metali çöktürmek için kimyasal ilavesidir (Kaksonen, 2004). Bu tip arıtım sonucunda yüksek ağır metal konsantrasyonuna sahip büyük hacimde çamur oluşmaktadır. Bu metotta, kireç, sodyum hidroksit, sodyum karbonat, kalsiyum karbonat gibi çeşitli kimyasallar

nötralizasyon amacıyla kullanılabilir. Kullanılan kimyasal maddelerin çeşidine bağlı olarak sistem performansı ve maliyeti değişiklik göstermektedir. Kalsiyum içeren kimyasal kullanılması durumunda kısmi olarak sülfat giderimi de başarılabilir. Alkali kimyasalların kullanılmasıyla etkili bir AMS arıtımı gerçekleştirilse de, işletim maliyetinin yüksekliği ve oluşan tehlikeli ve yüksek hacimli çamurun uygun şekillerde bertarafında karşılaşılan güçlükler sistemin en önemli dezavantajlarından (Johnson e Hallberg, 2005; García ve ark., 2001).

1.4.1.2 Pasif abiyotik sistemler

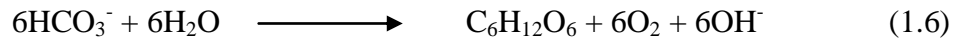
Kireç taşı (CaCO_3), AMS arıtımı için nispeten ucuz bir alkalinite kaynağı olup pasif arıtım amacıyla kullanılabilir. Atık suyun açık ya da anoksik koşullar altında kireç taşı içinden geçmesiyle nötralizasyon sağlanmaktadır (Kaksonen, 2004). Atıksuyun anoksik kireç taşı içerisinden geçirilmesiyle, hem nötralizasyon sağlanmakta hem de Fe^{+2} 'nin oksidasyonu engellenerek Fe^{+3} 'ün kireç taşı üzerine çökerek etkisini kaybetmesi engellenmektedir. Dolayısıyla, etkili ve uzun süreli bir arıtım amacıyla, kireç taşı kullanılarak gerçekleştirilecek arıtım çalışmalarında atıksu içinde Fe^{+3} 'ün bulunmamasına dikkat edilmelidir. Atıksuyun anoksik kireç taşı içindeki hareketi sırasında, herhangi bir şekilde sisteme oksijen sızması halinde, Fe^{+2} oksitlenerek Fe^{+3} 'e dönüşmekte ve kireç taşının üzerini kaplayarak etkinliğini düşürmektedir. Bu nedenlerden dolayı, anoksik kireç taşıdan sızdırma (AKS) yoluyla AMS arıtımı, genellikle aerobik ve/veya kompost sulak alanlarla birlikte kullanılmaktadır. AKS sistemlerinde genellikle yüksek CO_2 basıncı mevcut olup, bu sistemin verimini artırmaktadır. Ayrıca, sistem performansı, kireç taşının büyüklüğü ile de doğrudan ilişkilidir. Küçük çapta kireç taşı daha etkin iken, tıkanma problemi önemli bir dezavantajdır. Ayrıca, 2000 mg/L'den daha fazla sülfat içeren suların AKS yoluyla arıtımında dikkatli olmak gerekir. Çünkü oluşan CaSO_4 (gypsum) çökerek sistemi tıkayabilir. Bu nedenle su hızı yüksek tutularak sistemin tıkanması önlenir (Kuyucak, 2002).

AMS arıtımı için kullanılacak diğer fiziko-kimyasal arıtım alternatifleri; pıhtılaştırma-yumaklaştırma, flotasyon, membran filtrasyon, elektroliz, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu ve adsorpsiyon olarak sıralanabilir (Kaksonen, 2004).

1.4.2. Biyotik arıtım alternatifleri

Organik madde varlığında sülfat indirgeyen bakteriler H₂S ve alkalinite üretirler. Oluşan H₂S, metallere reaksiyona girerek çözünmeyen katı metal bileşikleri oluşturur ve AMS'den sülfat, asidite ve ağır metaller biyolojik yollarla giderilmiş olur.

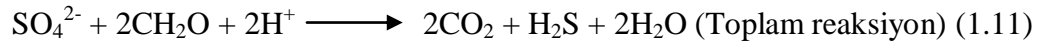
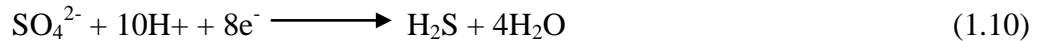
Bazı fotosentetik mikroorganizmalar zayıf alkaliniteyi kullanarak güçlü baz üretir ve atık suyun pH değerinin yükselmesine neden olur (Denklem 1.6);



Ayrıca, ortamda bulunan Fe⁺³, de elektron alıcısı olarak kullanılabilir. Dolayısıyla, Fe⁺³'ün Fe⁺²'ye indirgenmesi istendiğinde ortama organik madde eklenebilir (Denklem 1.7-1.8);



Benzer olarak, sülfatın indirgenmesi içinde organik maddeye ihtiyaç duyulmaktadır. Kükürt elementinin değeri SO₄⁻² için +6 iken, bu değer H₂S için -2 dir. Dolayısıyla, SO₄⁻²'in H₂S'e indirgenmesi için ortama elektron verilmesi gerekmektedir. Bu elektron, ortamda bulunan organik maddenin oksidasyonu ile sağlanabilir (Kaksonen, 2004; Kaksonen ve ark., 2003a,b, 2004; Johnson ve Hallberg, 2005). Reaksiyon 1.11'den görülebileceği gibi 1 mol SO₄⁻²'in indirgenmesi için 2 mol H⁺ gerekli olup, bu da, ortamın pH değerinin yükselmesine neden olmaktadır.



Reaksiyon ayrıca aşağıdaki şekilde de yazılabilir (Denklem 1.12) (Kaksonen, 2004);



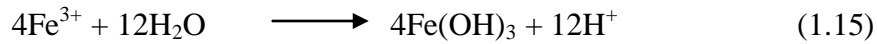
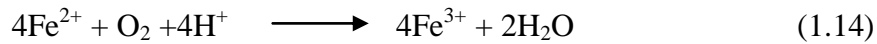
SO_4^{-2} 'in H_2S 'e indirgenmesi oldukça önemlidir çünkü oluşan H_2S metallerle çözünmeyen bileşikler oluşturarak AMS'den ağır metal uzaklaştırılmasını sağlar (Denklem 1.13) (Kaksonen, 2004; Johnson and Hallberg, 2005);



Burada, M^{2+} ; metalleri (çinko, bakır, kurşun, demir, kadmiyum gibi) temsil etmektedir. Önemli olan diğer bir nokta ise, metallerin Reaksiyon 1.13'e göre çözünmeyen bileşikler oluşturması sırasında H^+ iyonu üretilmesidir. Oluşan H^+ iyonu ortam pH değerini düşürebileceğinden, metal iyonun çökmesi için indirgenmesi gerekli olan SO_4^{-2} miktarından daha fazla bir miktarda SO_4^{-2} indirgenmesi gerekmektedir (Kaksonen, 2004).

1.4.2.1 Pasif biyotik arıtım sistemleri

Aerobik Sulak Alanlar: Aerobik sulak alanlarda algler tarafından üretilen oksijen Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e oksitlenmesi için kullanılabilir (Kaksonen, 2004; Johnson ve Hallberg, 2005). Bu yolla oluşan Fe^{+3} 'ün hidrolizi asit üretimine yol açtığı için (Reaksiyon 1.14 ve 1.15), aerobik sulak alanlar yeteri kadar alkalinite içerdiği takdirde AMS'lerin arıtımı için uygun olmaktadır (Johnson ve Hallberg, 2005).

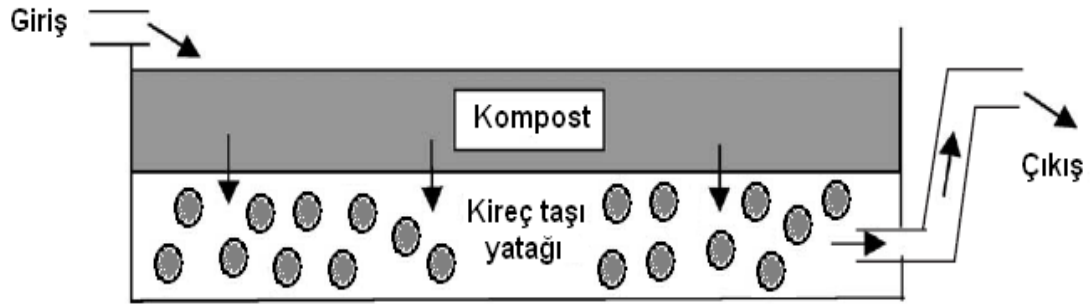


Reaksiyon 1.15 ile asit üretilcek olup, atıksuda yeteri kadar alkalinite bulunmadığı takdirde ilave alkalinite vermek için anoksik kireç yatakları kullanılabilir.

Hem doğal hem de yapay sulak alanlarda giderim mekanizmaları; oksidasyon, metal oksitlerin çökmesi, adsorpsiyon, organik maddelerle metallerin kompleksleşmesi, çökme, filtrasyon, bitki alımı ve sülfat giderimiyle beraber metal çöktürme olarak sıralanabilir (Kuyucak, 2002). Sulak alanlarda bitkilerin büyümesi ve çürümesi, sürekli olarak organik madde sağlamaktadır. Serbest su seviyesinin

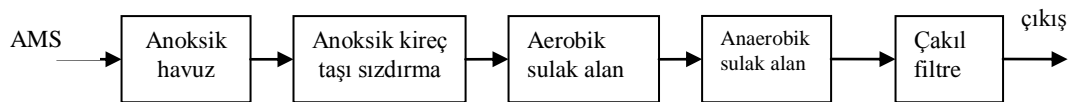
olduğu sulak alanların üst kısmı aerobik olup, sediment kısmında anaerobik koşullar oluşabilir.

Anaerobik Sulak Alanlar: Organik madde ve kireç taşı içeren sulak alanlara anaerobik sulak alan ya da kompost biyoreaktörler adı verilir (Kaksonen, 2004). Biyolojik yollarla SO_4^{-2} ve Fe^{+3} 'ün indirgenmesi alkalinite üretimine sebep olmakta ve üretilen H_2S 'de metallerin çökmesine neden olmaktadır (Johnson ve Hallberg, 2005; Kaksonen, 2004; Johnson, 2000; Gazea ve ark., 1996). Anaerobik sulak alanlarda kullanılan organik maddeler ortam şartlarına ve etkinliklerine göre değişiklik göstermektedir. Kompost materyal, genellikle kolay parçalanabilen organik maddeler (hayvan pislikleri ya da diğer kolay ayrışabilir organik atıklar) ile kısmen daha zor parçalanabilen organik maddelerin (talaş, turba, saman gibi) birlikte kullanılması ile elde edilir. Kompost materyal hazırlanmasında zor parçalanabilen organik madde kullanımının amacı, uzun süreli işletim için sürekli olarak organik maddenin ortamda mevcudiyetini sağlamaktır (Johnson and Hallberg, 2005). Bitki ekimi suretiyle anaerobik sulak alana sürekli olarak organik madde sağlanabilir. Fakat, yoğun bitki büyümesi, anaerobik bölgeye oksijen sızmasına neden olarak arıtım prosesinin zarar görmesine sebep olabilir (Johnson ve Hallberg, 2005; Gazea ve ark., 1996). Kompost biyoreaktörler geliştirilerek, indirgeyen ve alkalinite üreten sistemler geliştirilmiştir (Şekil 1.6). Bu sistemler ayrıca, birbirini izleyen alkalinite üreten sistemler (successive alkalinity producing system) olarak ta bilinir. Bu sistemde, AMS oksijeni gidermek ve sülfatı indirgemek için bir kompost (organik) tabakadan geçirilir. Buradan alınan su, kireç taşı yatağından geçirilerek, sisteme ilave alkalinite sağlanır. Bu tip sistemlerden alınan sular, demir hidroksit bileşiklerini çöktürmek için genellikle bir çökeltme tankına ya da aerobik sulak alana alınır (Johnson ve Hallberg, 2005).



Şekil 1.6. Sülfat indirgeyen ve alkalinite üreten sistemin şematik gösterimi

Anaerobik ve aerobik sulak alanlar genellikle anoksik kireç taşı sızdırma sistemleri ile birlikte kullanılmaktadır (Johnson ve Hallberg, 2005; Kaksonen, 2004) Böyle bir pasif arıtım akış diagramı Şekil 1.7.'de verilmektedir.



Şekil 1.7. Abiyotik ve biyolojik arıtım seçeneklerini içeren bir arıtım prosesi akım diagramı (Kaksonen, 2004'den uyarlanmıştır)

Sulak alan sistemleri AMS arıtımı için ucuz bir alternatif olsa da, arıtım verimleri, şartların değişmesiyle birlikte değişebilmektedir (Johnson ve Hallberg, 2002 ve 2005). Ayrıca, herhangi bir işletim parametresinde meydana gelebilecek değişim sistem performansını olumsuz yönde çok kolay etkileyebilir (Flege, 2001). Dolayısıyla, bu tür arıtım alternatifleri için şartların optimizasyonu oldukça zor olmakla birlikte sistem performansının tahmin edilmesi de oldukça zordur. Ayrıca, uzun zaman çalıştırılan tesislerde, biriken ağır metalin kontrolü ve çevreye zarar vermeden bertarafı oldukça zordur (Johnson ve Hallberg, 2005). Bu sistemlerin ilk yatırım maliyetleri yüksek olup, oldukça geniş bir alana ihtiyaç duyulmaktadır (Johnson ve Hallberg, 2005 ; Kaksonen, 2004).

Pasif arıtım sürecinde ise sürekli bir kimyasal ilavesi gerekmemektedir. Pasif arıtım teknolojileri (sulak alanlar, anaerobik kompost reaktörler vb.) ucuz olmakla beraber sistemin kontrolü zor olmakta ve performansı çok kolay düşebilmektedir. Şekil 1.8.'de aktif ve pasif arıtım teknolojileri çeşitli kriterler baz alınarak kıyaslanmıştır.



Şekil 1.8. AMS arıtımı için aktif ve pasif biyolojik arıtım metotlarının karakteristikleri

1.4.2.2 Aktif biyotik arıtım sistemleri

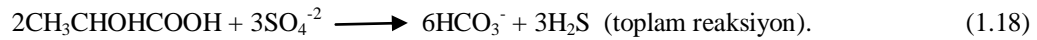
Uygun bir elektron verici (organik madde, hidrojen) varlığında sülfat indirgeyen bakteriler sülfatı elektron alıcı olarak kullanarak H_2S ve alkalinite üretirler (Denklem 1.9-1.12). Oluşan H_2S , metallerle reaksiyona girerek çözünmeyen katı metal bileşikleri oluşturur ve AMS'den sülfat, asidite ve ağır metaller biyolojik yollarla giderilmiş olur.

Sülfatın indirgenmesi için organik maddeye (elektron ve karbon kaynağı) ihtiyaç duyulmaktadır. Kükürt elementinin değeri SO_4^{2-} için +6 iken, bu değer H_2S için -2 dir. Dolayısıyla, SO_4^{2-} 'in H_2S 'e indirgenmesi için ortama elektron verilmesi gerekmektedir. Bu elektron, ortamda bulunan organik maddenin oksidasyonu ile sağlanabilir (Kaksonen, 2004; Kaksonen ve ark., 2003a,b, 2004; Johnson ve Hallberg, 2005).

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

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 ve ark. (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. Laktat kullanılarak sülfatın indirgenmesi aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilebilir (Denklem 1.16-1.18) (Kaksonen ve ark., 2003b);



Oluşan metal sülfür bileşikleri oldukça kararlı olup metal hidroksit bileşiklerine kıyasla çok daha kolay çökebilirler (Çizelge 1.3.).

Çizelge 1.3. Metal sülfür ve metal hidroksit bileşiklerinin çözünürlük değerleri (25 °C'de Çözünürlük çarpımı değerleri) (Yong ve ark., 1992)

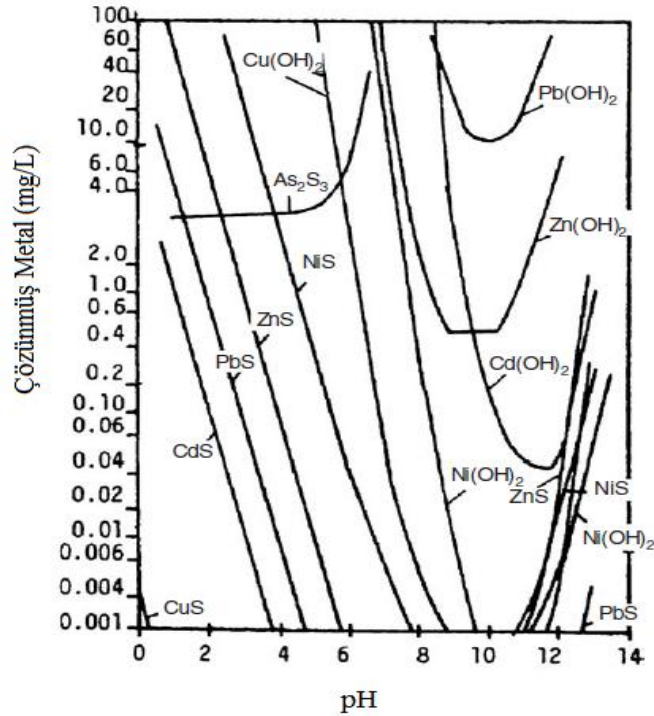
Metal Sülfür Bileşikleri		Metal Hidroksit Bileşikleri	
Bileşik	Çözünürlük	Bileşik	Çözünürlük
MnS	$5,6 \times 10^{-16}$	Mn(OH) ₂	$2,0 \times 10^{-13}$
FeS	$1,0 \times 10^{-19}$	Fe(OH) ₂	$1,8 \times 10^{-15}$
NiS	$3,0 \times 10^{-21}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-16}$
CdS	$1,4 \times 10^{-23}$	Cd(OH) ₂	$2,0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

1.5. AMS Arıtımı ve Metal Geri Kazanımı Amacıyla Kullanılan Aktif Sistemler

Ağır metaller geniş bir pH aralığında sülfür ile reaksiyona girerek, çözünmeyen metal-sülfür bileşikleri oluştururlar. Şekil 1.9'dan da görüldüğü üzere, bakır gibi bazı metaller çok düşük pH'larda sülfür ile kararlı çökelekler oluşturarak, diğer metallerden ayrı olarak çöktürülebilir (Huisman ve ark., 2006).

Her ne kadar, ağır metallerin gideriminde en etkili yol, sülfür üreterek metalleri çöktürmek olsa da, bazı durumlarda, suyun pH değeri, sıcaklığı, tuzluluğu ve içerdiği toksisiteden dolayı bakterilerin yaşamasının uygun olmadığı şartlar ortaya çıkabilmektedir. Bu tür durumlar için hat içi (in-line) ve hat dışı (off-line) proses uygulamaları geliştirilmiştir.

Hat dışı ve hat içi kullanılan biyoreaktörlerde iki temel fark vardır. Birinci fark; hat dışı kullanılan biyoreaktörlerde, katı ve sıvı bekleme zamanı birbirine eşittir. İkinci fark ise; hat-dışı kullanılan biyoreaktörler de kükürt kaynağı olarak elementel kükürt (S^0) ya da sülfürik asit kullanılır.



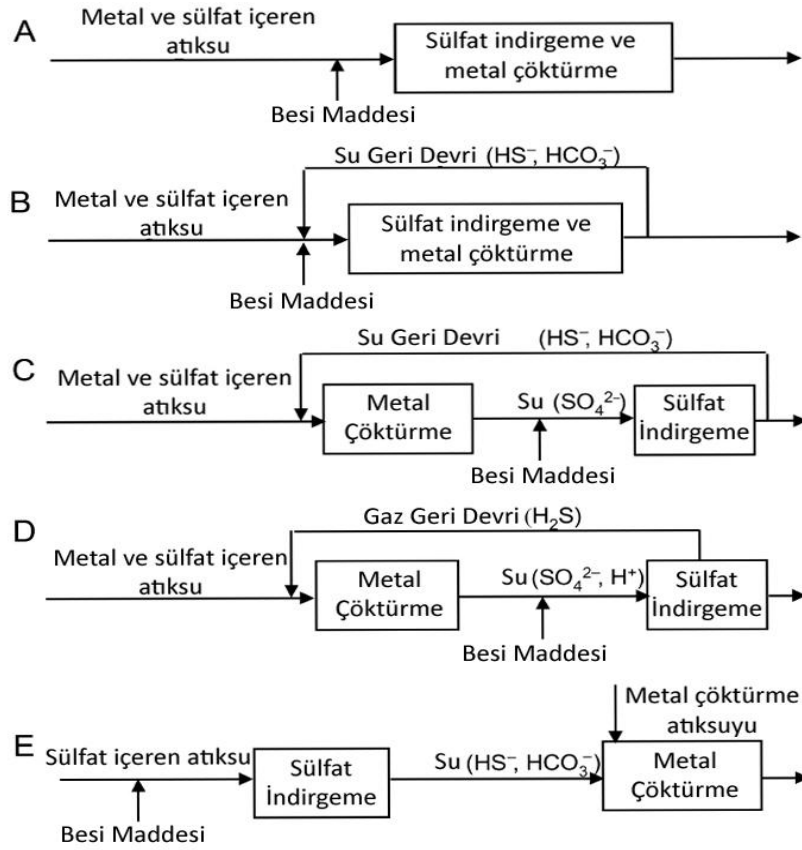
Şekil 1.9. Metal-hidroksi ve metal-sülfür denge konsantrasyonlarının karşılaştırılması (Huisman ve ark., 2006)

1.5.1. Hat içi biyosistemler

Biyolojik olarak sülfat indirgenmesi ve oluşan sülfür ile metallerin çöktürülmesi tek kademeli ya da iki kademeli sistemler kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Geri devirsiz tek kademeli proses (Şekil 1.10.A), AMS arıtımı için düşük maliyetli bir seçenek olmasına rağmen, çok asidik ve yüksek konsantrasyonlarda metal içeren AMS arıtmaları için uygun bir seçenek olmayabilir. Bu tip sistemlere alkali ilavesi gerekebilir. Bazı durumlarda, birçok reaktörü seri olarak bağlanmak sureti ile sülfat indirgeme ve metal çöktürme performansı artırılabilir. Sistem verimini arttırmak için arıtılmış suyun bir kısmı geri devir ettirilebilir (Şekil 1.10.B). Suyun geri devri ilave pompa gerektireceğinden hem yatırım hem de işletme maliyetini arttıracaktır. Tek kademeli sistemlerde, şok metal yüklemesi riski göz önüne alınarak, reaktörde sülfür konsantrasyonu yüksek seviyede tutulmaktadır. Fakat yüksek konsantrasyonlardaki sülfür SİB'lere toksik etki yapabilmektedir.

İki kademeli yaklaşımlarda, genelde metaller reaktöre girmeden önce çöktürülmektedir. Bu, reaktördeki fazla sülfürün (Şekil 1.10.D) ya da sülfür içeren suyun (Şekil 1.10.C) geri devri ile gerçekleşmektedir. Bu teknoloji, Kanada'da bir madende uygulanmakta olup bakır ve çinkonu ayrı ayrı çöktürülerek geri kazanılmasında kullanılmaktadır. Geri kazanılan CuS ve ZnS den gelir elde edilmektedir. İki kademeli fakat metalin ikinci kademede çöktürüldüğü sistemlerde mevcuttur (Şekil 1.10.E).



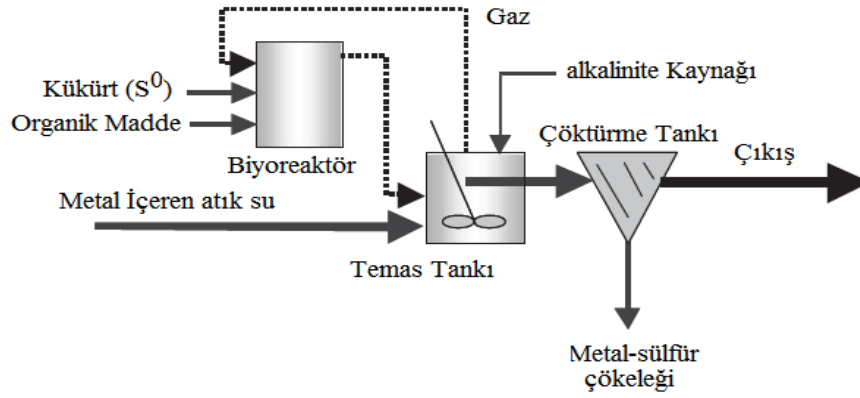
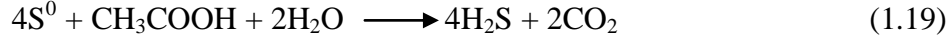
Şekil 1.10. AMS arıtımında kullanılacak biyolojik sülfat indirgeme akım şemaları (Kaksonen, 2004'den uyarlanmıştır)

Gaz geri devirli sistemlerde metallerin ayrı ayrı çöktürülmesi mümkündür. Örnek olarak, bakır oldukça düşük pH'larda sülfür ile çökelek oluşturularak sudan ayrılır ve geriye kalan diğer metaller ikinci kademedeki üretilen alkalinite veya dışarıdan alkali ilavesi ile farklı bir pH'da sülfür ile çökeltilebilir. Metal ve sülfür reaksiyonu sırasında asit üretilir, bu durumda işletim ve dizayn aşamasında göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Dolayısıyla metallerin ayrı ayrı çöktürülmesinde hem gaz hem de su geri devri kullanılmalıdır. Bu tip sistem ABD'de Butte Montana'da bir pilot sistemde kullanılmaktadır.

1.5.2. Hat dışı biyosistemler

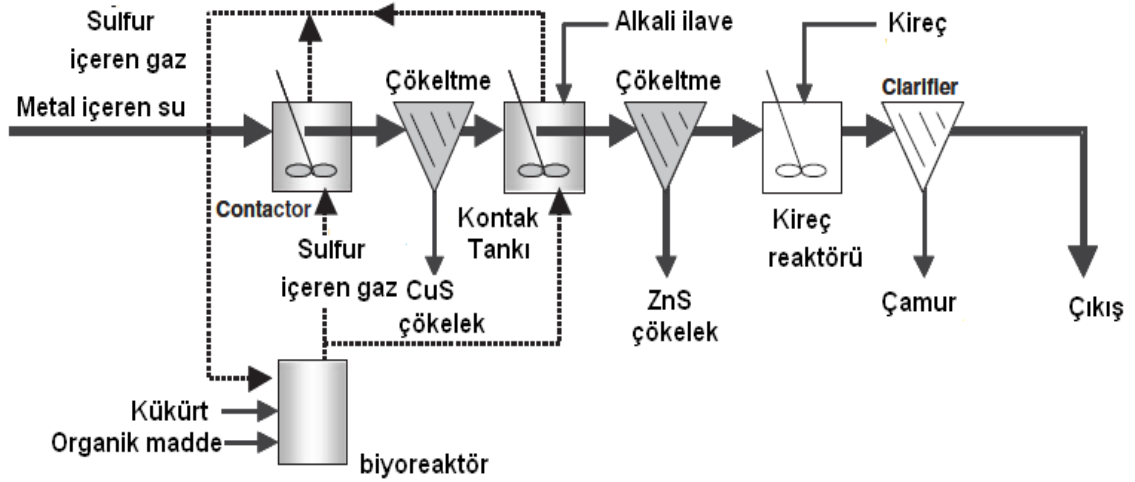
Suyun pH değeri, sıcaklığı, tuzluluğu ve içerdiği toksisiteden dolayı bakterilerin yaşamasının uygun olmadığı durumlarda hat dışı biyoreaktörler kullanılır. Bu amaçla Paques Thioteq prosesi geliştirilmiştir. Paques thioteq prosesi

kimyasal ve biyolojik olarak iki kademededen meydana gelmektedir. Proseste ait akım diagramı Şekil 1.11.'da verilmiştir. Bu proseste genellikle, asetik asit, etanol ya da hidrojen elektron verici olarak kullanılır. Elektron alıcı olarak kükürt ya da sülfürik asit kullanılır. Elektron alıcı olarak kükürtün kullanılması durumunda gerekli olan organik madde miktarı, sülfat indirgenmesi için gerekli organik madde miktarının sadece %25'i dir (Denklem 1.19 ve 1.20) (Huisman ve ark., 2006).



Şekil 1.11. Thioteq su arıtımı ve metal ger kazanımı (Huisman ve ark., 2006)

Biyolojik proseste oluşan sülfür, kontak tankına alınır ve çökeltme tankında metaller çöktürülür. Eğer birden fazla metal ayrı ayrı çöktürülmek istenirse, birden fazla çökeltme tankı kullanılır. Biyolojik reaktördeki sülfür gazını kimyasal reaktöre taşımak için N₂ ve CO₂ gaz karışımı kullanılır. Bakır, diğer metallerin çökelemediği düşük pH değerlerinde sülfür ile kolayca çökeltilebilir (Şekil 1.12) ve diğer metaller çökeltmediğinden bakır ayrı olarak çöktürülmüş olur. İlave çökeltme tankı ve pH ayarlaması ile diğer metaller de, örneğin çinko, çökeltmiş olur.



Şekil 1.12. Thioeq prosesi ve kireç arıtımının birleştirilmesi ve seçici metal çöktürülmesi (Huisman ve ark., 2006)

1.6. Yüksek Hızlı Biyoreaktör Tasarımları

Biyolojik sülfat indirgeme için kullanılabilecek yüksek hızlı reaktör tipleri Şekil 1.13.'de verilmiştir. Ayrıca her sisteme ait avantaj ve dezavantajlar Çizelge 1.4'de özetlenmiştir.

Aşağıda bazı reaktör tiplerinin sülfat indirgeme için kullanılabilirliği kısaca tartışılmıştır. Bu bölümle ilgili daha ayrıntılı bilgi için Kaksonen ve Puhakka (2007) tarafından yapılan çalışmaya bakılabilir.

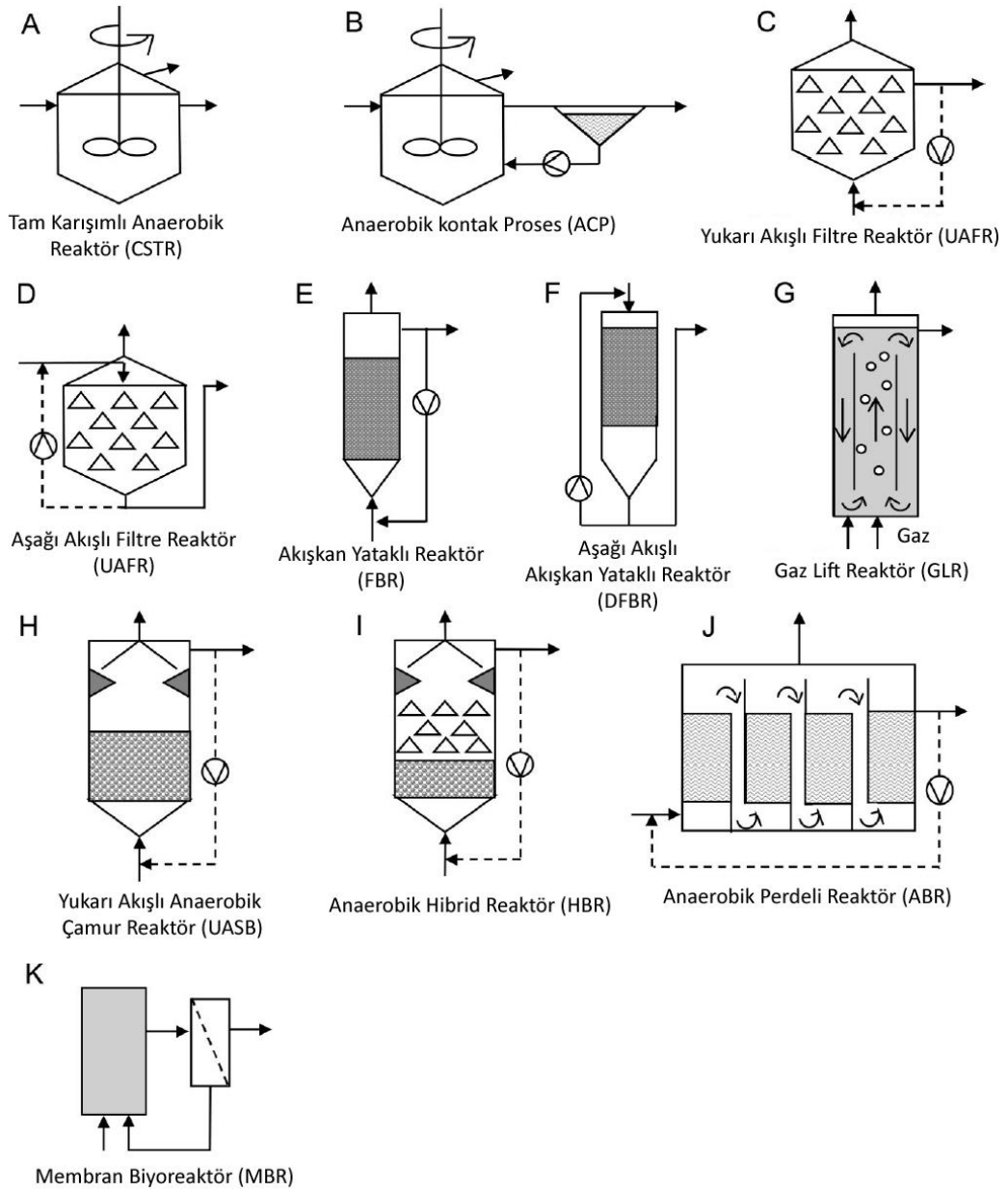
1.6.1. Tam karışımli anaerobik reaktörler ve anaerobik kontak proses

Tam karışımli anaerobik reaktörlerde (Şekil 1.13.A), reaktörün kurulumu; Çamur bekletme süresi/Hidrolik bekletme süresi (ÇBS/HBS) arasındaki oran ilişkisine dayanmaktadır. Bir prosesin yükleme aralığı, büyük ölçüde reaktör içinde alıkonan biyokütle tarafından belirlenir. Tam karışımli ve geri devirsiz reaktörlerde mikroorganizma konsantrasyonu düşük olup, sistem yükleme hızı diğer reaktörlere kıyasla düşüktür. Fakat bu proses kararlı hale çabuk ulaşmakta olup, kinetik çalışmalar için uygundur. Arıtma sistemlerinin kararlı olması ve minimum çamur üretmesi için ÇBS değerinin yüksek olması istenir. Ayrıca, reaktör hacmini, dolayısıyla maliyeti düşürmek için de HBS'nin minimum olması istenir. Tam karışımli reaktörler bu şartları karşılayamamakta olup, HBS ve ÇBS birbirine eşit

olup $\text{CBS/HBS} = 1$ 'dir. CBS/HBS oranı arttıkça hem sistem maliyeti azalmakta, hem de sistemin performansı artmaktadır. Tam karışımli, geri devirsiz anaerobik reaktörlerde aktif biyokütlenin yıkanması söz konusu olup, istenen yüksek CBS/HBS oranını sağlayamadığı için, Anaerobik Kontak Prosesler (AKP) (Şekil 1.13.B) geliştirilmiştir. Bir anaerobik kontak proseste, tam karışımli anaerobik reaktöre ilave olarak bir çökeltme tankı mevcut olup, çökelen biyokütle reaktöre geri devredilerek sistemin CBS\HBS değerinin arttırılması sağlanır.

1.6.2. Anaerobik filtre reaktörler

Karıştırılmayan biyokütle reaktörler, günden güne önem kazanmaktadır. Anaerobik filtre reaktörlerde (AFR) (Şekil 1.13C ve D) biyokütlenin, dolgu malzemesi üzerinde bir biofilm halinde alıkondduğu gibi, dolgu çatlaklarının arasında da serbest halde alıkonması söz konusudur. AFR'ler yatay, aşağı akışlı ve yukarı akışlı olarak çalıştırılabilirler. Aşağı akışlı AFR'ler yer çekimine bağlı olarak çalışır ve bu yüzden pasif işletim olarak nitelendirilirler. AFR'ler de dolgu malzemesi olarak cam boncuk, polipropilen örtü ve alkali mineraller kullanılabilir. Biyolojik sülfat indirgeme sıvı besi maddeleri ile olduğu kadar, organik katı maddelerle de arttırılabilir. AFR'lerin en büyük eksikliği, çökemenin olması durumunda yatak ve akış kanallarının tıkanmasıdır.



Şekil 1.13. Anaerobik atıksu arıtımında kullanılan çeşitli aktif biyoreaktör tipleri (Kaksonen ve Puhakka, 2007)

Çizelge 1.4. Çeşitli reaktör tiplerinin avantaj ve dezavantajları (Avantajlar “+” ile dezavantajlar “-” ile gösterilmiştir.)

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 mümkün olduğu kadar 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 + Düşük enerji kaybı + Geri devir akışından dolayı giriş konsantrasyonlarının seyreltik olması + Tıkanmanın olmaması - Taşıyıcı malzemenin akışkan hale gelmesi için yüksek enerji ihtiyacı - Zorlamadan dolayı biyokütle ayrılabilir - YAAÇBR`ye göre biyokütle için daha düşük hacimler olabilir.
Gaz Karışımli Reaktörler	+ Verimli karıştırma ve kütle transferi - Gaz halinde besi maddesi uygulandığında yüksek basınç azalmaları
Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktörler	+ Biyokütle taşıyıcısı için masrafın olmaması + Çamurun sıkışmaması + Tıkanıklığın olmaması + Yüksek arıtım oranının mümkün olması - 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 + YAAÇBR`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
Membran Biyoreaktörler	+ Diğer süspanسیون biyoreaktörlere göre geliştirilmiş biyokütle alıkonma süresi + Toksik sular ile SİB`lerin direkt teması engellenebilir. - Membranların kirlenmesinden dolayı geri yıkanma ihtiyacı

1.6.3. Akışkan yataklı ve aşağı akışlı reaktörler

Akışkan yataklı reaktörlerde (AYR) (Şekil 1.13. E ve F), kanallaşma ve tıkanmalar geri devir suyu ile engellenir, böylece AFR'lerde gözlenen dezavantaj ortadan kaldırılmış olur. Aktif biyokütle, inert bir taşıyıcı malzemeye yapışık olarak büyür. Aktif biyokütlenin kaybedilmemesi için akışkanlık belli bir derecede tutulur. Genelde, geri devir ile yatak yüksekliğinin %10 ile 30'u kadar bir akışkanlık elde edilir. AYR'ler de yüksek CBS/HBS oranı elde edilebilmekte, ayrıca karışımdan dolayı kütle transferi de oldukça yüksek olmaktadır. Bu tip reaktörlerin diğer önemli bir avantajı ise; geri devirden dolayı giriş atıksuyunda toksik madde konsantrasyonunun düşmesidir. Bu nedenlerden dolayı akışkan yataklı reaktörler, AMS arıtımı için oldukça etkili bir şekilde kullanılabilir. Biyokütle taşıyıcısının tipi ve biyokütle konsantrasyonu, AYR'nin verimini önemli ölçüde etkiler. Taşıyıcı maddeler demir parçacıkları, demir tozlarıyla kaplı sentetik polimerik tanecikler, ponza parçacıkları, gözenekli cam boncuklar, karbon tozu ve silikat mineralleri olabilmektedir. Taşıyıcı malzeme, biyofilm oluşumu için büyük bir yüzey alanı sağlar. AFR'lere nazaran, AYR'lerde sülfat indirgeme hızının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Kaksonen ve ark., 2003).

Aşağı akışlı akışkan yataklı reaktörler (AAYR), aynı zamanda AYR'lerin ters çevrilmiş hali olarak da bilinir. AAYR'ler; yüzebilir taşıyıcı malzeme kullanılarak, aşağı doğru bir sıvı akımı ile çalışır. AAYR'lerde taşıyıcı malzeme olarak; sentetik maddeler, özellikle plastik köpükten tanecikler çok sık kullanılır. AAYR'lerde metal sülfür bileşikler reaktör tabanına çökerek sistemden ayrılır. Böylece geri kazanım kolaylaşmış olur.

1.6.4. Gaz karışimli reaktörler

Gaz karışimli reaktörlerde (Şekil 1.13. G) (GKR) yüksek kütle transferi ve iyi bir karışım elde edilir. Gaz, tabandan basamakların içinden geçerek püskürtülür. Reaktör içindeki sıvı sirkülasyonu için perdeler kullanılır. GKR'ler bir biyokütle taşıyıcısıyla veya taşıyıcı olmadan işletilebilir.

1.6.5. Yukarı akışlı anaerobik çamur battaniyeli reaktörler

Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Battaniyeli Reaktörlerde (Şekil 1.13.H) (YAAÇBR), biyokütle alıkonma süresi, çamur taneciklerinin iyi çökme karakteristiği gösterip göstermemesine bağlıdır. YAAÇBR’de taşıyıcı malzemenin kullanılmamasından dolayı; AFR’lere ve AYR’lere nazaran ilk yatırım masrafları azdır. Ancak, yoğun biyogaz üretimi, enstrümantasyon ilavesine ihtiyaç duyar ve yatırım masraflarının artmasına yol açar. Üstelik metanojenik bakteriler besi maddesi için sülfat indirgeyici bakteriler ile rekabet etmektedirler (Asetat ve $H_2 + CO_2$). Sonuçta, H_2S ve alkalinite verimi, eklenen besi maddesi miktarına göre azalım gösterir. Ayrıca, sistem performansının yüksek olması için iyi bir granülleşme şart olup, bu uzun zamana ihtiyaç duyan bir işlemdir. Sülfidojenik YAAÇBR reaktörler tam ölçekli ve pilot uygulamalarda metal geri kazanımı için başarıyla kullanılmaktadır (Kaksonen ve Puhakka, 2007).

1.6.6. Anaerobik hibrit reaktörler

Anaerobik hibrit reaktörler (Şekil 1.13.I) (AHR), YAAÇBR ve AFR’lerin kombinasyonu sonucu oluşmuştur. Reaktörün aşağı kısmında granül halde çamur yatağı ve üst kısmında dolgu malzemesi vardır. YAAÇBR, AFR ve AHR’lerin AMS’deki ağır metallerin giderim performansları Steed ve ark. (2000) tarafından karşılaştırılmıştır. Çıkıştaki çamur ve metal konsantrasyonları baz alınarak yapılan kıyaslamada, AHR’nin diğer reaktör konfigürasyonlarından daha yüksek bir performans gösterdiği gözlenmiştir. Her ne kadar YAAÇBR’de çözünmüş metal konsantrasyonunda düşme gözlenirse de, reaktörde biyokütle iyi tutunamamış ve çıkışta toplam askıda katı madde konsantrasyonunun yüksek olduğu gözlenmiştir.

Anaerobik perdeli reaktörler (Şekil 1.13.J) ise YAAÇBR reaktörlerin başka bir modifikasyonu sonucu ortaya çıkmıştır. Biyokütle alıkonma süresi, çeşitli kompartımanların içinden suyun, zorlanarak geçmesi sayesinde arttırılmıştır. APR’ler ve AHR’ler sülfat ve metal içerikli atıksuların arıtımı için kullanılabilirler. Özellikle APR ile AMS arıtımı üzerine yaygın olarak çalışma yapılmamıştır.

1.6.7. Membran biyoreaktörler

Özellikle son yıllarda, membran biyoreaktörlerin nütrient gideriminde kullanılması ile ilgili çalışmalar ve uygulamalar gün geçtikçe artmaktadır. Membran biyoreaktörler (Şekil 1.13.K) (MBR), düşük hidrolik bekletme sürelerinde ve uzun çamur yaşlarında, aktif çamur sistemlerinde sıkça rastlanan biyokütle yıkanması problemine neden olmadan işletilebilmektedir. Yüksek yükleme potansiyeline sahip olması, sistemden atılacak atık çamurun minimum olması, kabarma problemi olmadan yüksek verimde işletilebilmesi başlıca avantajlarıdır.

1.7. Sülfidojenler ile Metanojenler Arasındaki Rekabet

Sülfat içeren atıksuların anaerobik reaktörlerde arıtılması sırasında, sülfat indirgeyen bakteriler, hidrojen, asetat, bütrat, propiyonat gibi substratlar için metanojenik bakteriler ile rekabete girerler. Bu rekabetin sonucunu, anaerobik mineralizasyon prosesinin son ürünleri olan sülfür ve metanın ne kadar üretildiğini belirler. Ortamda elektron alıcı olarak sülfatın bulunması durumunda, sülfat indirgeyen bakteriler aktif hale gelmektedir. Atıksu içerisinde bulunan sülfat; organik madde ilavesi ile anaerobik şartlarda sülfat indirgeyen bakterilerin (SİB) aktiviteleri sonucu indirgenerek H₂S'e dönüşür (Denklem 1.12).

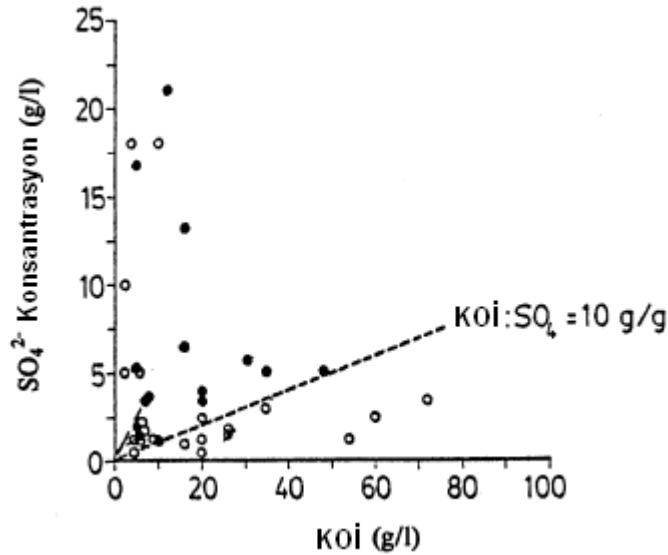
Ortamda metanojen bakterilerinin bulunması durumunda organik maddenin bir kısmı şartlara bağlı olarak metan üretimi amacı ile kullanılabilir. Metanojen ve sülfat indirgeyen bakteriler arasındaki rekabete ek olarak, sülfat varlığında asidojenik ve asetojenik bakterilerde SİB ler ile rekabete girer. Bu rekabetin sonucu işletme şartlarına, atıksuyun özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Bu rekabet sonucunu etkileyen şartlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. KOİ/SO₄⁻² oranı
2. Elektron kaynağı
3. Reaktör işletme şartları (pH, sıcaklık ve çamur bekletme zamanı)
4. H₂S toksisitesi

Metanojen bakterileri ile sülfat indirgeyen bakteriler arasındaki rekabetin sonucunu belirleyecek olan bu şartlar aşağıda daha ayrıntılı olarak tartışılacaktır.

1.7.1. KOİ/SO₄⁻² oranı

Sülfat indirgeyen bakteriler ile metanojenik bakteriler arasındaki rekabeti etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Teorik olarak KOİ/SO₄⁻² oranının 0.67 olması durumunda, organik maddelerin tamamının sadece sülfat indirgeyen biyokütle tarafından giderilmesi için yeterli sülfat bulunmaktadır (Rinzema ve Lettinga, 1988). 0.67'den düşük KOİ/SO₄⁻² oranlarında, atıksudaki mevcut organik madde miktarı sülfatın tamamen indirgenmesi için yetersizdir ve eğer arıtımın amacı sülfat giderimi ise ortama ilave substrat (organik madde ya da elektron kaynağı) eklenmelidir. Tersine KOİ/SO₄⁻² oranının 0.67'den fazla olduğu durumlarda sülfatın tamamen giderilmesi için gerekenden daha fazla organik madde bulunmakta olup ve organik maddenin bir kısmı metan üretimi amacı ile kullanılabilir. Pratikte KOİ/SO₄⁻² oranı 10'dan büyük atıksularda anaerobik arıtım sorunsuz olarak devam eder. Çünkü bu tip reaktörlerde H₂S konsantrasyonu hiçbir zaman 150 mg/L değerini aşmaz ve anaerobik bakterilere toksik etki yapacak sınıra ulaşmaz. KOİ/SO₄⁻² oranının 10'dan küçük olması durumunda anaerobik bakterilerin çalışmasının ciddi manada etkilendiği ve işlem göremediği belirtilmiştir (Şekil 1.14.).



Şekil 1.14. Sülfatça zengin atıksuların anaerobik metanojenik bakteriler ile arıtımında literatürde başarılı (o), yada başarısız (●) örnekler (Rinzema ve Letinga, 1988).

Farklı reaktör tiplerinde ve farklı KOİ/SO₄²⁻ oranlarında literatürde çeşitli çalışmalar yapılmış olup, metanojen ve SİB ler arasındaki rekabetin sonuçları aşağıda Çizelge 1.5.'de özetlenmiştir.

Çizelge 1.5. Sülfat içeriği Yüksek suların farklı anaerobik reaktörlerde arıtımında sülfat giderim verimleri

Reaktör Tipi	Giriş		SO ₄ ²⁻ removal			Referans
	Organik madde	KOİ (g.l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (g.l ⁻¹)	% SO ₄ ²⁻ İndirgeme	SİB'lerle %KOİ giderimi	
UASB	Acetate	1.5-2.1	0.7-3.4	70	50-90	Visser et al. 1993b
EGSB	Acetate/Propionate/Butyrate	0.5-2.5	1.2-4.6	27-68	59-97	Omil et al. 1996
USSB	Acetate/Propionate/Butyrate	0.5-6.0	1.0-12.0	35	67-81	Lens et al. 1998b
MUSB	Acetate	0.2-0.4	0.1-0.2	40-80	100	Arora et al. 1995
AF	Citric acid	25.8	3.4	93	18	Colleran et al. 1994
Bio-electro reactor	Glucose	0.4	0.7-3.0	35-55	NR	Watanabe et al. 1997
HYBRID	Landfill leachate	19.6-42.0	5.9	> 90	NR	Nedwell & Reynolds 1996
CAD	Sea food	10-60	0.6-2.7	96.0	3-12	Omil et al. 1995

1.7.2. Elektron kaynağı

Genelde rekabetin sonucu, sülfat gideriminin, metan ve asetat oluşumunun termodinamiği ve kinetiği temel alınarak belirlenir. Bu teorik parametreler, sülfat indirgeyen bakterinin (SİB), hem metan bakterileri (MB) ile hem de asetojenik bakteriler (AB) ile rekabet edebileceğini göstermektedir (Rinzema ve Lettinga, 1988; Widdel, 1988). Laboratuvar ölçekli ve büyük ölçekli anaerobik çürütücülerdeki rekabet çalışmaları, sülfat indirgeyen bakteriler ile metanojenik bakteriler arasındaki rekabeti doğrulamaktadır (Mulder, 1984; Omil ve ark., 1996; O'Flaherty ve ark., 1997). Eğer sülfat sınırlaması yok ise, propiyonat, bütrat gibi kısa zincirli yağ asitleri ve aynı zamanda etanol, sülfat indirgeyen bakteriler tarafından santrofik birliktelikten daha hızlı bir şekilde parçalanırlar (Colleran ve ark., 1995), fakat asetat kullanan metanojenler sülfatın fazla olduğu durumda dahi SİB ile etkin olarak rekabet edebilir (Visser ve ark., 1993a; O'Flaherty ve ark., 1997). Sülfatın fazla olduğu durumlarda asetat kullanan SİB'lerin (ASİB) asetat kullanan MB'lere (AMB) göre baskın olduğu öngörüsü, tam karışimli reaktörlerde ve anaerobik kontak prosesinde doğrulanmıştır (Middleton ve Lawrence, 1977; Gupta ve ark., 1994). Ancak karışimsız, yüksek

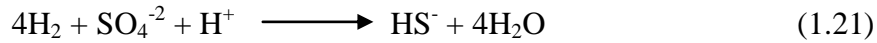
oranlı modern anaerobik reaktörlerde rekabetin sonucunun tahmin edilebilmesi daha güç olup, hem ASİB'ler (Choi ve Rim, 1991; Stucki ve ark., 1993) hem de AMB'ler reaktörde dominant olabilirler. Sülfatın fazla olduğu durumda reaktör içerisindeki metanojenlerin aktivitesi pH ya (Visser ve ark., 1996), sıcaklığa (İsa ve ark., 1986), asetat (Yoda ve ark., 1987) ve sülfat (Overmerie ve ark., 1994) konsantrasyonuna bağlıdır.

Aşağıda en çok kullanılan substratlar için sülfidojen ve metanojenler arasındaki rekabet ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

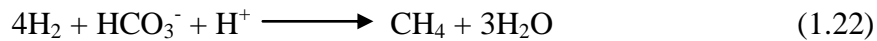
Hidrojen: Hidrojenin sülfat indirgemedeki serbest enerjisi, metan oluşumundakine göre daha uygun olduğundan sülfat indirgeme prosesi için hidrojen ilgi çekici bir elektron kaynağıdır. Weijma ve ark., (2002a), *Desulfovibrio vulgaris*'in hidrojen ve formatı elektron kaynağı olarak kullanabildiğini rapor etmiştir. Sülfat indirgeyen ve denitrifikasyon bakterilerinin haricinde farklı birkaç anaerobik bakteri tipinin sadece hidrojen ve asetat varlığında büyüebildiği gözlenmiştir (Widdel, 1988).

Sülfidojenik reaktörlerde, hidrojenotrofik sülfat indirgeyenler, homoasetojenler ve hidrojenotrofik metanojenler olmak üzere 3 grup mikroorganizma hidrojeni elektron kaynağı olarak kullanmaktadır. Dolayısıyla, bu gruplar arasında hidrojene dayalı bir rekabet vardır. Aşağıda bu üç bakteri türünün hidrojen kullanma reaksiyonları gösterilmektedir (Denklem 1.21 - 1.23).

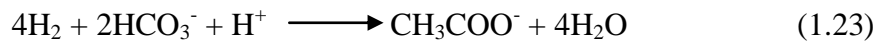
Sülfidojenler:



Metanojenler:



Homoasetojenler:



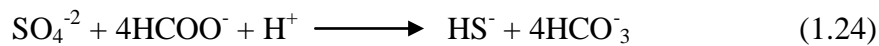
Bakteriyel rekabeti hesaplamak için, maksimum özgül büyüme oranı, substrat ilgisi ve substrat eşiği ile hesaplanan bakteriyel büyüme kinetiği sıkça kullanılır. Bu

parametreler sınırlı hidrojen konsantrasyonunda SİB'lerin metanojen ve homoasetojenler ile girdiği yarışta galip geldiğini göstermiştir (Weijma ve ark., 2002b). van Houten ve ark., (1995), elektron kaynağı olarak hidrojen kullanılan gaz karışımı reaktörde sülfat içeren atıksuların arıtımını çalışmış, yaptığı incelemelerde *Desulfovibrio* sp. ve *Acetobacterium* sp. türlerinin biyokütle içerisinde baskın olarak yer aldığını rapor etmişlerdir.

SİB'ler hidrojeni metanojenlerden daha verimli bir şekilde kullandıklarından dolayı, elektron kaynağı olarak hidrojen kullanımı diğer organik bileşiklere göre daha avantajlıdır. Hidrojen kullanan SİB'lerin diğer mikroorganizmalara göre moleküler hidrojen kullanımında daha fazla enerji elde ettiği bulunmuştur (Oude Elferink ve ark., 1994).

Elektron kaynağı olarak hidrojen kullanılan reaktörlerde, mikroorganizmaların hücre sentezi yapabilmeleri için karbon kaynağına da ihtiyaç vardır. Bu sebeple elektron kaynağı olarak H₂ kullanıldığında, SİB'ler için karbon kaynağı olarak CO₂ veya asetat gibi bir karbon kaynağının ilave edilmesi gerekmektedir. Ancak, karbonik asit oluşumu sebebiyle reaktöre karbondioksit ilavesi özellikle başlangıç periyodunda sistemin pH'sını düşürmektedir.

Format: Birçok sülfat indirgeyen bakteri (*Desulfobulbus propionicus*, *Desulfovibrio baarsii*) format kullanarak gelişebilmektedir (Widdel, 1988). Format kullanımı aslında ortamda hidrojen kullanan bakterilerin varlığına işaret etmektedir (de Smul ve Verstrate, 1999). Sülfat indirgeyen bakteriler tarafından format kullanımı aşağıdaki denklemde gösterilmiştir (Denklem 1.24).

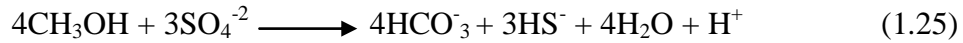


Metanol: Kolayca bulunabilmesi ve ucuzluğu yönünden metanol, rağbet gören bir elektron kaynağıdır (Dijkhuizen ve ark., 1985; Glombilza, 2001; Weijma ve ark., 2003). Metanol SİB'ler tarafından direk ve/veya metanojenler yolu ile dolaylı olarak kullanılabilir. Weijma ve ark., (2000a), tarafından yapılan çalışmada metanolün oksidasyonu sırasında asetatın bulunmadığı fakat ara ürün olarak H₂/CO₂ ve formatın meydana geldiği rapor edilmiştir. SİB'ler hem H₂/CO₂ hemde asetat üreten

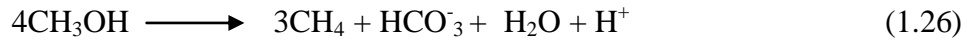
mikroorganizmalar ile santrofik olarak yaşayabilmektedirler (Vallero ve ark., 2003). Bu durum elektron kaynağı olarak metanol kaybına neden olmaktadır. *Desulfotomaculum orientis*, *Desulfovibrio strains*, *Desulfovibrobacterium catecholicum* gibi sülfat indirgeyen türlerin metanolü oksitleyebildikleri rapor edilmiştir (Widdel, 1998). Metanolün elektron kaynağı olarak kullanıldığı şartlarda, SİB'lerin metanojen ve homoasetojenlere kıyasla büyüme hızları daha yavaş gerçekleşmektedir. Fakat termofilik şartlar altında *Desulfotomaculum* türleri metanojen ve homoasetojenlerden daha hızlı büyümektedirler (Weijma ve Stams, 2001). *Desulfomaculum kuznetsovii*, metanolü karbondioksit direkt olarak parçalayan SİB'lere bir örnektir (Nazina ve ark., 1988).

Metanol kullanımını sırasında reaktörde oluşan ara ve son ürünler, metanojenler, SİB'ler ve homoasetojenler arasındaki bu besine dayalı rekabetin sonucunu belirler. Aşağıdaki denklemlerde bu üç tür için metanol kullanımını gösterilmiştir (1.25 – 1.27).

Sülfidojenler:



Metanojenler:



Homoasetojenler:



Homoasetojenler bikarbonat varlığında metanolü asetata oksitleyebilirler (Weijma ve Stams, 2001). Üretilen bu asetat SİB'ler için elektron kaynağı olarak kullanılabilir (Widdel ve Hansen, 1992).

Metanol üzerine olan bu rekabet sıcaklık gibi çevresel etkilerin de kontrolü altındadır. Örneğin, mezofilik şartlar altında metanolün %90'dan fazlasını metanojenlerin, %5-10 kadarında sülfidojenlerin kullanabildiği rapor edilmiştir (Weijma ve ark., 2003). Fakat sıcaklığın 30 °C'den 65°C'ye çıkarıldığı metanol kullanılan genişletilmiş granüler yataklı reaktörde yapılan daha sonraki çalışmalarda metanol kullanımının matanojenlerden sülfidojenlere geçtiği gözlemlenmiştir. 65°C ve daha üstü sıcaklıklarda bu rekabeti SİB lerin kazandığı rapor edilmiştir (Weijma ve

ark., 2000b). Sonuç olarak metanol, mezofilik şartlar altında aşırı metan oluşumu dolayısı ile sülfatın tamamen indirgenmesi için uygun değildir. Fakat, termofilik şartlar altında SİB'ler için çok verimli bir elektron kaynağıdır (Weijma, 2000a,b; Goorisen ve ark., 2004).

Etanol: Etanol diğer bir rağbet gören elektron kaynağıdır. Aşırı sülfat yükleme oranlarında, elektron kaynağı olarak etanol kullanılan çalışmalarda sülfat indirgeme veriminin %80'lere kadar çıktığı rapor edilmiştir (Barnes ve ark., 1991; Kalyuzhnyi ve ark., 1997; de smul A. ve ark., 1997). *Desulfovibrio desulfuricans* ve *Desulfobacter postgatei* türleri tarafından, etanolün tamamının CO₂'ye oksitlendiği gözlemlenmiştir (Nagpal ve ark., 2000).

Melas: Melas yaygın olarak şeker üretim prosesleri sonucu meydana gelmektedir (Hilton ve Archer, 1987). Ucuz ve kolay temin edilebilen bir elektron kaynağıdır.

Sülfat indirgeme prosesi sırasında melas kullanılması durumunda, melas *Lactobacilli* gibi mikroorganizmalar tarafından fermente edilir, bu fermantasyon ürünleri ise SİB'ler tarafından organik madde ve elektron kaynağı olarak kullanılır (Maree ve ark., 1986; Maree ve Hill, 1987).

Elektron kaynağı olarak melas kullanılan YAAÇB reaktörde düşük KOİ/SO₄⁻² oranlarında sülfat indirgeme prosesi ile alakalı tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek KOİ/SO₄⁻² oranlarında ise melasın biyolojik olarak parçalanamayan kısmının reaktörde birikmesi sonucu KOİ giderimde azalma gözlenmiştir (Annachhatre ve Suktrakoslvait, 2001). Melas kullanımındaki dezavantajlardan bir tanesi biyolojik olarak tamamen parçalanmamasıdır. Bu parçalanmayan maddelerin birikimi biyokütle aktivitesini düşürür ve çıkış suyu kalitesini bozar. Melasın sülfat indirgeme prosesindeki verimliliği seri bağlanmış bir anaerobik reaktör kullanımı ile arttırılabilir (Maree ve ark., 1991).

Melas kullanımındaki diğer bir dezavantaj ise, reaktörde UYA'ların birikimidir. UYA'lar reaktörde asitleşmeye neden olduklarından dolayı, MA ve

SİB'lerin gelişmelerini olumsuz yönde etkilerler (Lo ve ark., 1990). Asidifikasyonun önüne geçebilmek için reaktöre NaHCO_3 ve ya NaOH ilavesi gerekir.

Laktat: Laktat SİB'lerin gelişimi için uygun bir elektron kaynağıdır (Widdel, 1988). *Desulfovibrio desulfiricans* tarafından 1mol sülfat indirgemek için 2 mol laktat kullanılmaktadır (Denklem 1.16). Fakat birçok *Desulfobacter* ve bazı *Desulfobacterium* türleri laktatı tamamen oksitleyemez ve *Desulfonema magnum* ise laktatı kullanarak gelişemez (Widdel, 1988).

Asetat: Asetat sülfat indirgeme prosesinde karbon ve elektron kaynağı olarak kullanılabilir. Asetatı genelde *Desulfotoculum* türleri kullanırken *Desulfovibriolar* asetatı oksitleyemezler. Diğer türler ise sadece laktatı asetata oksitleyebilirler.

Sülfidojenik reaktörde asetat kullanan SİB'ler *Metanosaeta* spp. ile asetat için rekabete girerler (Oude Elferink ve ark., 1998) ve genelde metanojenler yüksek büyüme oranları sebebiyle bu yarışta galip gelirler (Yoda ve ark., 1987). Asetat sistemde sürekli yer alan, metanojen ve sülfidojenlerle rekabet içerisinde bulunan homoasetojenik bakteriler tarafından üretilir. SİB'ler genelde asetatı metanojenlere nazaran daha az kullanırlar. Ancak uzun dönemli işletmelerde, yüksek substrat afiniteleri ve yüksek substrat giderim oranları sebebiyle SİB'ler bu rekabette gittikçe baskın tür olmaya başlarlar (Harada ve ark., 1994). SİB'ler aşırı sülfat varlığında dahi asetatı tamamen oksitleyemezler. Bu yüzden asetat reaktör içerisinde birikime uğrayarak işletimin verimini düşürür.

Propiyonat ve Bütrat: Propiyonat ve bütrat anaerobik sülfat redüksiyon proseslerinde önemli fermentasyon ürünlerindedir (Speece, 1996). Propiyonat ve bütratın mineralizasyonu iki yolla gerçekleşmektedir. İlk yol, hidrojen ve asetat kullanan SİB'ler ile hidrojen üreten asetojenler arasındaki santrofik ilişkidir. İkincisi ise, propiyonat ve bütrat SİB'ler tarafından direk olarak kullanılır (Widdel, 1988). Sülfatın tamamının indirgenebilmesi için propiyonat ile sülfat arasındaki oranın 1.01 olması gerekir. Yüksek sülfat konsantrasyonlarında propiyonat oksidasyonu SİB'ler tarafından verimli bir şekilde gerçekleştirilir. Fakat sınırlı sülfat konsantrasyonlarında, santrofik sülfat oksitleyen türlerin SİB'lere göre baskın olduğu

gözlenmiştir (Viser ve ark., 1993). Ancak bütrat oksitleyen organizmalar fazla sülfat konsantrasyonlarında bile SİB'lerle rekabet edebilmektedir.

Hidrokarbonlar: Hidrokarbonlar anoksik koşullar altında inert olarak kabul edilirler. Ancak, geliştirilmiş bakteri kültürlerinin doymuş aromatik veya doymamış aromatik olmayan hidrokarbonları parçalayabildiği bulunmuştur. Sülfat indirgeyen bakteriler, hidrokarbonları elektron ve karbon kaynağı olarak kullanmak üzere geliştirilirler.

Kniemeyer ve ark., (2003), isole edilmiş SİB'lerin etilbenzeni anaerobik olarak kullanabildiklerini rapor etmişlerdir. Ek olarak, toksik alkil benzen içeren ham petrol dahi geliştirilmiş SİB'ler tarafından elektron ve organik madde kaynağı olarak kullanılabilir (Harms ve ark., 1999).

Organik Atıklar: Atıksu çamuru, hayvan gübresi, saman, ağaç parçaları, talaş ve selüloz gibi birçok organik atık sülfat indirgeme prosesi için uygun maliyetli elektron kaynağıdır. Yüksek karbon içerikleri sebebiyle çeşitli organik atıkların karışımı yüksek sülfat indirgeme verimleri sağlamıştır (Waybrant ve ark., 1998).

1.7.3. Reaktör işletme şartları

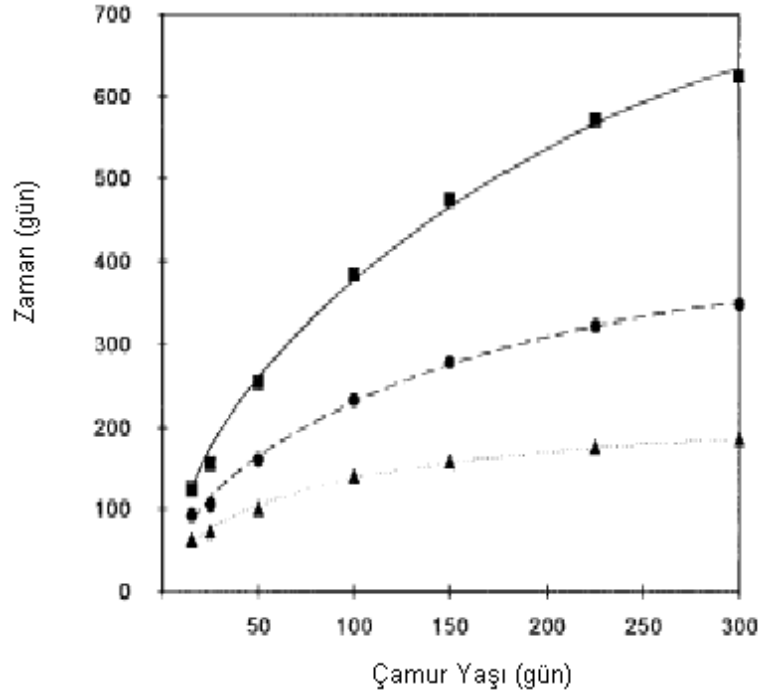
Reaktör işletme şartları (pH, sıcaklık, hidrolik bekleme zamanı, çamur bekleme zamanı) sülfat indirgeyen biyoreaktörlerin verimlerini önemli ölçüde etkiler. Ayrıca reaktör işletme şartları SİB ile metan üreten bakteriler arasındaki rekabeti de önemli ölçüde etkilemektedir. Örnek verecek olursak; pH 7 civarında anaerobik metan üreten bakteriler ile sülfat indirgeyen bakterilerin maksimum özgül büyüme hızları (μ_{max}) birbirine oldukça yakın olup, sırasıyla 0.101 ve 0.109 $gün^{-1}$ dir. Fakat pH 8'de sülfat indirgeyen bakterilerin maksimum spesifik büyüme hızı kısmen artarak 0.120 $gün^{-1}$ olurken bu değer metanojenler için 0.041 $gün^{-1}$ değerine düşmektedir. Dolayısıyla, pH 8 civarında SİB ler metanojenlerden üç kat daha hızlı çalışmaktadır Metanojenik ve sülfidojenik bakteriler için büyüme hız sabitleri Çizelge 1.6.'da sunulmuştur. Görüldüğü üzere asetat için substrat affinite değerleri eşit, fakat SİB'lerin Y değerleri metanojen bakterilerinin iki katıdır. Bu, SİB lerin reaktörde dominant olmasını hızlandırıcı bir faktördür.

Çizelge 1.6. Asetat varlığında SİB'ler ile metanojenlere ait büyüme hız sabitleri (Omil ve ark., 1998)

Kitetik Parametreler	Sülfidojenler	Metanojenler
μ_{\max} (gün ⁻¹)	0.120	0.041
Asetat Affinitesi (g/L)	0.055	0.054
Sülfat affinitesi (g/L)	0.033	-
Çürüme hızı (gün ⁻¹)	0.05	0.05
Dönüşüm katsayısı (Y, g UAKM/g asetat giderilen)	0.050	0.025

SİB'ler anaerobik bakterilerden daha yüksek büyüme hızına sahip olduklarından daha düşük çamur yaşlarında işletilen reaktörlerde yaşayabilirler. Bu durum metanojenik bakterilerin sistemden atılması için kullanılabilir. Şöyleki, yukarıda Tablo 1.6.'da verilen değerler kullanılarak SİB ler için minimum çamur yaşı 8.33 gün, metanojenik bakteriler için minimum çamur yaşı 24 gün bulunur. Dolayısıyla 8.33 ile 24 gün arası çamur yaşı değerlerinde işletilen ve asetat ile beslenen bir reaktörde sülfat indirgeyen bakteriler dominant olacaktır.

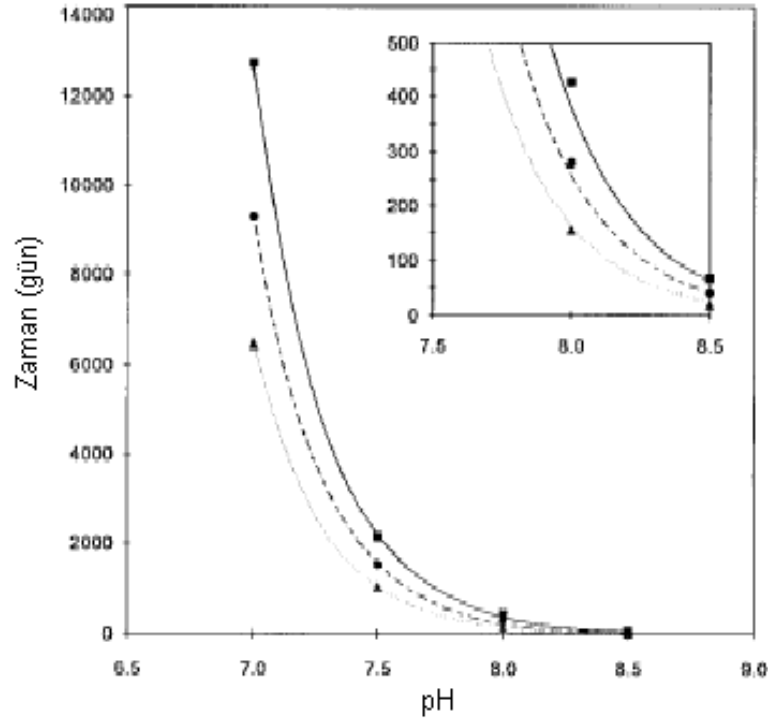
Şekil 1.15.'de asetat ile beslenen bir reaktörde, SİB'lerin dominant olması için gerekli zamanın çamur yaşı ile değişimi verilmiştir. Bu şekle göre reaktörde çamur yaşı 10 gün olduğu durumda asetatın %90'nının SİB'ler tarafından kullanılması için gerekli zaman yaklaşık 100 gün iken, çamur yaşı 150 gün olduğunda bu süre 500 güne çıkmaktadır.



Şekil 1.15. Asetat kullanan sülfat indirgeyen bakterilerin toplam asetatin %10 (▲), %50 (●) ve %90 (■)'nı kullanmaları için gerekli olan zamanın çamur yaşına bağlı olarak değişimi (Omit ve ark., 1997)

Benzer durum, Sipma ve ark., (2007) tarafından da karbon monoksit ile beslenen termofilik sülfat indirgeyen proses için de rapor edilmiştir. Şöyleki; karbon monoksit ile beslenen bir reaktörde metanojenler için ikilenme zamanı ya da generasyon zamanı 4.5 saat olduğu vurgulanarak, çamur yaşının hidrolik bekletme zamanına eşit olduğu gaz karışımlı bir reaktörde, hidrolik bekletme zamanı 4 saattin altındayken SİBlerin dominant olduğu, aksi durumda da metanojenlerin dominant olduğu vurgulanmıştır.

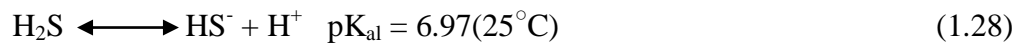
Metanojenik ve sülfidojenik bakteriler arasındaki rekabeti etkileyen diğer önemli bir faktör olan pH'nın etkisi şekli 1.16'da gösterilmektedir. Şekilde, asetat ile beslenen bir reaktörde yüksek pH değerlerinde SİB lerin ortamda dominant olması için çok daha kısa zaman gerektiği görülmektedir. Örnek olarak, pH 8.5 civarında asetatin %90'nının SİB'ler tarafından kullanılabilmesi için gerekli zaman yaklaşık 100 gün iken bu değer pH 8'de 400 gün civarındadır.



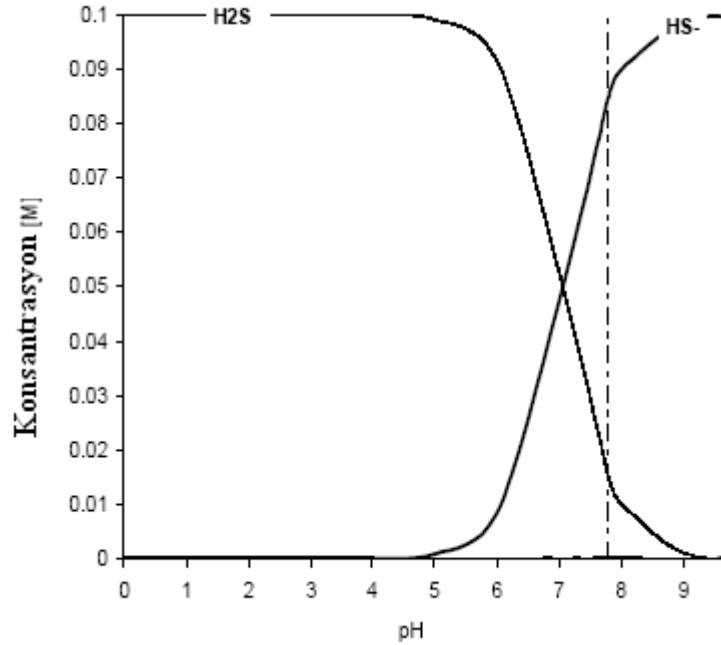
Şekil 1.16. Asetat kullanan sülfat indirgeyen bakterilerin toplam asetatin %10 (▲), %50 (●) ve %90 (■)'nı kullanmaları için gerekli olan zamanın pH'ya bağlı olarak değişimi (Omil ve ark., 1997)

1.7.4. H₂S toksisitesi

Sülfür yüksek konsantrasyonlarda birçok bakteri için toksiktir. Bu nedenle sülfür arıtma sistemini olumsuz yönde etkilemekte hatta bazen arıtım prosesinin tamamen durmasına neden olabilmektedir. Yüksüz hidrojen sülfürün bakterileri olumsuz etkilediğine inanılmaktadır. Çünkü sadece yüksüz hidrojen sülfür (H₂S) bakterilerin hücre zarından geçebilmekte, yüklü hidrojen sülfür ise (HS⁻) hücre zarından geçememektedir. H₂S, hücre içi sülfür metabolizmasını olumsuz yönde etkileyerek ya da hücre içi pH dengesini değiştirerek inhibisyona sebep olmaktadır. Yüksüz hidrojen sülfür konsantrasyonu ortamın pH değerine bağlıdır. Dolayısıyla, reaktörün işletme pH'sı hem mikroorganizmaların aktivitesini maksimum düzeyde tutacak (Şekil 1.16) hem de sülfür toksisitesini en aza indirecek şekilde seçilmelidir.



Sülfürün iyonlaşma sabiti olan pK_{a1} $25^{\circ}C$ ' de 7'ye yakındır. Dolayısıyla pH 7'de toplam sülfürün yarısı H_2S şeklinde, diğer yarısı da HS^- formunda bulunacaktır (Denklem 1.28). Dolayısıyla, pH değerinin 6-8 arasında değişmesi yüksüz sülfür konsantrasyonunu önemli derecede değiştirecektir.



Şekil 1.17. pH'ya bağlı olarak sülfür formunun değişimi (Omil ve ark., 1997)

Şekil 1.17'dan da görüleceği gibi pH değeri 6 ise, toplam sülfürün yaklaşık %90'nı toksik olan H_2S formunda, pH 8'de ise toplam sülfür'in sadece %10'u H_2S formundadır. Dolayısıyla, yüksek pH değerlerinde (7.5-8.0) sülfür toksisitesi önemli derecede azalacak, düşük pH değerlerinde ise önemli derecede artacaktır.

Sülfür hem anaerobik bakterilere hem de SİB'lere toksik etki yapsa da, anaerobik bakteriler sülfür toksisitesinden çok daha fazla etkilenmektedir. Bu nedenle, yüksek sülfür konsantrasyonu içeren reaktörlerde SİB'lerin olma olasılığı artmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Aşağıda farklı yüksek hızlı biyorektör tasarımları kullanılarak farklı işletim koşulları ile daha önceden yapılmış çalışmalardan kısaca bahsedilecektir.

De Smul ve ark. (1997) yaptığı çalışmada, mezofilik sıcaklıkta (30-35 °C) etanol ile beslenen genişmiş granül çamur battaniyeli reaktörde sülfat indirgeme verimi incelenmiştir. Çalışma süresince günlük sülfat yükleme oranı 10-12 g/L olarak verilmiş ve çalışmadaki ortalama sülfat giderim veriminin %80 olduğu gözlenmiştir. pH 7.7-8.3 aralığında ve yukarı su akış hızı 3-4.5 m/s mertebesinde çalıştırılan reaktördeki maksimum H₂S miktarının 20mM olduğu rapor edilmiştir.

Dries ve ark. (1998) tarafından genişmiş granül yataklı anaerobik reaktörde sülfat indirgeme çalışılmıştır. Çalışma süresince ortam sıcaklığı 33 °C'de tutulup karbon ve elektron kaynağı olarak asetat kullanılmıştır. Günlük giriş sülfat yükleme oranı 10.4 g/L olarak işletilen reaktörde ilk 60 gün sonunda 80-90% sülfat giderim verimine ulaşıldığı rapor edilmiştir.

Elliott ve ark. (1998) asidik (pH 4.5, 4.0, 3.5, 3.25) şartlar altında yukarı akışlı anaerobik reaktörde sülfat indirgeme potansiyelini araştırmışlardır. Karbon ve elektron kaynağı olarak laktat ile beslenen reaktörün giriş pH'sı kademeli olarak düşürülmüştür. pH 3.25 de dahi reaktörün sülfat giderme veriminin %38.3 mertebesinde olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışma AMS artımında SİB'lerin etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Yamaguchi ve ark. (1999) tarafından sülfat konsantrasyonu yüksek (1000 mg/L) ve sülfat konsantrasyonu düşük (33 mg/L) iki adet yukarı akışlı çamur battaniyeli reaktör iki sene süresince işletilmiştir. Her iki reaktörde de çalışma süresince giriş KOİ konsantrasyonu 2000 mg/L'de tutulmuştur. Her iki reaktör arasında yapılan karşılaştırmada, giriş sülfat konsantrasyonu yüksek olan reaktördeki sülfidojenik faaliyetin diğerine göre daha fazla olduğu gözlenmiş ve giriş sülfat oranı yüksek olan reaktörde metanojenik aktivitenin gerçekleşmediği rapor edilmiştir. Bu reaktörde KOİ'nin %90'nın sülfat indirgeyen bakteriler tarafından kullanıldığı

saptanmıştır. Dahası, çalışma süresince yapılan şişe testlerinde üretilen H₂S'in metanojenleri sülfidojenlerden daha fazla inhibe ettiği rapor edilmiştir.

Greben ve ark. (2000) şeker, etanol ve metanol olarak farklı karbon ve elektron kaynaklarının SİB'ler tarafından kullanımını incelemiştir. 21 °C'de işletilen tam karışimli reaktörlerde şekerin ve etanolün sülfat arıtımında uygun karbon ve elektron kaynağı olduğu rapor edilmiştir. Öte yandan metanol'ün ise metanojenler tarafından daha fazla kullanıldığı gözlemlenmiştir.

Silva ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada endüstriyel atıksularda sülfat giderimi çalışmışlardır. Organik peroksit üreten bir kimya endüstrisi atıksuyunu arıtmak için 94.21 litre hacminde anaerobik paket yataklı reaktör kurmuşlardır. Bu reaktörde dolgu malzemesi olarak 1cm³ hacminde poliüretan köpükleri kullanılmıştır. Atıksuyun sülfat konsantrasyonu 12 000 - 35 000 mg/L aralığında olup karbon ve enerji kaynağı olarak etanol kullanılmıştır. Çalışmada gözlenen maksimum sülfat giderim verimi %97 olarak rapor edilmiştir.

Anaerobik perdeli reaktörlerde AMS arıtımı ile alakalı sınırlı sayıda çalışmalardan biri Vossouhgi ve ark. (2003) tarafından gerçekleştirilmiş olup bu çalışmada farklı KOİ/SO₄²⁻ (16-7.6) oranlarında sülfat giderim verimi araştırılmıştır. Bu çalışmada, yüksek sülfat yüklemelerinde, sülfat giderim verimi %86-97 arasında kalmış olup, sülfatın büyük kısmı ilk kompartımanda giderilmiş ve diğer kompartımanlar ilave giderim sağlamıştır.

Vallero ve ark. (2004) termofilik (55-65 °C) ve termofilik üstü (70-80 °C) sıcaklıkta karbon ve enerji kaynağı olarak format ve metanol'ün kullanıldığı yukarı akışlı anaerobik çamur battaniyeli reaktörlerde sülfat indirgeme çalışılmıştır. KOİ / SO₄²⁻ oranının 0.5 olduğu sülfat konsantrasyonu yüksek sentetik atıksu ile beslenen YAAÇB reaktörlerde metanol'ün 70 °C'de format'ın ise 75 °C'de tamamen giderildiği gözlenmiştir. 65-75 °C arasında format ile beslenen reaktörde metanojenlerin baskın tür olduğu görülmüştür. Tersine aynı sıcaklıklarda metanol ile beslenen reaktörde sülfidojenlerin baskın tür olduğu rapor edilmiştir. 70 °C'de işletilen YAAÇB reaktörde metanol'ün en uygun karbon ve enerji kaynağı olduğu bu çalışmada saptanmıştır.

Alvarez ve ark. (2006) asidik şartlar altında (pH, 4.0) biyolojik olarak AMS arıtımını araştırmışlardır. Asidik ve metal içeren (100 mg Cu/L, 10 mg Ni/L, 10 mg Zn/L) sentetik suyun arıtılması çalışması sırasında SİB'ler için karbon ve elektron kaynağı olarak kullanılmak üzere reaktöre etanol ilavesi yapılmıştır. Çalışma süresince reaktöre verilen metal karışımının %99.2 verimle giderildiği gözlenmiş ve sülfat indirgenmesi sonucu açığa çıkan alkalinitenin çıkış pH'sını 4'den 7.0-7.2 mertebesine yükselttiği rapor edilmiştir.

Jong ve ark. (2007) yukarı akışlı anaerobik paket yataklı reaktörde kademeli olarak azalan pH değerlerinde (6.0, 5.0, 4.5, 4.0, 3.5) sülfat indirgeyen bakterilerin ortam koşullarına olan direncini incelemişlerdir. Bu amaçla kum ile doldurulan paket yataklı reaktörü SİB'ler tarafından karbon ve elektron kaynağı olarak kullanılmak üzere 53.5 mM/L laktat ile beslemişlerdir. Giriş pH 6'dan 4'e kademeli olarak düşürüldüğünde, sülfat giderim oranları 553 – 1052 mM/m³g olarak gözlenmiştir. Giriş pH'sı 3.5'e düşürülünce sülfat indirgeme oldukça düşmüştür. pH'nın azaltılmasından 20 gün sonra sülfat giderim hızının 3.35mM/m³g 'a düştüğü rapor edilmiştir. Fakat bu çalışmada yaşayabilen SİB'lerin reaktörden yeniden kazanılması, SİB'lerin pH 3.5'de dahi AMS arıtımında etkili bir yöntem olarak kullanılabilirliğini ispatlamıştır.

Garcia ve ark. (2007) aşağı akışlı genişmiş yataklı reaktörde azalan KOİ/SO₄⁻² oranlarında sülfat indirgeme potansiyelini araştırmışlardır. Dolgu malzemesi olarak polietilen parçaları kullanılan reaktörü karbon ve elektron kaynağı olarak UYA karışımı kullanmışlardır. Çalışmanın başlarında KOİ/SO₄⁻² oranı 1.67 iken çalışma süresince bu oranı 0.67'ye kadar düşürmüşlerdir. Operasyon sırasında organik yükleme hızı 2.5–5 gKOİ/Lgün, sülfat yükleme hızı ise 1.5 – 7.3 g/Ld aralığında çalışılmıştır. İşletimin başlangıcında metanojenik faaliyetlerin baskın olduğu gözlenmiş ancak, 187. günden sonra sülfidojenik faaliyetler metanojenik faaliyetlerin yerini almıştır. Bu sonuç, metan üreten arkeler ile sülfat indirgeyen bakteriler arasındaki rekabetin KOİ/SO₄⁻² oranına bağlı olduğunu göstermektedir. Çalışmanın 369. gününde KOİ giderim veriminin %93, sülfat giderim veriminin ise %75'e ulaştığı rapor edilmiştir.

Alvarez ve ark. (2007) yukarı akışlı anaerobik paket yataklı reaktörde VFA kullanımını sonucu oluşan biyojenik H_2S ile metal arıtımı çalışmışlardır. Çalışmada gözlenen maksimum H_2S konsantrasyonunun 16mM olduğu rapor edilmiştir. Çalışmada iki kademeli arıtım tipi uygulanarak anaerobik paket yataklı reaktörde sülfat giderimi sonucu üretilen H_2S ile çinko, bakır, kurşun içeren Bolivia madeni drenaj suyu ayrı bir tankta çökeltilerek sudan ayrılmıştır. Çalışmada bakır için %100, kurşun için %92 ve çinko için %94 giderme verimi rapor edilmiştir.

Şahinkaya ve ark. (2007) düşük (8 °C) ve yüksek (65 °C) sıcaklıklarda, akışkan yataklı reaktörlerde demir içeren atıksuların arıtımında asetat kullanımını incelemişlerdir. 8°C’de asetat SİB’ler için karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmamıştır. Asetat oksidasyonu olmamasından dolayı alkalinite üretilmemiş ve reaktöre dışarıdan alkalinite ilavesine gerek duyulmuştur. 65 °C’de ise günlük 670 mg/L asetat ve 1500 mg/L sülfat ile beslenen reaktörde ortalama asetat giderimi %52 ± 12 ve ortalama sülfat giderimi %24 ± 8 olarak rapor edilmiştir. Asetat oksidasyonu sonucu üretilen alkalinite pH’yı 6.4 den 7.5 yükselttiği ve oksidasyon sonucu açığa çıkan elektroların %65’inin sülfat indirgeme için kullanıldığı rapor edilmiştir.

Hoa ve ark. (2007) iki aşamalı bir işletme ile kurşun arıtımını incelemişlerdir. Birinci aşamada elektron kaynağı olarak etanol kullanılan YAAÇB reaktörde sülfat indirgeme prosesi uygulanmıştır. Bu aşama sürecinde $KOİ/SO_4^{2-}$ oranı 15:1’den 2:1’e kademeli olarak düşürülmüştür. $KOİ$ giderim verimi %78 ve sülfat giderim verimi %50 olarak rapor edilmiştir. Oksidasyon sonucu açığa çıkan elektronların %80–85’i sülfat indirgeme için kullanılmıştır. İkinci aşamada ise biyolojik reaktörden çıkan ve ortalama 30–40 mg /L H_2S içeren çıkış suyu ile 45–50 mg/L kurşun içeren atıksu ayrı bir çökeltim tankında karıştırılmış ve reaksiyon sonucu %85 – 95 oranında kurşun giderimi gözlenmiştir.

Şahinkaya (2009) mezofilik şartlarda tam karışimli reaktörde sülfat (2–10 g/L) ve Zn (65- 677 mg/L) içeren atıksuyun arıtımını incelemiştir. Çalışmada karbon ve enerji kaynağı olarak etanol kullanılmıştır. Azalan pH, artan $KOİ$ ve sülfat yüklemelerine karşı sistemin direnci gözlenmiştir. Başlangıç sülfat konsantrasyonu 2 g/L iken sülfat giderim veriminin %70 civarında olduğu gözlenmiştir. Artan sülfat konsantrasyonlarında sülfat giderim veriminin kademe kademe düştüğü rapor

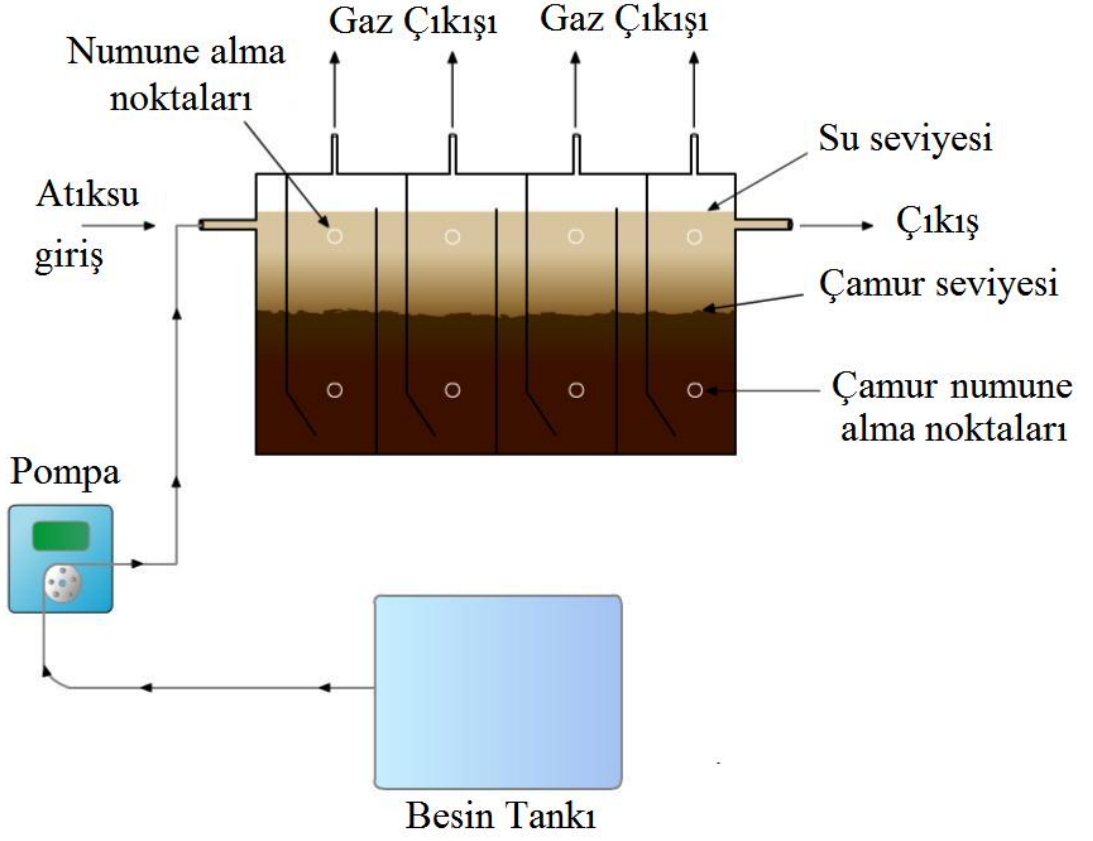
edilmiştir. Maksimum sülfat konsantrasyonu (10g/L) sırasında sülfat giderim veriminin %40 olduğu gözlemlenmiş ve çalışma süresince Zn'nin %99'dan fazlasının ZnS olarak çöktürülüp sudan ayrıldığı rapor edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Sülfidojenik Anaerobik Perdeli Reaktör

APR, anaerobik atıksu arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılan yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı (YAAÇY) reaktörün bir modifikasyonu olup, reaktör perdeler ile ayrılmış bölmelerden meydana gelmektedir. Yönlendirme perdeleri sayesinde, suyun sürekli olarak çamur yatağından geçmesi sağlanarak atıksu-bakteri teması sağlanmaktadır (Şekil 3.1). Bu tip reaktörde, perdeler ve farklı sayıda bölmeler nedeniyle, iyi bir granülasyon gözlenmekle beraber her bölmede farklı bakterilerin gelişebilmesine olanak sağlayıp yüksek bir arıtım verimi de elde edilebilmektedir. APR'nin bu avantajlarına rağmen, çok az sayıda çalışmada sülfat içeren atıksuların arıtımı amacıyla bu reaktörler kullanılmıştır (Vossoughi ve ark., 2003; Barber ve ark., 2000).

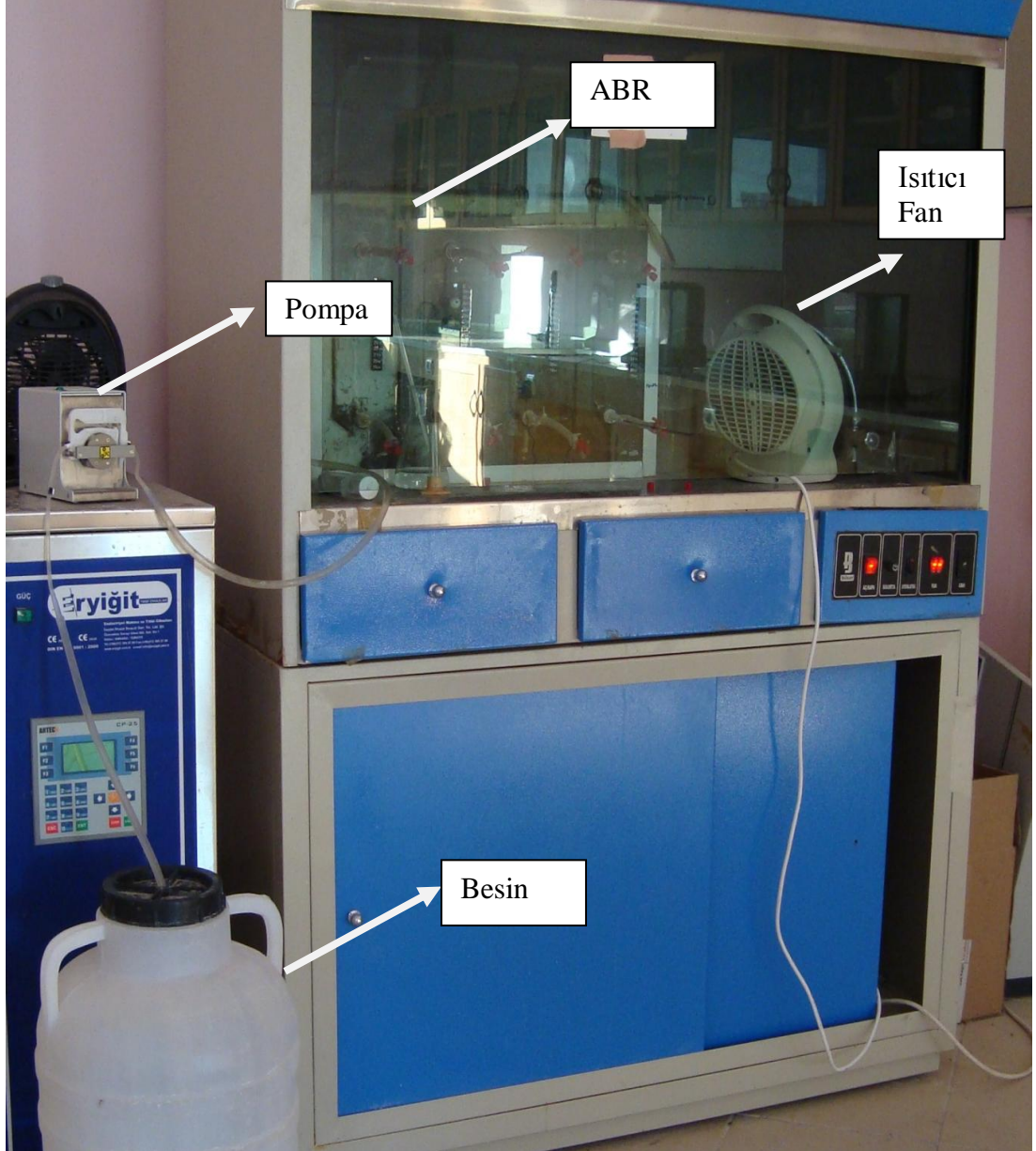
Kullanılan APR'nin uzunluğu 80 cm, genişliği ve derinliği ise 20 cm'dir. Reaktör camdan imal edilmiş olup toplam su hacmi 20 L'dir. Reaktör perdeler ile 5 L'lik dört eşit bölmeye ayrılmıştır. Ayrıca, yönlendirme perdeleri kullanılarak reaktöre beslenen atıksuyun çamur yatağında aşağıdan yukarıya doğru bir yol izlemesi sağlanmıştır. İlave olarak, ölü bölgelerin olmasını engellemek ve atıksu-bakteri temasını maksimum yapabilmek için yönlendirme perdelerinin uç kısmına 45 derecelik bir açığa sahip küçük yönlendiriciler ilave edilmiştir (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2). APR bir kabin içerisinde tutulmuş ve termostatlı bir fan kullanılarak (Şekil 3.3) reaktördeki su sıcaklığı 35°C'de korunmuştur.



Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan Anaerobik Perdeli Reaktör



Şekil 3.2. Bakteri aşılardan önce Anaerobik Perdeli Reaktör



Şekil 3.3. Deneysel Çalışmalarda kullanılan Anaerobik Perdeli Reaktörde sıcaklığı sabit tutmak için kullanılan kabin ve ısıtıcı düzenek

3.2. Biyokütle Temini

Bu çalışmada kullanılan çamur, Gaziantep Su ve Kanal İdaresi'ne bağlı atıksu arıtma tesisindeki anaerobik çamur çürütücünden alınmıştır. Çamur hava almayacak şekilde depolanmış ve sülfat indirgeyen bakterilerin aktif hale gelmesi için 60 g. sodyum sülfat ilavesi yapılmıştır. Çamur reaktöre doldurulmadan önce kaba parçaları ayırmak için süzülmüştür.

3.3. Sentetik Atıksu Özellikleri

Çalışma süresince hidrolik bekletme zamanı (HBS) 2 günde sabit tutulmuştur. Bu amaçla bir adet peristaltik pompa kullanılarak reaktöre günde 10 L sentetik atıksu verilmiştir. Laktat, karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. Kullanılan laktat miktarı tüm sülfatı sülfüre indirgeyecek ve tüm laktatı CO₂'e oksitleyecek şekilde belirlenmiştir. Bu amaçla girişte KOİ/SO₄⁻² oranı çalışma süresince 0.67'de sabit tutulmuştur.

Yapılan çalışmada Çizelge 3.1'de verilen ve sentetik olarak hazırlanan su kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan 2000 mg/L sülfat içeren sentetik atıksu (Sahinkaya (2008)'dan uyarlanmıştır)

Bileşen	Konsantrasyon
MgSO ₄ .7H ₂ O	2563 mg/L
Na ₂ SO ₄	1479 mg/L
Lactate	1340 mg/L COD
Yeast extract	50 mg/L
KH ₂ PO ₄	56 mg/L
NH ₄ Cl	110 mg/L
Ascorbic acid	11 mg/L
pH	4.5-7.0

3.4. Analiz Yöntemleri

Reaktör çıkışından pH, alkalinite, uçucu yağ asidi (UYA), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), sülfat, sülfür, çinko tayinleri için haftada 3-4 kez numuneler alınmıştır. Sülfat, sülfür, çözünebilir çinko ve KOİ ölçümlerinden önce numuneler 4000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Toplam metal ölçümünde ise, alınan numunelere ilk olarak asit ekleyerek pH'nın 1 civarına gelmesi sağlanmış ve böylece

reaktörden çökelmeden uzaklaşan tüm metal partikülleri çözünür hale getirilmiştir. Daha sonra numune 0.45 µm lik şırınga filtredem geçirilerek partiküller giderilmiş ve metal (Çinko) analizi yapılmıştır.

pH analizleri, Hanna Instruments pH 211 ve WTW Multiline P4 marka cihazlarla paralel olarak yürütülmüştür.

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

KOİ ölçümlerinden önce pH konsantre H₂SO₄ ile 2 seviyesine çekilmiş ve daha sonra numuneler 5 dakika boyunca sülfürün uzaklaştırılması amacıyla havalandırılmıştır. KOİ analizleri “Standard Methods–5220 C. Closed Reflux, Titrimetric Method” yöntemine göre yürütülmüştür (Standard Methods, 1999).

Sülfat ölçümünde türbidimetrik metot kullanılmıştır. Sülfat ölçümü için Shimadzu UV-1601 model spektrofotometre kullanılmıştır.

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

Toplam uçucu yağ asidi ölçümü için Alvarez ve ark., (2007) tarafından tavsiye edilen metot kullanılmıştır.

Çözünebilir çinko Varian AA140 atomik absorpsiyon cihazı ile ölçülmüştür.

Metal çökeleğinin elementel kompozisyonunu belirlemek için çalışmanın sonunda ilk kompartmandan alınan çamur numunesi Panalytical Axios gelişmiş dalga boyu dağıtıcı XRF spektrometre cihazı kullanılmıştır.

3.5. Reaktör İşletim Koşulları

Reaktör performansı artan organik besin, sülfat, çinko yüklemeleri ve azalan pH değerleri ile 304 gün boyunca incelenmiştir (Çizelge 3.2). İlk olarak, sülfat indirgeyen bakterilerin gelişebilmesi için reaktör 1000 mg/L SO₄⁻² içeren metalsiz

alkali besin ile beslenmiştir (Periyot I). 46. günden sonra diğer bütün parametreler sabit tutularak reaktörde giriş çinko konsantrasyonu 65 mg/L'ye çıkarılmıştır (Periyot II). 3. Periyotta çinko konsantrasyonu 65'den 130 mg/L'ye çıkarılmış ve 91. güne kadar bu şartlar altında işletilmiştir. 91. Günden sonra sülfat ve KOİ konsantrasyonu iki katına çıkartılarak reaktör 2000 mg/L sülfat ve 1340 mg/L KOİ ile beslenmiştir. Böylece, KOİ/SO₄²⁻ oranı 0.65 de sabit tutulmuştur (Periyot IV). 131. günden sonra metal konsantrasyonu tekrar arttırılarak 200 mg/L ye yükseltilmiş (periyot V) ve daha sonraki aşamalarda ise bütün parametreler sabit tutularak besin pH değeri kademeli olarak önce 5.5 (periyot VI), sonra 5 (periyot VII) ve son olarak da 4.5'e düşürülmüştür (periyot VIII).

Bu işletim koşulları sayesinde artan sülfat, KOİ ve metal konsantrasyonlarında sülfat indirgeme verimi ve azalan pH değerleri ile sülfat indirgeyen bakterilerin asidik ortam şartlarına olan direnci ve APR'nin AMS arıtımındaki performansı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ayrıca makale olarak sunulmuştur (Bayrakdar ve ark., 2009).

Çizelge 3.2. Reaktör işletim koşulları

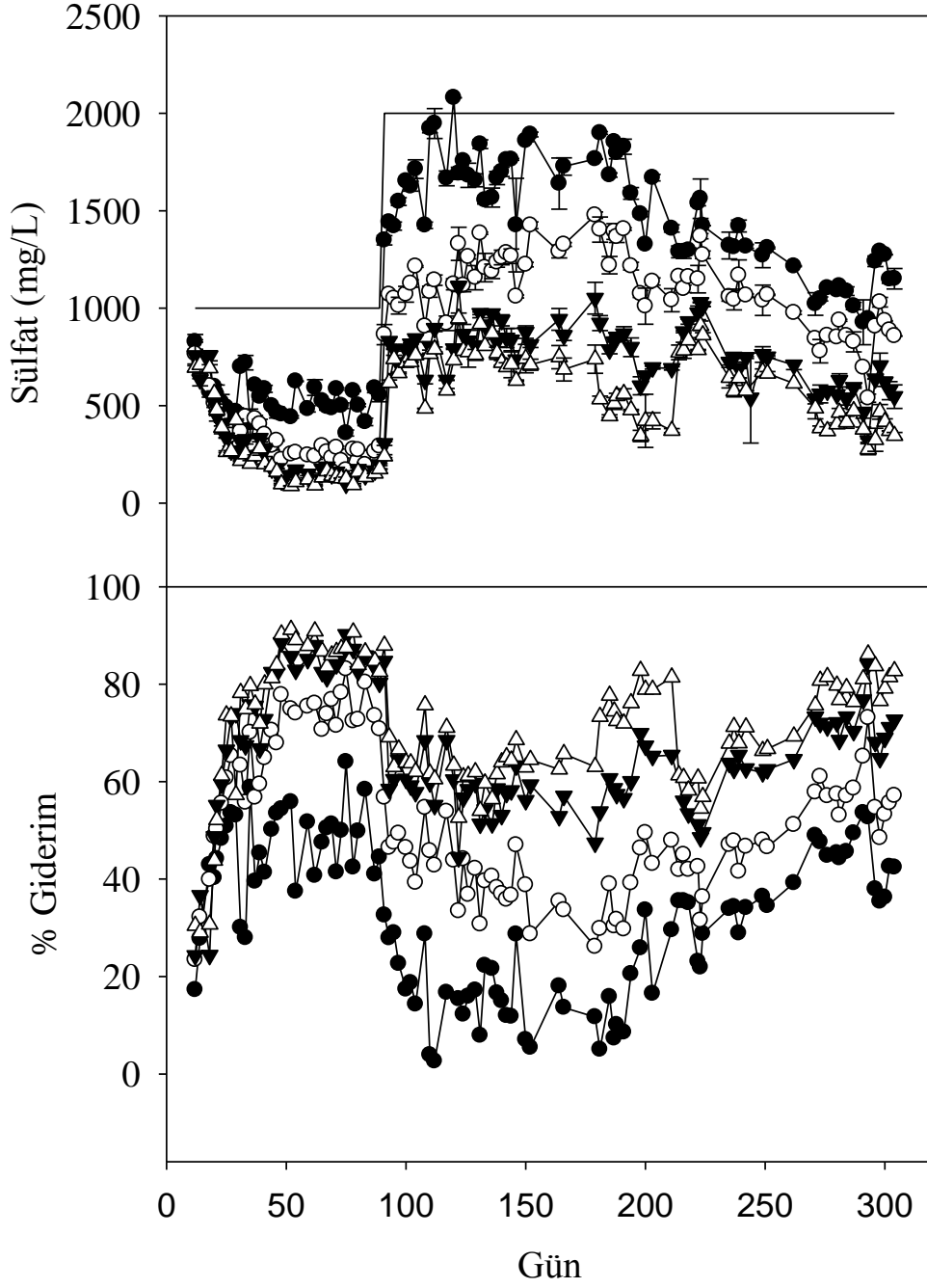
Parametre	Periyot I	Periyot II	Periyot III	Periyot IV	Periyot V	Periyot VI	Periyot VII	Periyot VIII
Gün	0-46	46-62	62-91	91-131	131-191	191-244	244-284	284-304
Sülfat Konsantrasyonu (mg/L)	1000	1000	1000	2000	2000	2000	2000	2000
KOİ Konsantrasyonu (mg/L)	670	670	670	1340	1340	1340	1340	1340
Çinko Konsantrasyonu (mg/L)	0	65	130	130	200	200	200	200
ph	6.5-7.0	6.5-7.0	6.5-7.0	6.5-7.0	6.5-7.0	5.5	5.0	4.5

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Anaerobik Perdeli Reaktör sabit sıcaklıkta 304 gün boyunca farklı sülfat, KOİ ve pH değerlerinde işletilerek AMS arıtım performansı izlenmiştir.

4.1. Sülfat İndirgeme ve Alkalinite Üretimi

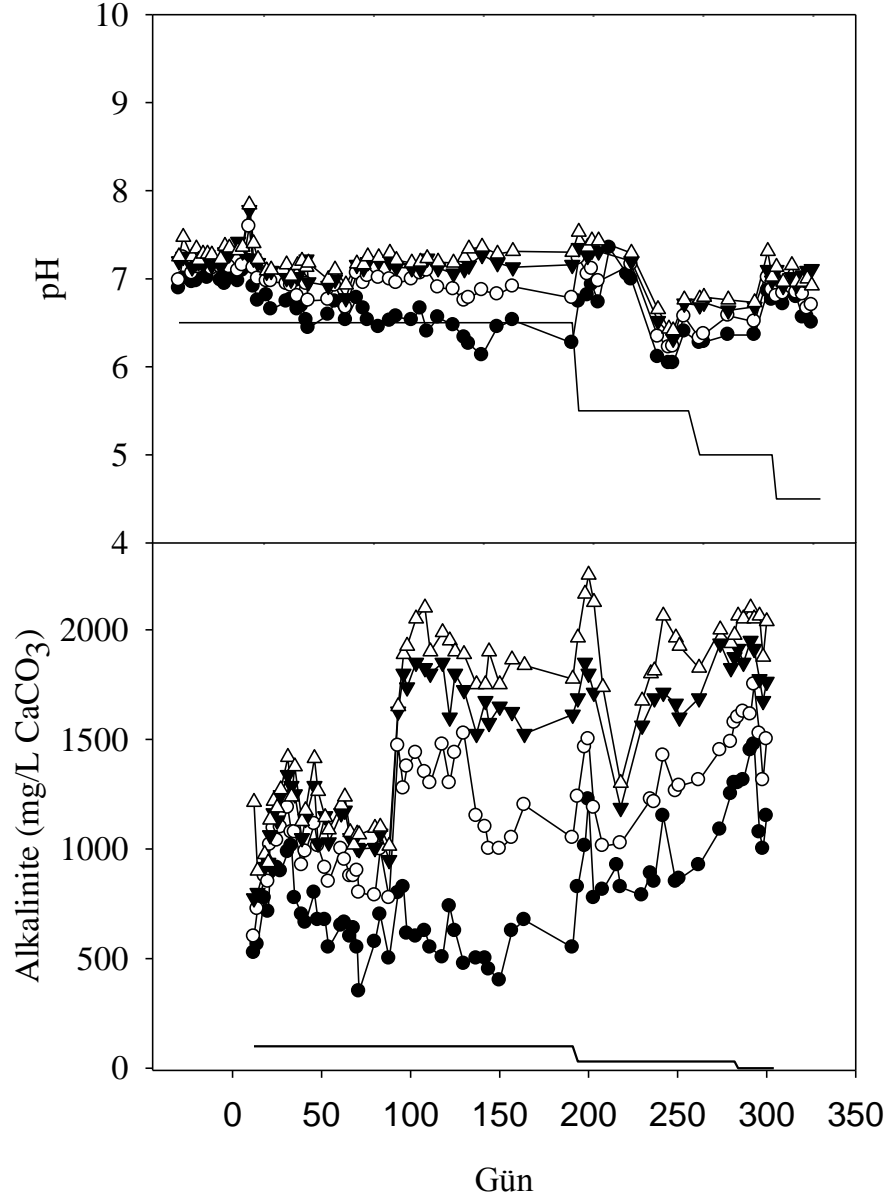
Reaktörde SİB'leri zenginleştirmek için çalışmanın başlangıç aşamasında metal içermeyen alkali besin kullanılmıştır. Reaktör karalı hale ulaşılan kadar işletim koşulları değiştirilmemiştir. Reaktör kararlı hal değerleri Ek I'de verilmiştir. Bütün çalışma süresince KOİ, sülfat ve Zn çıkış konsantrasyonları ilk kompartmandan son kompartmana doğru azalış göstermiştir. Çalışmanın ilk 10 günü sülfat giderim verimi sırasıyla ilk kompartmandan son kompartmana doğru %20, 23, 25, 30 mertebesinde gözlenmiştir. Bu değerler sürekli artış göstererek birinci periyodun sonunda %50, 65, 75 ve 80 değerlerine ulaşmıştır (Şekil 4.1). İkinci ve üçüncü periyotta Zn konsantrasyonunun önce 65 mg/L sonra 130 mg/L'ye çıkarılması sistem performansını olumsuz yönde etkilememiştir ve üçüncü periyodun sonunda sülfat giderim veriminin birinci kompartmandan son kompartmana doğru %40, 75, 80, 90 olduğu gözlenmiştir. Sülfat konsantrasyonunun 2000 mg/L'ye çıkartılması ile (Periyot IV) sülfat giderim veriminde düşüş gözlenmiştir. Dördüncü kompartman için sülfat giderim verimi %62 mertebesine düşmüştür. Giriş sülfat konsantrasyonun 1000 mg/L'den 2000 mg/L'ye çıkarılması sonucu, sülfat giderim verimi düşmüş olmasına rağmen günlük olarak sülfat giderim hızı 450'den 620 mg/Lgün'e yükselmiştir. Dahası beşinci periyodun sonunda sülfat giderim verimi %73'e, sülfat giderim hızı da 730 mg/Lgün'e çıkmıştır. Bu artış SİB'lerin yeni işletim koşullarına adapte olduğunu göstermektedir. Beşinci periyottan sonra diğer bütün işletim koşulları sabit tutularak pH kademeli olarak düşürülmüştür (Çizelge 3.2). Giriş pH'sının 7.0'den 4.5'e düşürülmesi sistem performansını olumsuz yönde etkilememiş ve sekizinci periyodun sonunda sülfat giderim verimi %85 seviyelerine ulaşmıştır (Şekil 4.1). Sülfat indirgeme verimindeki zamana bağlı bu artışı sülfat indirgeyen bakterilerin APR'de seçici olarak geliştiğini göstermektedir. Bu sonuçlara benzer olarak, Kaksonen ve ark., (2003) tarafından YAAÇBR ve AYR ile yapılan çalışmalarda sülfat indirgeme veriminin 120 günde %20'den %85'e kadar çıktığı rapor edilmiştir.



Şekil 4.1. Sülfat giriş çıkış ve % giderim değerleri (●1.komp., ○2. komp., ▼3.komp., △4. komp., — giriş)

Reaktör çıkış pH değerleri ilk kompartmandan son kompartmana doğru artış göstermektedir. Sülfat indirgeme sırasında üretilen alkalinite (Denklem 1.18) sebebiyle reaktör çıkış pH değerleri nötral seviyelere ulaşmıştır (Şekil 4.2). Şekil

4.2’de her komparmandaki pH değişimleri gösterilmektedir. Sekizinci periyotta giriş pH değerinin 4.5’e düşürülmesine rağmen dördüncü kompartmandaki çıkış pH sın 7’ye çok yakın olduğu görülmektedir (Şekil 4.2). Bu sonuç metal ve sülfat içeren asidik atıksuların arıtılmasında APR’nin iyi bir alternatif olduğunu göstermiştir.

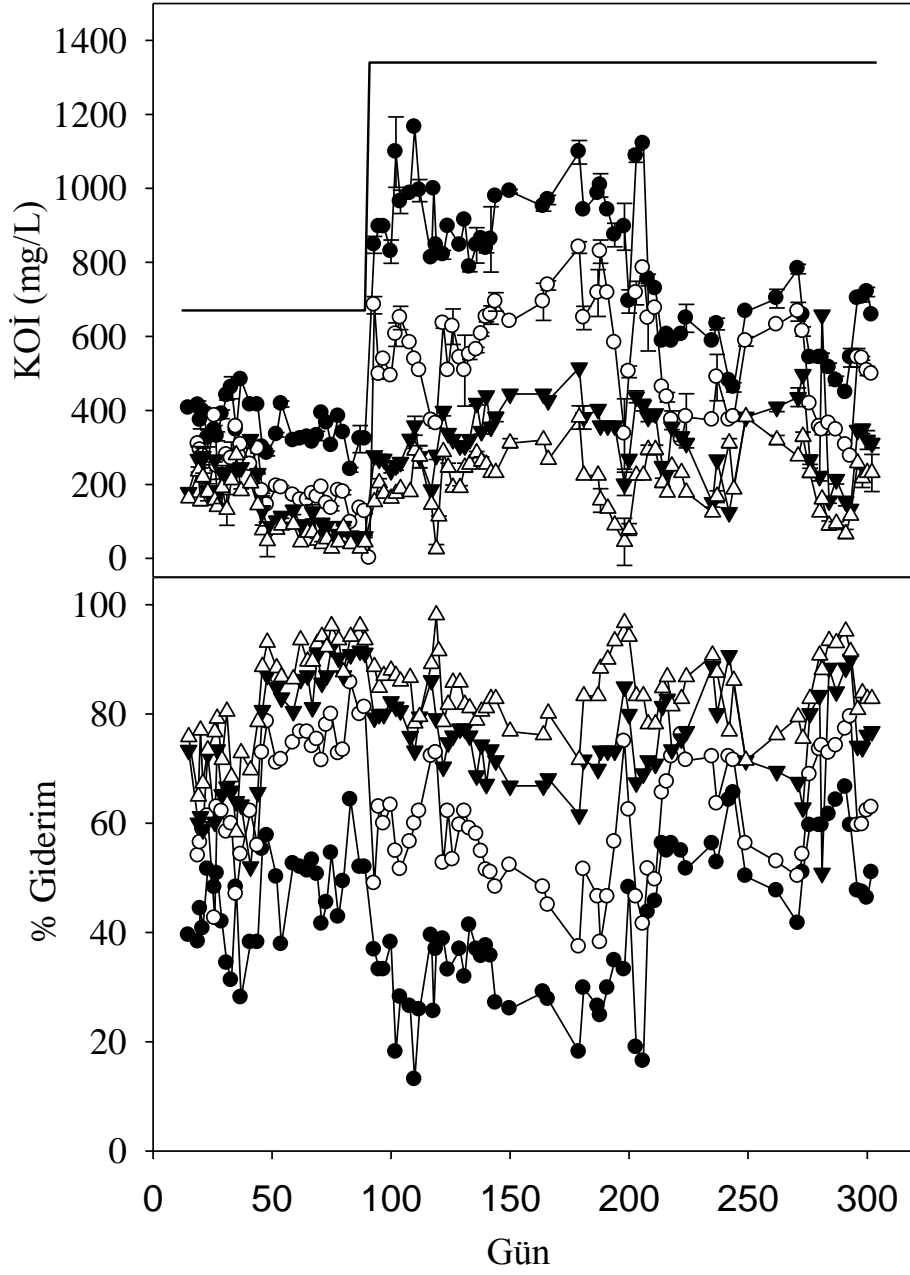


Şekil 4.2. Giriş ve çıkış pH, alkalinite değerleri (● 1.komp., ○ 2. komp., ▼ 3.komp., Δ 4. komp., — giriş)

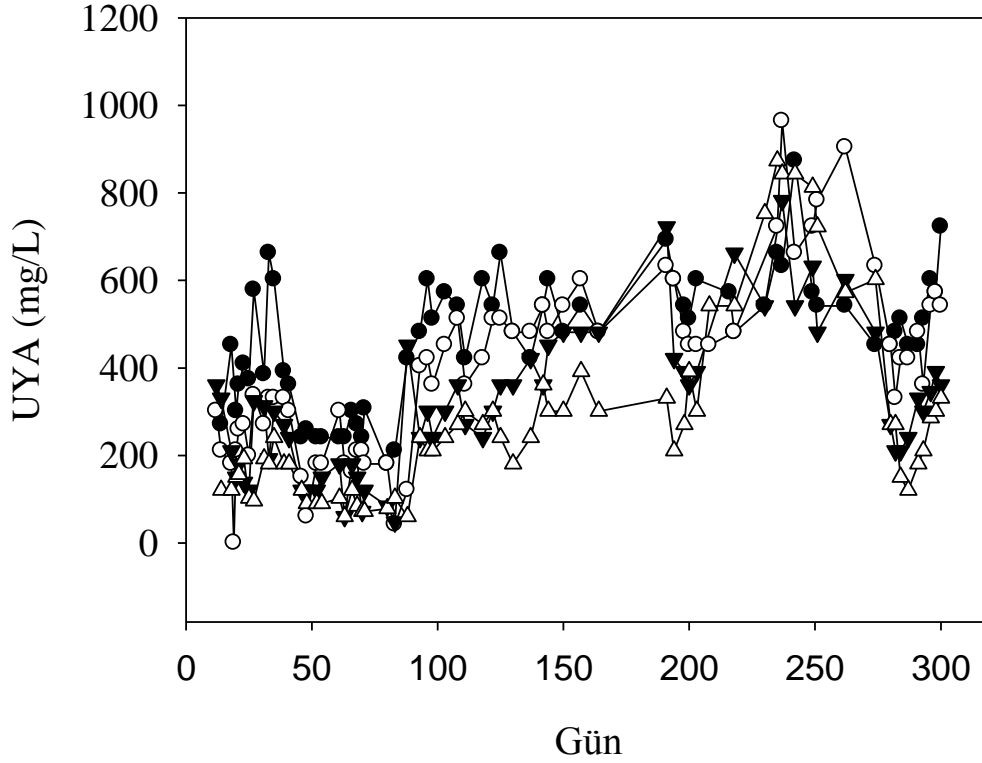
4.2. KOİ Giderimi ve UYA Üretimi

Sülfat konsantrasyonunda olduğu gibi, KOİ konsantrasyonunda ilk kompartmandan son kompartmana doğru azalış göstermiştir. Çalışmanın başlangıç aşamasında gözlenen KOİ giderim verimleri, ilk kompartmandan son kompartmana doğru, %46, 62, 65, 79 mertebesinde seyretmiştir. Üçüncü periyodun sonunda ise bu değerler aynı sıra ile %50, 80, 90, 95 seviyesine ulaşmıştır (Şekil 4.3). Bu artış, Zn ilavesinin KOİ giderim verimini olumsuz yönde etkilemediğini ve SİB bakterilerin bu süreçte reaktör içerisinde zenginleştiğini göstermektedir. KOİ konsantrasyonunun 670 mg/L'den 1340 mg/L'ye çıkartılması (Periyot IV) ile KOİ giderim veriminde bir düşüş gözlenmiş ve bu değer dördüncü kompartmanda %95'den %87'ye gerilemiştir. KOİ giderim verimindeki bu düşüşe rağmen, günlük KOİ giderim hızı 320'den 585 mg/L'ye yükselmiştir. Besin pH değerinin 7'den 4.5'e düşürülmesi (VI-VIII) KOİ giderim verimini olumsuz yönde etkilememiştir.

KOİ ve sülfat konsantrasyonuna benzer şekilde UYA'leri ilk kompartmandan son kompartmana doğru azalmıştır (Şekil 4.4). Bu, laktatın ilk kompartmanda UYA'ya oksitlendiğini ve reaktör boyunca arıtıldığını göstermektedir. KOİ ve sülfat konsantrasyonuna benzer şekilde, giriş laktat konsantrasyonunun 670 mgKOİ/L'den 1340 mgKOİ/L'ye çıkarılması ile çıkış UYA konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Sonuçlar, UYA'nın yüksek yükleme oranlarında reaktörde birikebileceğini göstermiştir. Hem mezofilik (Omil ve ark., 1997; Nagpal ve ark., 2000a,b; Kaksonen ve ark.,2003) hem de termofilik şartlarda (Vallero ve ark., 2004; Sahinkaya ve ark., 2007) sülfidojenik koşullar altında asetat birikimi daha öncede rapor edilmiştir. Bundan başka Şahinkaya ve ark., (2007) asetat oksidasyonunun sülfat indirgeme prosesinde hız sınırlayıcı basamak olduğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 4.3. KOİ giriş, çıkış ve % giderim değerleri (● 1.komp., ○ 2. komp., ▼ 3.komp., Δ 4. komp., — giriş)

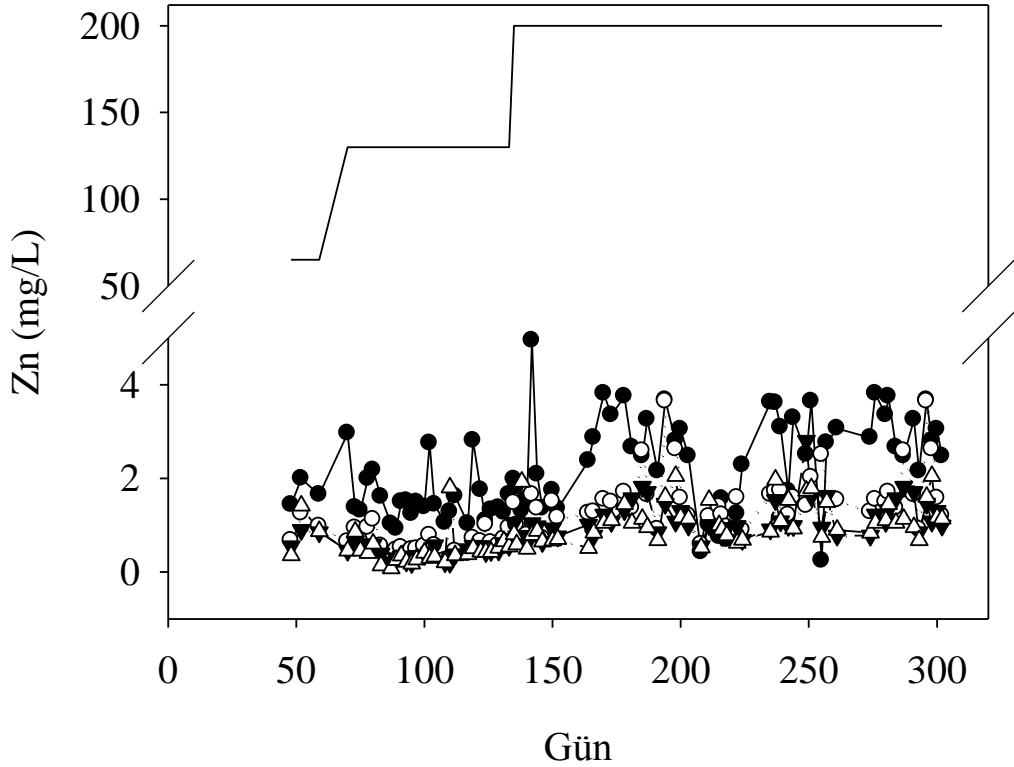


Şekil 4.4. UYA çıkış konsantrasyonları (● 1.komp., ○ 2. komp., ▼ 3.komp., Δ 4. komp.)

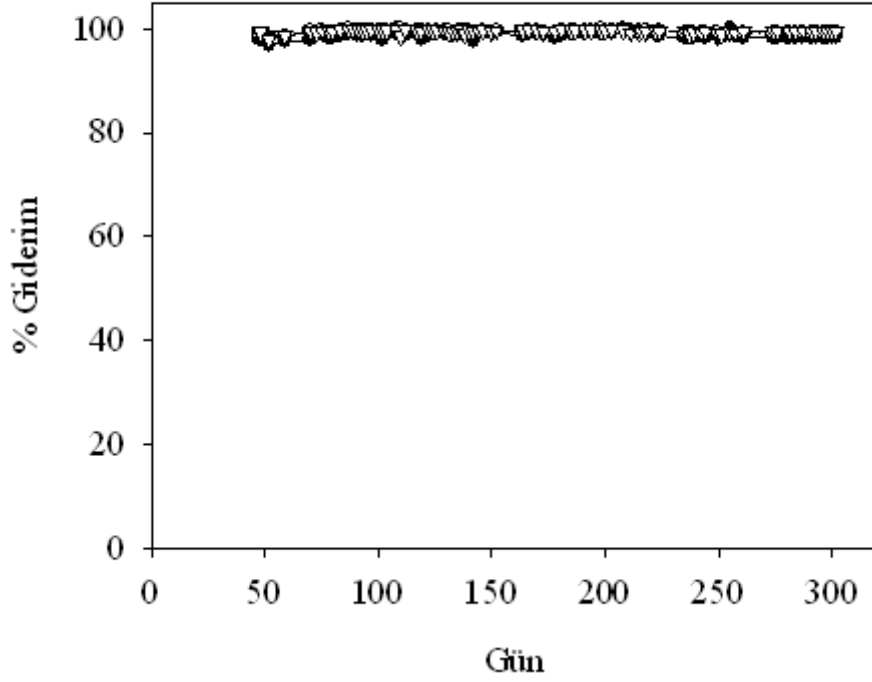
4.3. Metal Giderimi ve Sülfür Üretimi

Kompartmanlar arası çözünmüş Zn çıkış konsantrasyonlarında çok önemli değişiklikler gözlenmemiştir (Şekil 4.5). Besin çinko konsantrasyonunun 65 mg/L'den 200 mg/L'ye çıkarılması ile dördüncü kompartman çıkış çinko konsantrasyonu 0.4 mg/L'den 1.2 mg/L'ye yükselmesine rağmen işletim süresi boyunca Zn giderim verimi %99'un üzerinde seyretmiştir (Şekil 4.6). Benzer sonuçlar Kaksonen tarafından (2003) işletilen akışkan yataklı reaktörde ve Şahinkaya (2009) tarafından çalışılan tam karışimli reaktörde de gözlenmiştir. Diğer önemli bir husus, giderilen çinkonun %99'unun ilk bölmede çöktürülmüş olmasıdır. Bunun önemli avantajı çok fazla biyokütle kaybı olmadan çöktürülmüş çinkonun ilk reaktörden geri kazanılmasıdır. Metalin önemli bir kısmı (%99) birinci bölmeye birikecek ve birinci bölme boşaltılarak metal geri kazanılabilecektir. Diğer bölmelerden alınacak çamur ile birinci bölme tekrar aşılanabilecektir ve böylece

reaktör performansı önemli derecede bozulmadan metal geri kazanılmış olacaktır. Bu sebepten dolayı sülfidojenik anaerobik perdeli reaktör AMS arıtımında ve metal geri kazanımında önemli bir alternatiftir. Diğer tip biyofilm reaktörlerde biriken metalleri geri kazanmak ya kısmen ya da tamamen biyokütle kaybına yol açmaktadır (Şahinkaya, 2009). Ayrıca, Herata ve ark., (1997) biyofilm reaktörlerde biriken metal sülfür çökeleklerinin SİB'lerin aktivitelerini olumsuz yönde etkileyebileceğini rapor etmişlerdir. Metal sülfür patüküllerinin, enzimler tarafından reaktantların (organik madde, sülfat) kullanılmasında engelleyici bir bariyer olarak rol aldığı gözlenmiştir (Utgikar ve ark., 2002).



Şekil 4.5. Zn çıkış değerleri (● 1.komp., ○ 2. komp., ▼ 3.komp., △ 4. komp., — giriş)

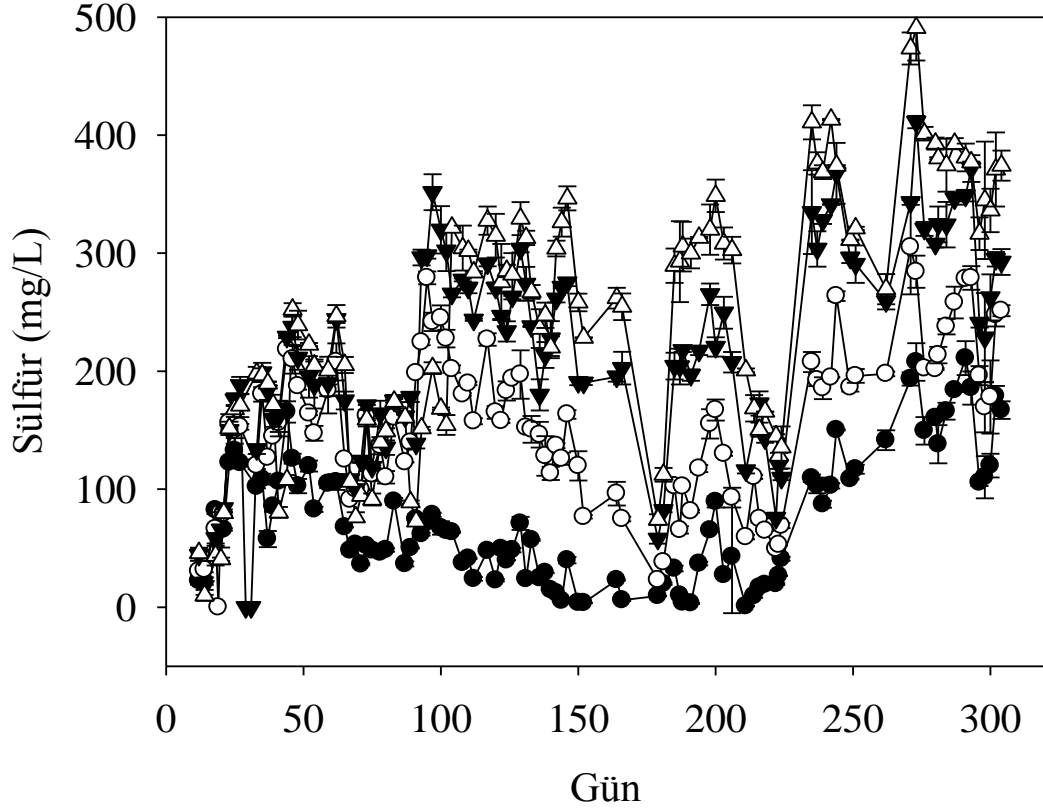


Şekil 4.6. Zn giderim değerleri (● 1.komp., ○ 2. komp., ▼3.komp., Δ 4. komp.)

Literatürdeki çalışmalara benzer şekilde, artan sülfür konsantrasyonu reaktör performansını olumsuz yönde etkilememiştir (Celis-García ve ark., 2007) (Şekil 4.7). Sülfür konsantrasyonu ilk kompartmandan son kompartmana doğru artış göstermiş ve giriş sülfat konsantrasyonu 1000 mg/L iken son kompartmandaki sülfür konsantrasyonunun 150 mg/L, giriş sülfat konsantrasyonu 2000 mg/L iken aynı kompartman için ortalama sülfür konsantrasyonunun 350 mg/L olduğu gözlenmiştir. Sülfür konsantrasyonu reaktör içerisinde çok yüksek konsantrasyonlarda olmasına rağmen, reaktör çıkışında ölçülebilir çinko konsantrasyonuna rastlamıştır. Benzer sonucu Şahinkaya (2009) daha önce gözlemlemiş ve rapor etmiştir. Yüksek sülfür konsantrasyonlarında 0.45 µm'lik membran filtreden geçebilecek kadar küçük ZnS parçalarının meydana gelebileceği bu durumun sebebi olarak düşünülmektedir (Veeken ve ark., 2003).

Çözünmüş Zn konsantrasyonuna ek olarak, reaktöre giren Zn konsantrasyonu 200 mg/L iken reaktör çıkışından toplam Zn konsantrasyonu ölçülmüştür. Reaktör çıkışındaki çözünmüş Zn konsantrasyonunun 1.2 mg/L olmasına rağmen, toplam Zn

konsantrasyonunun 3 ile 6 mg/L arasında olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç ZnS partiküllerinin çok az bir kısmının reaktörden kaçtığını ve ZnS partiküllerinin %98'inin reaktör içerisinde alıkonulduğunu göstermiştir.



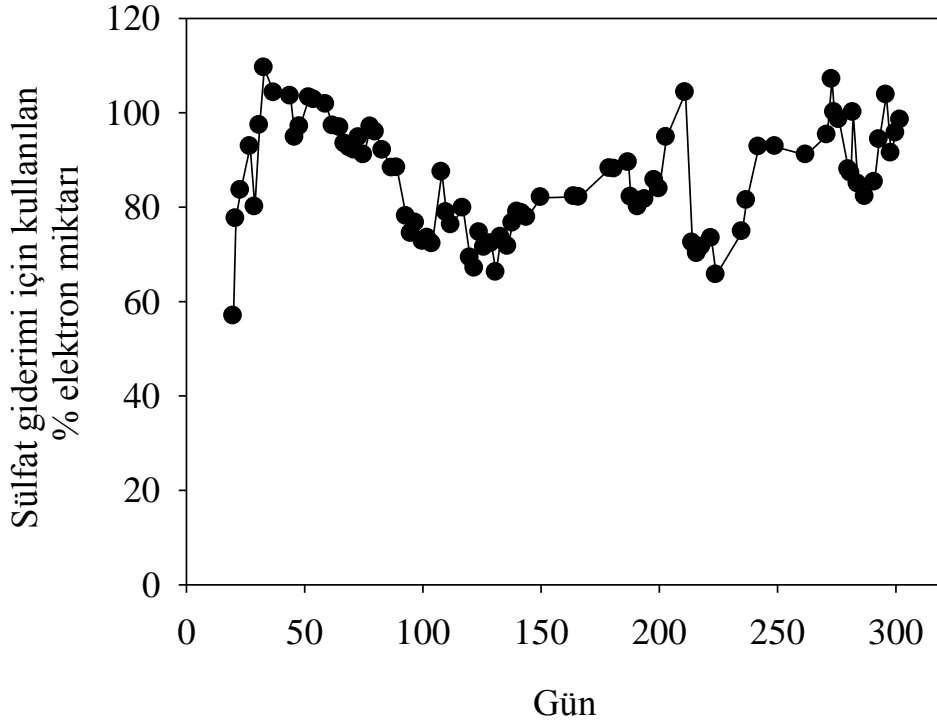
Şekil 4.7. Sulfür çıkış konsantrasyonları (● 1.komp., ○ 2. komp., ▼3.komp., Δ 4. komp.)

4.4. Sülfat İndirgemedede Kullanılan Elektron Miktarı

Çalışmanın ilk on gününden sonra metan üretimi gözlenmemiş ve organik madde oksidasyonu sonucu üretilen elektronların SİB'ler tarafından kullanımı hızlı bir şekilde artmaya başlamıştır (Şekil 4.8). Bu sonuç, metanojenik bakterilerin SİB'ler ile kısa bir süre rekabet edebildiğini göstermiştir. Bu durumun iki muhtemel sebebi vardır. Birincisi; laktat özellikle düşük KOI/SO_4^{-2} oranlarında SİB'ler için uygun bir besin kaynağıdır. İkincisi ise; artan sülfür konsantrasyonudur. Çünkü sülfür metanojenlere SİB'lerden daha fazla toksiktir (Hulshoff Pol ve ark., 1998). Çalışmada laktat oksidasyonu sonucu üretilen elektronların ortalama 86 ± 11 'i SİB'ler tarafından kullanılmıştır (Şekil 4.8). Geriye kalan elektronların fermentatif

reaksiyonlar ve biyokütle büyümesi için kullanıldığı düşünülmektedir, çünkü işletimin ilk 10. gününden sonra metan üretimi gözlenmemiştir. Bu sonuca daha önce yapılan çalışmalarda da rastlanmıştır. Şahinkaya (2009) bu değeri tam karışimli reaktörde AMS arıtımı çalışmasında %83 olarak gözlemlemiştir. Benzer şekilde, Kaksonen ve ark., (2004) etanol ile beslenen mezofilik AYR'de sülfat indirgeme için kullanılan ortalama elektron miktarını 76 ± 10 olarak rapor etmiştir. Sülfat giderimi için kullanılan elektron miktarı aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır;

$$\% \text{ elektron miktarı} = ((\text{İndirgenen sülfat} \times 0.67) / \text{Giderilen KOİ}) \times 100 \quad (4.1)$$



Şekil 4.8. Sülfat indirgeme için kullanılan elektron miktarı

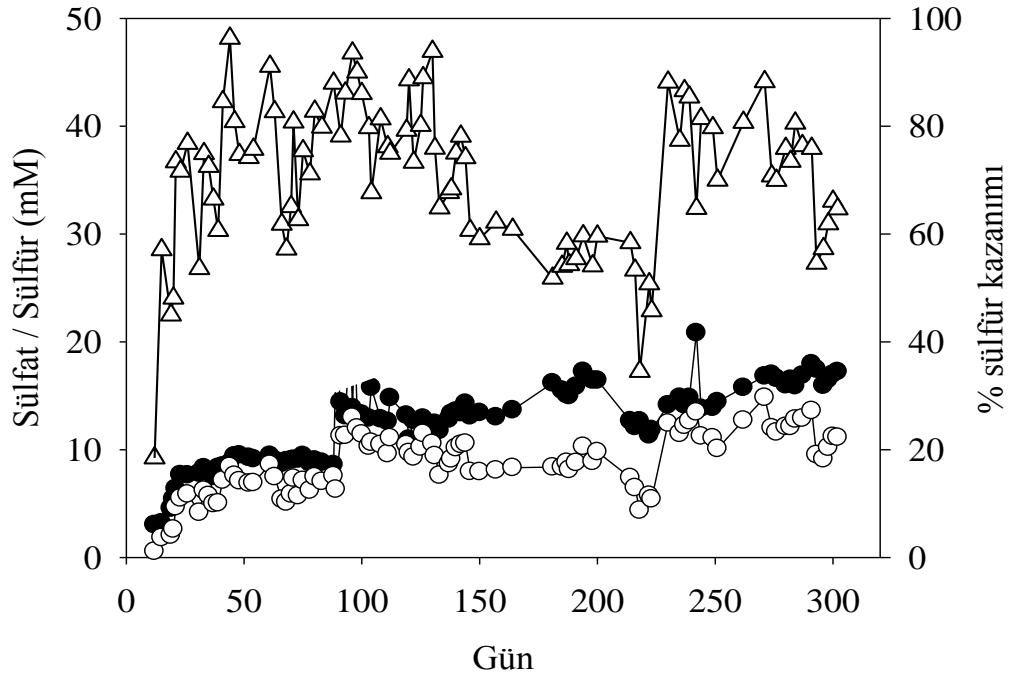
Şekil 4.9.'de indirgenmiş sülfat, üretilen toplam çözülmüş sülfür ve sülfür kazanımını gösterilmektedir. Toplam sülfür, (Çözülmüş sülfür + ZnS olarak çöktürülmüş sülfür) Denklem 4.3'e göre 1mmol sülfürün 1mmol Zn kullandığı farz edilerek hesaplanmıştır.



Sülfür kazanımı aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır;

$$\% \text{Kazanım} = (\text{Toplam Sülfür (mmol)} / (\text{İndirgenmiş sülfat (mmol)}) \times 100 \quad (4.3)$$

Şekil 4.9'da indirgenen sülfatın toplam sülfürden her zaman daha fazla olduğu gözükmektedir ve sülfat kazanımı ortalama $\%70 \pm 15$ tir. Üretilen toplam sülfür ile indirgenmiş sülfat değerleri arasında $\%30$ civarında bir kayıp gözlenmiştir. Bu durumun 3 muhtemel sebebi vardır. Birincisi, reaktör içerisinde sülfürün elementel sülfüre kimyasal olarak oksitlenmesidir. Reaktör duvarı üzerinde sarı çökeleklerin gözlenmesi bu hipotezi desteklemektedir. Reaktör içerisine besin ile birlikte giren oksijenin sülfürü elementel sülfüre oksitlediği düşünülmektedir. İkinci sebep, sülfürün gaz fazına geçip uçmasıdır. Bunun, diğer kompartmanlara kıyasla düşük pH (6.67 ± 0.3)'ya sahip olması sebebiyle özellikle ilk kompartmanda gerçekleşmesi mümkündür. Son sebep ise, numune alma ve ölçüm sırasında meydana gelebilen kısmi sülfür kaybıdır.



Şekil 4.9. Reaktördeki sülfür dengesi (● Giderilen sülfat, ○Üretilen + Zn çökeleği, Δ Sülfür kazanımı)

4.5. Metal Cökeleđinin Kompozisyonu

Çalışmanın sonunda ilk kompartmandan alınan çamur numunesi, Zn cökeleğinin kompozisyonunu belirlemek için analiz edilmiş ve XRF sonuçları, çamur numunesinin yüksek oranlarda Zn ve S içerdiğini ve çamur içinde Zn'nin atomik ağırlığının %58.6, S'nin ise %43.2 olduğunu göstermiştir. Radhika ve ark., (2006), yüksek saflıkta ZnS için Zn ve S'in ağırlığının sırasıyla %52.6 ve %47.4 olduğunu rapor etmişlerdir. Çalışmada üretilen ZnS cökeleğinin kimyasal bileşimi, Radhika ve ark. (2006) tarafından rapor edilen yüksek saflıktaki ZnS cökeleğinin kimyasal bileşimine çok yakındır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada karbon ve enerji kaynağı olarak laktat ile beslenen anaerobik perdeli reaktörde AMS arıtımı çalışılmıştır. Çalışmanın ilk 10 gününden sonra metan üretimi gözlenmemiştir ve sülfat indirgeme için kullanılan ortalama elektron %85'e ulaşmıştır. Reaktör, çinko konsantrasyonunun 200 mg/L'ye kadar artırılmasından ve besin pH'sının 4.5'e kadar düşürülmesinden etkilenmemiştir. Besin sülfat konsantrasyonu 1000 mg/L iken sülfat giderim verimi %90, 2000 mg/L iken ise sülfat giderim verimi %80 olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde, KOİ giderim verimleri %80 ile %95 arasında ölçülmüştür. Sülfat indirgeme sırasında üretilen alkalinite çıkış pH değerini nötral seviyelere yükseltmiştir. Yüksek çinko konsantrasyonlarında dahi, çinkonun %99'dan fazlası giderilmiştir. Metal çökeleğinin ilk kompartmanda birikmesi, reaktör performansını etkilemeden, çinkonun direk olarak ilk kompartmandan geri kazanımına olanak tanımıştır. Bu sebepten anaerobik perdeli reaktör AMS arıtımında değerli metallerin geri kazanımında kuvvetli bir alternatiftir. APR'nin bu iyi performansı kompartmanlara ayrılmış yapısından kaynaklanmaktadır çünkü ilk kompartman besin ile gelebilen toksik metallerle karşı tampon bölge olarak görev yapmaktadır, böylece, diğer kompartman daha zararsız hale gelmiş atıksu ile karşılaşmaktadır.

Yapılan bu çalışma ile Asidik Maden Sızıntı Sularının ve metal içeren asidik endüstriyel suların arıtımında Anaerobik Perdeli Reaktörün yüksek performanslı bir alternatif olduğu kanıtlanmıştır. APR ile AMS arıtımında yapılan bu ilk çalışmanın, ileride gerçek ölçekli çalışmalar için literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- ALVAREZ, R., KARRI, S., FREEMAN, S. and FIELD, J.A., 2006. Biological treatment of heavy metals in acid mine drainage using sulfate reducing bioreactors. *Water Science & Technology* 54:179–185
- 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.
- ANNACHHATRE, A.P. and SUKTRAKOOLVAIT, S., 2001b. Biological sulfate reduction using molasses as a carbon source. *Wat. Environ. Res.* 73:118-26
- 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.
- BARBER, W.P. and STUCKEY, D.C., 2000. Effect of sulfate reduction on chemical oxygen demand removal in an anaerobic baffled reactor, *Water Environ. Res.*, 72: 593–601.
- BARNES, L.J., SHERREN, J., JANSSEN, F.J., SCHEEREN, P.J.M., VERSTEEGH, S.H. and KOCH, R.D., 1991. Simultaneous microbial removal of sulfate and heavy metals from waste. *Europe Metal Conference, Non-ferrous metallurgy—present and future*, pp: 391-401
- BAYRAKDAR, A., SAHINKAYA, E., GUNGOR, M., UYANIK, S. and ATASOY, D., 2009. Performance of sulfidogenic anaerobic baffled reactor (ABR) treating acidic and zinc-containing wastewater. *Bioresource Tech.*, doi:10.1016/j.biortech.
- 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.
- BOONSTRA, J., VAN, LIER, R., JANSSEN, G., DIJKMAN, H. and BUISMAN, C.J.N., 1999. Biological treatment of acid mine drainage. In: Amils, R. and Ballester, A. (eds.) *Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century. Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99, San Lorenzo de El Escorial, Madrid, Spain, June 20- 23. Part B: Molecular biology, biosorption, bioremediation.* Elsevier, Amsterdam, Netherlands. Pp. 559-567.
- CHOI, E. and RIM, J. M., 1991. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. *Water Sci. Technol.*, 23: 1259–1264.
- CHRISTENSEN, B., LAAKE, M. and LIEN, T., 1996. Treatment of acid mine water by sulfatereducing bacteria; Results from a bench scale experiment. *Water Research*, 30: 1617-1624.
- CLARKE, L.B., 1995. Coal mining and water quality. IEACR no. 80, IEA Coal Research, London. 99 p.

- COLLERAN, E., FINNEGAN, S. and LENS, P., 1995. Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 67: 29–46.
- de SMUL, A., DRIES, J., GOETHALS, L., GROOTAERD, H. and VERSTRAETE, W., 1997. High rates of microbial sulphate reduction in a mesophilic ethanol-fed expanded-granular-sludge-blanket reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 48:297-303.
- de SMUL, A. and VERSTRAETE, W., 1999. Retention of sulfate-reducing bacteria in expanded granularsludge-blanket reactors. *Wat. Environ. Res.*, 71:427-31
- DIJKHUIZEN, L., HANSEN, T.A. and HARDER, W., 1985. Methanol, a potential feed stock for biotechnological process. *Trends Biotechnol*, 3:262-267
- 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.
- ELLIOTT, P., RAGUSA, S., and CATCHESIDE, D., 1998. Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *Wat. Res. Vol. 32, No. 12*, pp: 3724-3730
- FLEGE, A.E., 2001. Sulfate reduction in five constructed wetlands receiving acid mine drainage. M.Sc. Thesis. University of Cincinnati.
- FOUCHER, S., BATTAGLIA-BRUNET, F., IGNATIADIS, I. and MORIN, D. 2001 Treatment by sulfatereducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery. *Chemical Engineering Scienc*, 56: 1639-1645.
- GARCÍA, C., L.B., RAZO-FLORES, E. and MONROY, O., 2007. Performance of a down-flow fluidized-bed reactor under sulfate reduction conditions using volatile fatty acids as electron donor. *Biotechnol.Bioeng.*, 97: 771–779.
- 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.
- GAZEA, B., ADAM, K. and KONTOPOULOS, A., 1996. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*: 9: 23-42.
- GELDENHUIS, S. and BELL, F.G., 1998. Acid mine drainage at a coal mine in the eastern Transvaal, South Africa. *Environmental Geology* 34: 235-242.
- GLOMBITZA, F., 2001. Treatment of acid lignite mine flooding water by means of microbial sulfate Reduction. *Waste Management*, 21:197-203
- GOORISSEN, H.P., STAMS, A.J.M. and HANSEN, T.A., 2004. Methanol utilization in defined mixed cultures of thermophilic anaerobes in the presence of sulfate. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 43(3):489-94
- GRAY, N.F., 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: A management problem. *Environmental Geology*, 30: 62-71.
- GREBEN, H.A., MAREE, J.P. and MNQANQENI, S., 2000. Comparison between sucrose, ethanol and methanol as carbon and energy sources for biological sulphate reduction . *Water Science and Technology*, 41:247–253

- GUPTA, A., FLORA, J. R. V., GUPTA, M., SAYLES, G. D. and SUIDAN, M. T., 1994. Methanogenesis and sulfate reduction in chemostats. I. Kinetic studies and experiments. *Water Res.*, 28: 781–793.
- HAO, O.J., 2000. Metal effects on sulfur cycle bacteria and metal removal by sulfate reducing bacteria. *Environmental technologies to treat sulfur pollution, Principles and engineering*. IWA Publishing, London. 393-414.
- HARADA, H.S., UEMURA, S. and MOMONOI, K., 1994. Interaction between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate. *Wat .Res.*, 28:355-67
- HARMS, G., ZENGLER, K., RABUS, F., AECKERSBERG, F., MINZ, D., ROSSELLO-MORA R. and WIDDEL, F., 1999. Anaerobic oxidation of o-xylene, m-xylene, and homologous alkylbenzenes by new types of sulfate-reducing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65:999-1004
- HERRETA, L., HERNANDEZ, J., BRAVO, L., ROMO, L. and VERA, L., 1997. Biological process for sulfate and metals abatement from mine effluents. *Environ. Toxicol. Water Qual.*, 12: 101-107.
- HILTON, M.G. and ARCHER, D.B., 1988. Anaerobic digestion of a sulfate-rich molasses wastewater: Inhibition of hydrogen sulfide production. *Biotechnol. Bioeng.*, 31: 885-88
- [HTTP://www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr)
- HUISMAN, J.L., SCHOUTEN, G. and SCHULTZ, C., 2006. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 83:106-113.
- 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.
- JALALI, K. and BALDWIN, S.A., 2000. The role of sulphate reducing bacteria in copper removal from aqueous sulphate solutions. *Water Research*, 34: 797-806.
- 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, D.B. and HALLBERG, K.B., 2002. Pitfalls of passive mine water treatment. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology*, 1: 335-343.
- 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.
- JONG, T. and PARRY, D.L., 2006. Microbial sulfate reduction under sequentially acidic conditions in an upflow anaerobic packed bed bioreactor . *Wat. Res.*, 40 :2561 – 2571
- JONG, T. and PARRY, D.L., 2003. Removal of sulphate and heavy metals by sulphate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research*, 37: 3379-3389.
- KAKSONEN, A.H., FRANZMANN, P.D. and PUHAKKA, J. A., 2004. Effects of hydraulic retention time and sulfide toxicity on ethanol and acetate oxidation in sulfate-reducing metal-precipitating fluidized-bed reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 86:332-343.

- 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., 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., 2004. The performance, kinetics and microbiology of sulfidogenic fluidized-bed reactors treating acidic metal- and sulfate-containing wastewater. Ph.D Thesis, Tampere University of Technology.
- KAKSONEN, A.H., 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.
- KALYUZHNYI, S.V., DE, LEON, FRAGOSO, C. and RODRIGUEZ, M., J., 1997. Biological sulfate reduction in a UASB reactor fed with ethanol as the electron donor. *Microbiol.*, 66(5):562-67
- KUYUCAK, N., 2002. Acid Mine Drainage Prevention and Control Options. Golder Associates, Ottawa, ON Canada
- LANOUILLE, K.H., 1977. Heavy metals removal. *Chemical Engineering* 84: 73-80.
- LO, K.V., CHEN, A. and LIAO, PH., 1990. Anaerobic treatment of baker's yeast wastewater: II. Sulfate removal. *Biomass*, 23:25-37
- MARCUS, V., VALLERO, G., EVA, C., LETTINGA, G., and LENS, P. N. L., 2004. Thermophilic (55-65 °C) and Extreme Thermophilic (70-80 °C) Sulfate Reduction in Methanol and Formate-Fed UASB Reactors. *Biotechnol. Prog.*, 20: 1382-1392
- 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.
- MAREE, J.P., GERBER, A. and STRYDOM, W.F., 1986. A biological process for sulphate removal from industrial effluent. *Water SA*, 12(3):139-44
- MAREE, J.P. and HILL, G.E., 1987. An integrated process for biological treatment of sulfate-containing industrial effluents. *J WPCF*, 59:1069-74
- MAREE, J.P., HULSE, G, DODS, D. and SCHUTTE, C.E., 1991. Pilot plant studies on biological sulphate removal from industrial effluent. *Wat. Sci. Technol.*, 23:1293-1300
- MIDDLETON, A. G. and LAWRENCE, A. W., 1977., Kinetics of microbial sulfate reduction. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 229: 1659–1670.
- 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., NEMATI, M. and HARRISON, S.T.L., 2002. A kinetic study on anaerobic reduction of sulfate, Part I: Effect of sulfate concentration. *Chem. Eng. Sci.*, 57: 2773-2780.
- MULDER, A., 1984. The effects of high sulfate concentrations on the methane fermentation of waste water. *Prog. Ind. Microbiol.*, 20: 133–143.
- MUSTIKKAMÄKI, U.P., 2000. On the biological treatment of metal-containing waters at Outokumpu mines, in Finnish. *Vuoriteollisuus*, 1: 44-47.

- NAGPAL, S., CHUICHULCHERM, S., PEEVA, L. and LIVINGSTON, A., 2000b. Microbial sulfate reduction in a liquid-solid fluidized bed reactor. *Biotechnol. Bioeng.*, 70:370-80
- 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.
- NAZINA, T.N., INAVONA, A.E., KANCHAVELI, L.P. and TOZANOVA EP., 1998. A new spore-forming thermophilic methylotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfotomaculum kuznetsovii* sp. Nov. *FEMS Microbiol Rev.*, 15:119-36
- O'FLAHERTY, V., LENS, P., LEAHY, B. and COLLERAN, E., 1997. Long-term competition between sulfate-reducing and methane-producing bacteria during full-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater. *Water Res.*
- OMIL, F., OUDE, ELFERINK, S.J.W.H., LENS, P., HULSHOFF, POL, L. and LETTINGA, G., 1997. Effect of the inoculation with *Desulforhabdus amnigenus* and pH or O₂ shocks on the competition between sulphate reducing and methanogenic bacteria in an acetate fed UASB reactor. *Bioresource Technol.*, 60: 113–122.
- OMIL, F., LENS, P., HULSHOFF POL, L. W. and LETTINGA, G., 1996. Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acids degradation in a sulphidogenic granular sludge blanket reactor. *Proc. Biochem.*, 33: 677–711.
- OUDE, ELFERINK, S.J.W.H., VISSER, A., HULSHOFF, POL, L.W. and STAMS, A.J.M., 1994. Sulfate reduction in methanogenic bioreactor. *FEMS Microbiol Rev.*, 15:119-24
- OVERMEIRE, A., LENS, P. and VERSTRAETE, W., 1994. Mass transfer limitation of sulfate in methanogenic aggregates. *Biotechnol. Bioeng.*, 44: 387–391.
- PETERS, R., W., and BHATTACHARYYA, D., 1985. Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metals from industrial wastewaters. American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Symposium Series. Separation of heavy metals and other trace contaminants 243, 81: 165-203.
- RADHIKA, V., SUBRAMANIAN, S. and NATARAJAN, K.A., 2006. Bioremediation of zinc using *Desulfotomaculum nitrificans*: bioprecipitation and characterization studies. *Water Res.* 40: 3628–3636.
- RINZEMA, A. and LETTINGA, G., 1988. Anaerobic treatment of sulphate-containing waste water, pp. 65–109. In: D. L. Wise (ed.) *Biotreatment systems*, Vol. III. CRC Press, Boca Raton, FL.
- ROBB, G.A., 1994. Environmental consequences of coal mine closure. *Geochemical Journal*, 160: 33-40.
- RUWISCH, C. 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.
- SAHINKAYA, E., OZKAYA, B., KAKSONEN A. and PUHAKKA, J. A., 2007. Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at 8 and 65 °C temperatures is limited by acetate oxidation. *Wat. Res.*, 41 : 2706 – 2714

- SAHINKAYA, E., 2008. Biotreatment of zinc-containing wastewater in a sulfidogenic CSTR: Performance and artificial neural network (ANN) modelling studies. *J. Hazard. Mater.* doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.130
- SAHINKAYA, E., OZKAYA, 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.
- SALLIS, P.J. and UYANIK, S., 2003. Granule development in a split-feed anaerobic baffled reactor. *Bioresource Technol.*, 89: 255-265.
- SHE, Z., ZHENG, X., YANG, B., JIN, C. and GAO, M., 2006. Granule development and performance in sucrose fed anaerobic baffled reactors. *Journal of Biotechnology*, 122: 198-208.
- SILVA, A. J., VARESCHE, M.B., FORESTI, E. and ZAIAT, M., 2002. Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. *Process Biochemistry*, 37:927–935
- STEED, V.S., SUIDAN, M.T., GUPTA, M., MIYAHARA, T., ACHESON, C.M. and SAYLES, G.D., 2000. Development of a sulfate-reducing biological process to remove heavy metals from acid mine drainage. *Water Environ. Res.*, 72: 530–535.
- STUCKI, 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.
- TAKASHI, Y., HIDEKI, H., TOMOAKI, H., SHINICHI, Y. and I-CHENG, T., 1999. Process behavior of uasb reactor treating a wastewater containing high strength sulfate. *Wat. Res.*, Vol. 33, No. 14, pp: 3182-3190
- 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.
- TSUKAMOTO, T.K. and MILLER, G.C., 1999. Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. *Water Research*, 33: 1365-1370.
- UTGIKAR, V.P., HARMON, S.M., CHAUDHARY, N., TABAK, H.H., GOVIND, R. and HAINES, J.R., 2002. Inhibition of sulfate-reducing bacteria by metal sulfide formation in bioremediation of acid mine drainage. *Environ. Toxicol.*, 17: 40-48.
- 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: 944–955.
- VALLERO, M.V.G., HULSHOFF, L.W., LETTINGA, G. and LENS P.N.L., 2003. Effect of NaCl on thermophilic (55°C) methanol degradation in sulfate reducing granular sludge reactor. *Wat. Res.*, 37:2269-80

- 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., VAN, AELST A.C. and LETTINGA, G., 1995. Aggregation of sulphate-reducing bacteria in a homoacetogenic bacteria in a lab-scale gas-lift reactor. *Wat. Sci. Technol.*, 32(8):85-90
- van HOUTEN, R.T. and LETTINGA, G., 1995. Treatment of acid mine drainage with sulphatereducingbacteria using synthesis gas as energy and carbon source. Gent University, Gent, Belgium. *Mededelingen Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen* 60(4b): 2693-2700.
- VEEKEN, A.H.M. and RULKENS, W.H., 2003. Innovative developments in the selective removal and reuse of heavy metals from wastewaters. *Water Science and Technology*, 47:9-16.
- VEEKEN, A.H.M., AKOTO L., HULSHOF L.W. and WEIJMA J., 2003. Control of the sulphide concentration for optimal zinc removal by sulphide precipitation in a continuously stirred tank reactor. *Water Res.*, 37: 3709 – 3717.
- VISSER A., BEEKSMA I., VAN DER Z.E., STAMS, A.J.M. and LETTINGA, G., 1993. Anaerobic degradation of volatile fatty acids at different sulphate concentration. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 40:549-56
- VISSER A., GAO, Y. and LETTINGA, G., 1993a. Effects of pH on methanogenesis and sulphate reduction in thermophilic (55°C) ASB reactors. *Bioresource Technol.*, 44: 113–121.
- VOSSOUGH, M., SHAKETI, M. and ALEMZADEH, I., 2003. Performance of anaerobic baffled reactor treating synthetic wastewater influenced by decreasing COD/SO₄ ratios. *Chem. Eng. Process.*, 42: 811–816.
- WAYBRANT, K.R., BLOWS, D.W. and PTACEK, C.J., 1998. Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. *Environ. Sci. Technol.*, 32:1972-9
- WEIJMA, J., GUBBLES, F., HULSHOFF, POL, L.W., STAMS, A.J.M., LENS, P. and LETTINGA, G., 2002a. Competition for H₂ between sulfate reducers, methanogens and homoacetogens in a gas-lift reactor. *Wat Sci Technol*, 45(1):75-80
- WEIJMA, J., BOTS, E.A.A., TANDLINGER, G., STAMS, A.J.M., HULSHOFF, L.W. and LETTINGA, G., 2002b. Optimisation of sulphate reduction in a methanol-fed thermophilic bioreactor. *Wat. Res.*, 36:1825-33
- WEIJMA, J., CHI T.M., HULSHOFF, L.W., STAMS, A.J.M. and LETTINGA, G., 2003. The effect of sulphate on methanol conversion in mesophilic upflow anaerobic sludge bed reactors. *Process. Biochem.*, 38:1259-66
- WEIJMA, J., HAERKENS, J.P., STAMS, A.J.M., HULSHOFF, POL, L.W. and LETTINGA, G., 2000b. Thermophilic sulfate and sulfite reduction with methanol in a high rate anaerobic reactor. *Wat. Sc. Technol.*, 42:251-58
- WEIJMA, J. and STAMS, A.J.M., 2001. Methanol conversion in high-rate anaerobic reactors. *Wat. Sci. Technol.*, 44(8):7-14
- WEIJMA, J., STAMS, A.J.M., HULSHOFF, POL L.W. and LETTINGA, G., 2000a. Thermophilic sulfate reduction and methanogenesis with methanol in a high rate anaerobic reactor. *Biotechnol Bioeng.*, 67:354-63

- WHANG, J.S., YOUNG, D. and PRESSMAN, M., 1982. Soluble-sulfide precipitation for heavy metals removal from wastewaters. *Environmental Progress*, 1: 110-113.
- WIDDEL, F., 1988 Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In: Zehnder A, ed, *Biology of anaerobic microorganisms*. Wiley.
- WIDDEL, F. and HANSEN, T.A., 1992. The dissimilatory sulfate and sulfur reducing bacteria. In: Balows A, Truper HG, Dworkin M, Harder W, Schleiferk H., editors. *The prokaryotes*, 2nd edn., Springer, pp: 583-64
- YODA, M., KITAGAWA, M. and MIYAYII, Y., 1987. Long term competition between sulfate reducing and methane producing bacteria in anaerobic biofilm. *Water Res.*, 21: 547-1556.
- YONG, R.N., MOHAMED, A.M.O. and WARKENTIN, B.P., 1992. *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Elsevier, Amsterdam.

ÖZGEÇMİŞ

Alper Bayrakdar, 1983 yılında İzmir'in Karşıyaka ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Cumhuriyet İlköğretim okulu'nda, orta öğrenimini ise Teğmen Ali Rıza Akıncı Lisesi'nde tamamladı. 2003 yılında, Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde başladığı lisans öğrenimini, 2007 yılında tamamladı. 2007 yılında, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başlayan Bayrakdar, halen bu anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.

ÖZET

Bu çalışmada, Anaerobik perdeli reaktörde (APR) sülfat (1000- 2000 mg/L) ve çinko (65-200 mg/L) içeren asidik (pH 4.5- 7.0) atıksuların 35°C’de arıtımı incelenmiştir.

Laboratuvar ölçekli anaerobik perdeli reaktör, Gaziantep atıksu arıtma tesisinden tam ölçekli bir anaerobik çürütücüden alınan biyokütle ile doldurulmuştur. Reaktör doldurulmadan önce, çamur katı maddelerden ayırmak için süzülmüştür. APR 20cm genişliğinde, 80 cm uzunluğunda, 20 cm derinliğinde, toplam 20 L. Hacimde ve camdan imal edilmiştir. Reaktör her biri 5 L olmak üzere 4 eşit bölmeye ayrılmıştır.

Reaktör performansı farklı organik madde, sülfat ve çinko yüklemelerinde 304 gün boyunca incelenmiştir. Besin, her kompartmant ve çıkış suyu haftada 3 veya 4 kez pH, alkalinite, toplam uçucu yağ asidi, kimyasal oksijen ihtiyacı, sülfat, çözülmüş sülfür ve çözülmüş çinko ölçümleri için analiz edilmiştir.

İşletimin ilk on gününde metan üretimi kesilmiş ve sülfat indirgeme için kullanılan elektron ortalama %85 olarak gözlenmiştir. Reaktör performansı artan çinko konsantrasyonlarından ve azalan pH değerlerinden etkilenmemiştir. Sülfat giderim verimi 1000 ve 2000 mg/L sülfat konsantrasyonlarında sırasıyla %90 ve %80 civarındadır. Benzer şekilde, KOİ giderim verimleri %80 ile %95 arasında kalmıştır. Sülfat indirgenmesi sırasında üretilen alkalinite sebebi ile pH nötral seviyelere ulaşmıştır. Çalışma boyunca, yüksek çinko konsantrasyonlarında dahi (200 mg/L), çinkonun %99’dan fazlası giderilmiştir. Çinkonun ilk kompartmanda çöktürülmesi, reaktör performansını bozmadan, çinkonun ilk kompartmandan geri kazanımına müsaade etmektedir. Bu sebeple, APR AMS arıtımında ve faydalı metallerin geri kazanımında güçlü bir arıtım alternatifidir. APR’nin bu iyi performansı kompartmanlara ayrılmış yapısından kaynaklanmaktadır çünkü ilk kompartman besin ile gelebilen toksik metallere karşı tampon bölge olarak görev yapmaktadır.

SUMMARY

In this study, the applicability of anaerobic baffled reactor (ABR) was investigated for the treatment of acidic (pH 4.5– 7.0) wastewater containing sulfate (1000–2000 mg/L) and Zn (65–200 mg/L) at 35°C. The robustness of the system was studied by decreasing pH and increasing Zn, COD, and sulfate loadings.

A laboratory scale ABR was inoculated with an effluent of a full scale anaerobic digester located in Gaziantep, Turkey. Before inoculation, the sludge was sieved to remove coarse materials. The ABR was 20 cm wide, 80 cm long, 20 cm deep and constructed from glass, with a working volume of 20 L. Reactor was divided into four equal 5 L compartments by vertical baffles.

The reactor performance was investigated at different feed organic, sulfate and Zn loadings for 304 days. The reactor feed, each compartment, and the effluent were sampled 3–4 times in a week for the measurement of pH, alkalinity, total volatile fatty acids (VFA), chemical oxygen demand (COD), sulfate, dissolved sulfide, and soluble Zn.

Methane production ceased within ten days of operation and average electron flow to sulfate reduction was close to 85%. The reactor did not suffer from increasing feed Zn up to 200 mg/L and decreasing feed pH down to 4.5. Sulfate removal efficiency reached around 90% and 80% at feed sulfate concentration of 1000 and 2000 mg/L. Similarly, COD removal efficiency was always between 80% and 95%. The alkalinity produced during sulfate reduction increased wastewater pH remarkably to neutral values. Throughout the study, over 99% Zn removal (precipitation rate was around 100 mg Zn/L d) was attained even at very high feed Zn concentrations (up to 200 mg/L). Accumulation of precipitate Zn in the first compartment allows recovery of Zn directly from the first compartment, which makes recovery of Zn possible without interrupting reactor performance. Hence, ABR is a potential alternative in the treatment of AMD and recovery of valuable metals. The good performance of ABR is due to its compartmentalized structure as

the first compartment acts as a buffer zone to toxic metals in the feed; hence, the later compartments are loaded with a relatively harmless influent.

Ek-I Anaerobik Perdeli Reaktör' ün kararlı hal performans değerleri

Parametre	Periyot I	Periyot II	Periyot III	Periyot IV	Periyot V	Periyot VI	Periyot VII	Periyot VIII
1.Kompartman								
Sülfat çıkış (% giderim)	460±33 (53±4)	461±17 (54±2)	576±15 (42±1.5)	1662±23 (16±2)	1672±25 (16±1)	1308±15 (34±1)	1098±62 (62±3)	1222±68 (39±3)
KOİ çıkış (% giderim)	358±28 (46±4)	318±14 (52±2)	322±11 (52±2)	833±15 (38±1)	960±19 (28±1)	594±10 (56±1)	612±102 (54±7)	696±27 (48±2)
Zn çıkış (% giderim)	—	1.7±0.2 (97.4±0.4)	1.15±0.2 (99.0±0.2)	1.4±0.4 (99.0±0.3)	2.4±1 (99.0±0.4)	2.2±1.1 (99.0±0.5)	2.86±1 (98.6±0.5)	2.83±0.5 (98.5±0.1)
2.Kompartman								
Sülfat çıkış (% giderim)	327±28 (67±3)	248±8 (75±1)	278±12 (72±1)	1105±37 (45±2)	1275±14 (36±1)	1057±14 (47±0.7)	877±41 (56±2)	924±66 (54±3)
KOİ çıkış (% giderim)	256±4 (62±1)	157±13 (76±2)	143±10 (78±2)	511±15 (62±1.5)	705±13 (47±1)	377±5 (72±0.4)	371±32 (72±2)	522±23 (61±2)
Zn çıkış (% giderim)	—	0.96±0.3 (98.5±0.4)	0.67±0.3 (99.5±0.4)	0.55±0.2 (99.5±0.15)	1.3±0.5 (99.5±0.4)	1.5±0.7 (99.5±0.2)	1.6±0.4 (99.2±0.2)	2.0±1.0 (99.0±0.4)
3.Kompartman								
Sülfat çıkış (% giderim)	254±12 (75±1)	131±17 (86±2)	143±11 (86±1)	812±20 (59±1)	840±27 (53±1)	683±20 (66±1)	586±63 (71±3)	558±119 (72±6)
KOİ çıkış (% giderim)	231±6.5 (65±1)	89±4 (87±0.5)	59±4 (91±1)	285±20 (79±2)	363±25 (73±2)	237±27 (82±2)	215±56 (84±3)	261±92 (81±7)
Zn çıkış (% giderim)	—	0.77±0.2 (99.0±0.3)	0.45±0.16 (99.6±0.1)	0.4±0.13 (99.6±0.1)	1.0±0.4 (99.6±0.1)	1.1±0.2 (99.7±0.1)	1.4±0.6 (99.3±0.3)	1.3±0.4 (99.3±0.2)
4.Kompartman								
Sülfat çıkış (% giderim)	207±9 (79±1)	101±13 (90±1)	115±19 (88±2)	755±24 (62±1)	539±21 (73±1)	390±38 (80±2)	421±84 (79±4)	201±96 (85±7)
KOİ çıkış (% giderim)	138±6 (79±1)	84±8 (88±1)	30±7 (95±1)	184±40 (87±1)	145±16 (89±1)	167±25 (88±2)	369±68 (82±3)	173±78 (87±5)
Zn çıkış (% giderim)	—	0.6±0.3 (99±0.5)	0.4±0.2 (99.6±0.2)	0.4±0.3 (99.6±0.2)	0.9±0.3 (99.7±0.2)	1.0±0.4 (99.7±0.2)	1.2±0.4 (99.4±0.2)	1.2±0.4 (99.4±0.2)