

3. MADENCİLİK VE ÇEVRE SEMPOZYUMU BİLDİRİLER KİTABI



11-12 Haziran 2009, ANKARA

Editör
Mehmet KARADENİZ



TMMOB
MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI

**3. MADENCİLİK VE ÇEVRE
SEMPOZYUMU
BİLDİRİLER KİTABI**

**11-12 Haziran 2009
ANKARA**

*Bu Kongre TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu)
tarafından desteklenmiştir.*

**3. MADENCİLİK VE ÇEVRE
SEMPOZYUMU
BİLDİRİLER KİTABI**

**11-12 Haziran 2009
ANKARA**



**TMMOB
Maden Mühendisleri Odası**

©Tüm hakları saklıdır. TMMOB Maden Mühendisleri Odası'nın yazılı izni olmaksızın bu kitap ya da kitabın bir kısmı herhangi bir biçimde çoğaltılamaz.

Oda Yayın No : 157
ISBN : 978-9944-89-736-5
Teknik Hazırlık : Maden Mühendisleri Odası
Baskı : Gurup Matbaacılık A.Ş. 0312.384 73 44
İstanbul Yolu Trafo Karşısı Varlık-ANKARA
İsteme Adresi : TMMOB Maden Mühendisleri Odası
Selanik Cad. 19/4 Kızılay-ANKARA
Tel : 0312 425 10 80 Faks: 0312 417 52 90
İnternet Adresi : www.maden.org.tr
E-Posta : maden@maden.org.tr

MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI YÖNETİM KURULU

Başkan : Mehmet TORUN
II. Başkan : Berna Fatma VATAN
Sekreter : Nahit ARI
Sayman : Cemalettin SAĞTEKİN
Üyeler : Niyazi KARADENİZ
: İbrahim YILMAZOĞLU
: Mehmet GÜLER

KONGRE YÜRÜTME KURULU

Başkan : Mehmet KARADENİZ
Sekreter : Dr. A. Çağatay DİKMEN
Üyeler : M. Erşat AKYAZILI
Adil AYTEKİN
Ersan DEĞERLİ
C. Kutay ERBAYAT
İ. Fatih ERKAL
Esin PEKPAK
Dr. Bülent TOKA
H. Nejat UTKUCU
Onur R. ÜNALDI
Berna F. VATAN

BİLİM KURULU / SCIENTIFIC COMMITTEE

Erşat AKYAZILI	Dr. Hacı DEVECİ
Dr. İbrahim ALP	Dr. Vedat DİDARİ
Dr. Mesut ANIL	Dr. A. Çağatay DİKMEN
Dr. Ali İhsan AROL	Dr. H. Şebnem Başkan DÜZGÜN
Dr. Ümit ATALAY	Dr. İ. Göktay EDİZ
Dr. Oktay BAYAT	Bahadır EKİZER
Dr. İsmail BENTLİ	Dr. Birol ELEVİLİ
Dr. Mehmet CANBAZOĞLU	Dr. Metin ERSOY
Dr. Yakup CEBECİ	Dr. İsmail GİRGİN
Dr. İlknur CÖCEN	Dr. Özcan GÜLSOY
Dr. A. Hamdi DELİORMANLI	Dr. Tevfik GÜYAGÜLER

Dr. Nurullah HANİLÇİ
Dr. Çetin HOŞTEN
Mehmet KARADENİZ
Dr. Dođan KARAKUŞ
Dr. Nuray KARAPINAR
Dr. Erol KAYA
Dr. Sabiha KOCA
Dr. Seyfi KULAKSIZ
Dr. Haldun KURAMA
Dr. İlgin KURŞUN
Dr. Cengiz KUZU
Dr. Halim MUTLU
Dr. Abdullah OBUT

Dr. Turgay ONARGAN
Dr. Yüksel ÖRGÜN
Dr. M. Evren ÖZBAYOĞLU
Dr. Gülhan ÖZBAYOĞLU
Dr. Şafak Gökan ÖZKAN
Dr. Hüseyin ÖZTÜRK
Dr. Cem ŞENSÖĞÜT
Dr. Bülent TOKA
Dr. Gürdal TUNCEL
Dr. Ali UÇAR
Berna F. VATAN
Dr. Ercüment YALÇIN
Dr. A. Ekrem YÜCE

Asidik Maden Sızıntı Sularının (AMS) Oluşumu, Aktif Arıtım Sistemleri ve Metal Geri Kazanımı
Formation of Acidic Mine Drain Waters, Active Treatment Systems and Metal Recovery

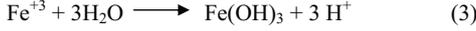
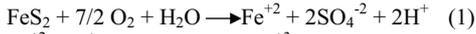
E. Şahinkaya, A. Bayrakdar, M. Güngör, Z. Yücesoy, S. Uyanık, M. İ. Yeşilnacar,
A. D. Atasoy
Harran Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa

ÖZET Madencilik aktiviteleri, yüksek konsantrasyonlarda sülfat ve metal içeren asidik maden sızıntı sularının (AMS) oluşmasına yol açmakta ve bu sular deşarj edildikleri alıcı ortamlarda ciddi çevresel problemlere sebep olmaktadır. Koşullara bağlı olarak AMS, çok farklı ağır metal (Cu, Fe, Ni, Zn, Al, Pb, Cd gibi) ve sülfat konsantrasyonlarına sahip olabilir. AMS arıtımı biyolojik ve biyolojik olmayan metotlarla yapılabilmektedir. Ayrıca, arıtım metotları aktif ve pasif arıtım şeklinde de sınıflandırılmaktadır. Her arıtım alternatifinin kendine has avantaj ve dezavantajları olup, bu çalışmada, AMS arıtım metotlarından biyolojik aktif prosesler (biyoreaktör sistemleri) detaylı olarak incelenmiştir. Aktif biyoreaktör sistemlerinde sülfat indirgeyen bakteriler kullanılmaktadır. Sülfat indirgeyen bakteriler uygun bir elektron verici (organik madde veya hidrojen) varlığında sülfatı elektron alıcı olarak kullanıp, H₂S ve alkalinite üretir. Oluşan H₂S, metallerle reaksiyona girerek çözünmeyen katı metal bileşikleri oluşturur. Metal geri kazanımı aktif biyolojik metotları gerektirmekte olup, bu çalışmada AMS arıtımı sırasında değerli metallerin geri kazanılması için kullanılabilecek metotlar ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

ABSTRACT Mining activities has resulted in production of acid mine drainage (AMD) containing high concentrations of sulfate and metals. AMD may cause serious environmental problem in receiving bodies. Depending on the conditions, AMD may contain several heavy metals (e.g., Cu, Fe, Ni, Zn, Al, Pb, Cd) and high sulfate concentration. AMD treatment may be achieved by biotic and abiotic treatment alternatives. The treatment alternatives may also be classified as active and passive methods. Each alternative has its own advantage and disadvantages. This study focused on active biotic alternatives (bioreactor systems), in which sulfate reducing bacteria are used. In the presence of electron source, sulfate reducing bacteria use sulfate as electron acceptor to produce H₂S and alkalinity. The produced sulfide reacts with metals to form insoluble metal precipitates. In order to recover heavy metals from AMD, active bioreactors should be used. Hence, in this study the methods used for metal recovery from AMD were evaluated in detail.

1 ASİDİK MADEN SIZINTI SULARI (AMS)'NİN OLUŞUMU VE KARAKTERİZASYONU

Madencilik aktiviteleri sırasında kükürt içeren minerallerin bünyesinde bulunan demir ve kükürt oksitlenerek yüksek metal ve sülfat içeren düşük pH değerlerine sahip asidik maden sızıntı suları (AMS) oluşur (Foucher vd. 2001; Nagpal vd. 2000; García vd. 2001; Tsukamoto ve Miller, 1999; Jong ve Parry, 2003). Dolayısıyla AMS; hava ve suyun kükürt içeren minerallerle (özellikle de pirit (FeS₂)) teması sonucunda oluşur. Piritin oksidasyonu neticesinde AMS oluşumu aşağıdaki kimyasal reaksiyonlarla özetlenebilir;

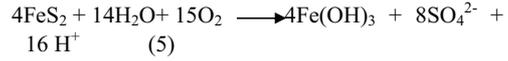


Denklem 1'e göre; pirit, demir sülfat (FeSO₄) ve sülfürik aside yükseltgenir. Aerobik koşullar altında, Fe⁺² denklem 2'de gösterilen reaksiyon sonucu Fe⁺³'e yükseltgenir. Bu reaksiyonun hızı, bakterinin olmadığı durumlarda asidik koşullarda oldukça düşük; pH 5'e yakın değerlerde ise oldukça yüksektir. Düşük pH değerlerinde (2-3), bakteri mevcudiyeti, mesela *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Fe⁺² oksidasyon hızını kimyasal reaksiyon hızına kıyasla 10⁶ kat artırır (Robb, 1994). Bu reaksiyon AMS üretiminde hız limitleyen bir reaksiyondur. Oluşması muhtemel üçüncü reaksiyon ise su molekülünün parçalanmasına yol açacak olan demirin hidrolizidir. Bu reaksiyon sonucunda 3 mol asidite üretilerek suyun pH değerinin düşmesine yol açacaktır. Üçüncü denklem 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.



Yukarıdaki reaksiyonda, oksitleyici olarak Fe⁺³ kullanılmakta olup yukarıda verilen denklem 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; Akçil ve Koldas, 2006). Oksijen varlığında pirit oksidasyon basamaklarının birleştirilmesiyle aşağıdaki reaksiyon elde edilebilir (Banks vd., 1997; Akçil ve Koldas, 2006);



Kömür madenlerinde oluşan AMS genellikle ferrus (+2 değerlikli) formunda demir içermektedir. Kömür madenlerinde oluşan AMS'nin pH değeri genellikle 4'den daha yüksek olup, hızlı hidroliz ve çökme nedeniyle ferrik (Fe⁺³) formunda demir içermezler. Kükürt içeren madenlerden oluşan ve pH değeri 2.5'in altında olan AMS ler de ise hidroliz çok yavaş bir proses olup Fe⁺³ genellikle çökmeden suda kalır (Banks vd., 1997).

Oluşan AMS'nin içeriği çok farklılık gösterebilir. Çünkü AMS içeriği fiziksel, kimyasal, minerolojik ve mikrobiyolojik özelliklere bağlı olup bölgeden bölgeye değişiklik gösterir. Fiziksel özellikler; atık materyalin boyutu, yoğunluğu ve kaynağı ile bölgenin hidrojeolojik özellikleriyle de yakından ilgilidir. Ayrıca, maden işletmesinin tipi (kömür, metal ya da uranyum madeni olması) AMS kompozisyonunu önemli derecede etkiler. Aşağıda verilen Çizelge 1'de AMS kompozisyonunun büyük değişiklik gösterebileceği görülmektedir (Kuyucak, 2002).

Çizelge 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	mg/L	1-20.000
Toplam Askıda Katılar (TSS)	mg/L	5-3.000

Kömür rezervleri genellikle %1-20 oranında pirit ve organik kükürt içermektedir (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 arttırmaktadır (Garcia vd., 2001). Oluşacak olan AMS, yakındaki toprak, yeraltı suyu, göl ve nehir gibi alıcı ortamlara ulaşarak bu ortamdaki canlıları olumsuz yönde etkilemekte ve oldukça yoğun bir kirliliğe sebep olabilmektedir. AMS'nin arıtılmadan deşarj edilmesi alıcı ortamlarda oldukça zararlı etkilere yol açmaktadır. Alıcı ortamın doğal alkalinitesi düşük ise, asidik suların deşarj edilmesiyle birlikte mevcut alkalinite tüketilecek ve alıcı ortamda ciddi pH düşmeleri gözlenecektir. Deşarj noktasından uzaklaştıkça, alıcı ortamın pH değeri tekrar yükseltilmekte ve yükselen pH ile birlikte sudaki metaller tabana çökelebilmektedir. Bu çökeltme nedeniyle, ağır metal su canlılarının bünyesine geçerek, besin zincirinde ağır metal konsantrasyonunun artmasına sebep olmakta ve sonuç olarak bu canlıları tüketen insanlara da olumsuz etkileri söz konusudur (Marcus, 1997).

AMS oluşumu, koşullar uygun olduğu sürece maden ocağının kapatılmasından sonra onlarca hatta yüzlerce yıl devam etmektedir (Bechard vd., 1994; Szczepanska ve Twardowska, 1999). AMS geçmişte madencilik aktiviteleri olan ya da aktif madencilik aktiviteleri süren ülkeleri etkilemektedir. 1989 yılına kadar, 19,300 km akarsu ve nehir ile 72,000 ha göl ve su kaynağının madencilik aktiviteleri sonucunda kirletildiği tahmin edilmekle beraber gerçek değerlerin tahmin edilen değerlerin çok daha üstünde olduğu düşünülmektedir. 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.

2 ASİDİK MADEN SIZINTI SULARININ ARITIMI

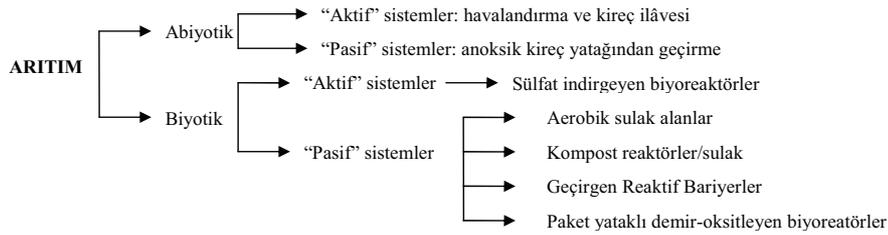
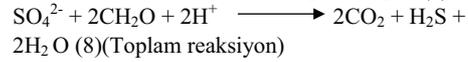
AMS arıtımı için kullanılacak birçok alternatif mevcut olup, bu arıtım alternatiflerinde kimyasallar (abiyotik) ya da mikroorganizmalar (biyotik) kullanılarak AMS nötralize edilir ve ağır metaller çöktürülerek ortamdaki uzaklaştırılır. Hem abiyotik hem de biyotik arıtım seçenekleri, aktif (sürekli olarak kimyasal ilâvesi

gerektiren) ve pasif (sürekli olarak kimyasal ilâvesi gerektirmeyen ve belli aralıklarla bakım gerektiren sistemler) olarak sınıflandırılırlar (Hallberg and Johnson, 2005) (Şekil 1). Bu çalışma kapsamında aktif biyotik sistemler ele alınacaktır.

2.1 Aktif Biyotik (Biyolojik) Arıtım Alternatifleri

Uygun bir elektron verici (organik madde, hidrojen) varlığında sülfat indirgeyen bakteriler sülfatı elektron alıcı olarak kullanarak H₂S ve alkalinite üretirler (Denklem 6-8). Oluşan H₂S, 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 SO₄²⁻ için +6 iken, bu değer H₂S için -2 dir. Dolayısıyla, SO₄²⁻'in H₂S'e indirgenmesi için ortama elektron verilmesi gerekmektedir. Bu elektron, ortamda bulunan organik maddenin oksidasyonu ile sağlanabilir (Kaksonen, 2004; Kaksonen vd., 2003a, b, 2004; Johnson ve Hallberg, 2005). Reaksiyon 8'den görülebileceği gibi 1 mol SO₄²⁻'in indirgenmesi için 2 mol H⁺ gerekli olup, bu da, ortamın pH değerinin yükselmesine neden olmaktadır.



Şekil 1. AMS arıtımı için biyotik ve abiyotik arıtım alternatifleri (Johnson ve Hallberg, 2005)

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



SO₄²⁻'in H₂S'e indirgenmesi oldukça önemlidir, çünkü oluşan H₂S metallerle çözünmeyen bileşikler oluşturarak AMS'den ağır metal uzaklaştırılmasını sağlar (Kaksonen, 2004; Johnson and Hallberg, 2005);



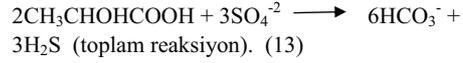
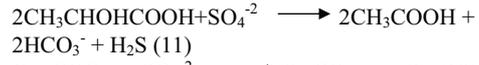
Burada, M²⁺; metalleri (çinko, bakır, kurşun, demir, kadmiyum gibi) temsil etmektedir. Önemli olan diğer bir nokta ise, metallerin

Reaksiyon 10'a göre çözünmeyen bileşikler oluşturması sırasında H⁺ iyonu üretilmesidir. Oluşan H⁺ iyonu ortam pH değerini düşürebileceğinden, metal iyonun çökmesi için indirgenmesi gereken SO₄²⁻ miktarından daha fazla bir miktarda SO₄²⁻ indirgenmesi gerekmektedir (Kaksonen, 2004).

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 ilâvesi gerekmektedir. Sülfat indirgeyen bakteriler laktat, format, asetat ve etanol gibi çok çeşitli düşük moleküler ağırlıklı organik maddeleri ve hidrojeni elektron kaynağı olarak kullanabilir. Kaksonen vd. (2003 a, b ve 2004) tarafından yapılan çalışmalarda, laktatın sülfat indirgeyen bakteriler için iyi bir besin kaynağı olduğu gösterilmiştir. Sentetik olarak hazırlanmış ve 170-230 mg/L Zn, 58 mg/L Fe ve laktat içeren AMS arıtımı yukarı akışlı ve akışkan yataklı reaktörlerde çalışılmış ve her iki reaktör içinde çıkıştaki metal konsantrasyonlarının 0,1 mg/L'den daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, AMS pH değerinin sülfat indirgenmesi

sırasında oluşan alkaliniteden dolayı 2,5-3'den 7,5-8'e kadar yükseldiği belirtilmiştir. Laktat kullanılarak sülfatın indirgenmesi aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilebilir (Kaksonen vd., 2003b);



Oluşan metal sülfür bileşiklerince oldukça kararlı olup metal hidroksit bileşiklerine kıyasla çok daha kolay çökebilirler (Çizelge 2).

Çizelge 2. Metal sülfür ve metal hidroksit bileşiklerinin çözünürlük değerleri (25 °C'de çözünürlük çarpımı değerleri) (Yong vd., 1992)

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

2.1.1 Süfidojenik Metal Arıtımında Kullanılan Biyoreaktör Tipleri

Ağır metaller geniş bir pH aralığında sülfür ile reaksiyona girerek, çözünmeyen metal-sülfür bileşiklerini oluştururlar. Şekil 2'den de görüldüğü üzere, bazı metaller (mesela bakır, Cu) çok düşük pH'larda sülfür ile kararlı çökelekler oluşturarak, diğer metallerden ayrı olarak çöktürülebilir (Huisman vd., 2006).

Sülfat indirgeme amacıyla birçok reaktör çeşidi kullanılabilir. Bu reaktör tiplerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 3'de verilmiştir.

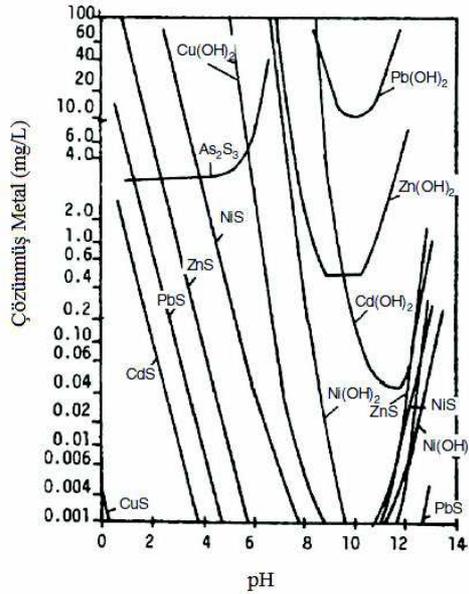
Her ne kadar, ağır metallerin gideriminde en etkili yol, sülfür üreterek metalleri çöktürmek olsa da, suyun pH değeri, sıcaklığı, tuzluluğu ve içerdiği toksisiteden dolayı bakterilerin yaşamasının uygun olmadığı durumlar ortaya çıkabilmektedir. Bu tür durumlar için hat içi (in-line) ve hat dışı (off-line)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

Çizelge 3. Çeşitli reaktör tiplerinin avantaj ve dezavantajları (Avantajlar “+” ile dezavantajlar “-“ ile gösterilmiştir.) (Kaksonen ve Puhakka, 2007’den uyarlanmıştır)

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

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 biyoreaktörlerde kükürt kaynağı olarak elementel kükürt (S^0) ya da sülfürik asit kullanılır.



Şekil 2. Metal-hidroksi ve metal-sülfür denge konsantrasyonlarının karşılaştırılması (Huisman vd., 2006)

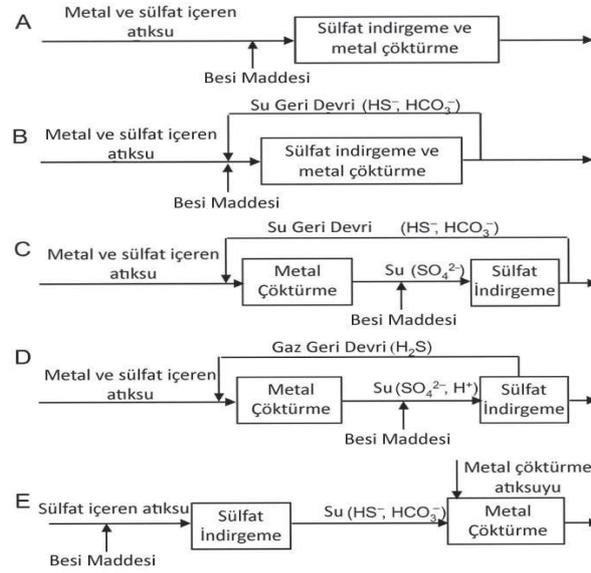
2.1.1.1 Hat içi (in-line) biyoreaktörler

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 3A), 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 ilâvesi gerekebilir. Bazı durumlarda, birçok reaktör seri olarak bağlanmak sureti ile sülfat indirgeme ve metal çöktürme performansı artırılabilir. Sistem verimini arttırmak için arıtılmış suyun bir kısmı geri devir ettirilebilir (Şekil 3B). Suyun geri devri ilâve pompa gerektireceğinden hem yatırım hem de işletme maliyetini

arttıracaktır. Tek kademeli sistemlerde, çok 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 3D) ya da sülfür içeren suyun (Şekil 3C) geri devri ile gerçekleşmektedir. Bu teknoloji, Kanada'da bir madende uygulanmakta olup bakır ve çinkonun ayrı ayrı çöktürülerek geri kazanılmasında kullanılmaktadır. Geri kazanılan CuS ve ZnS'den gelir elde edilmektedir. Metalin ikinci kademede çöktürüldüğü iki kademeli sistemler de mevcuttur (Şekil 3E).



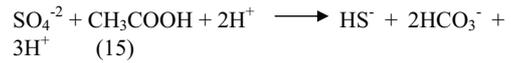
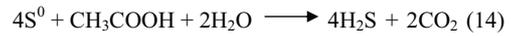
Şekil 3. AMS arıtımında kullanılabilir Biyolojik Sülfat İndirgeme akım şemaları (Kaksonen, 2004'den uyarlanmıştır)

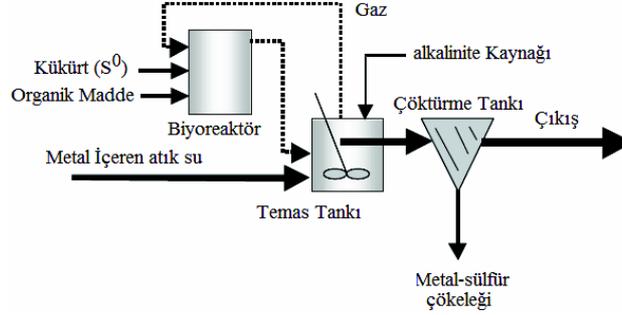
Gaz geri devirli sistemlerde metallerin ayrı ayrı çöktürülmesi mümkündür (Şekil 3). Örnek olarak, bakır oldukça düşük pH'larda sülfür ile çökelek oluşturarak sudan ayrılır ve geriye kalan diğer metaller ikinci kademede üretilen alkalinite veya dışarıdan alkali ilâvesi ile farklı bir pH'da sülfür ile çöktürülerek sudan uzaklaştırılabilir. Metal ve sülfür reaksiyonu sırasında asit üretilecek olup, 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.

2.1.1.2 Hat Dışı (off-line) biyoreaktörler

Suyun pH değeri, sıcaklığı, tuzluluğu ve içerdiği toksisiteden dolayı bakterilerin

yaşamalarının uygun olmadığı durumlarda hat dışı biyoreaktörler kullanılır. Bu amaçla Paques Thioteq prosesi geliştirilmiştir. Paques Thioteq prosesi iki kademeden meydana gelmektedir; kimyasal ve biyolojik kademeler. Prosele ait akım diagramı Şekil 4'de 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 kükürdün kullanılması durumunda gerekli olan organik madde miktarı, sülfat indirgenmesi için gerekli organik madde miktarının sadece %25'i kadardır (Denklem 14 ve 15) (Huisman vd., 2006).

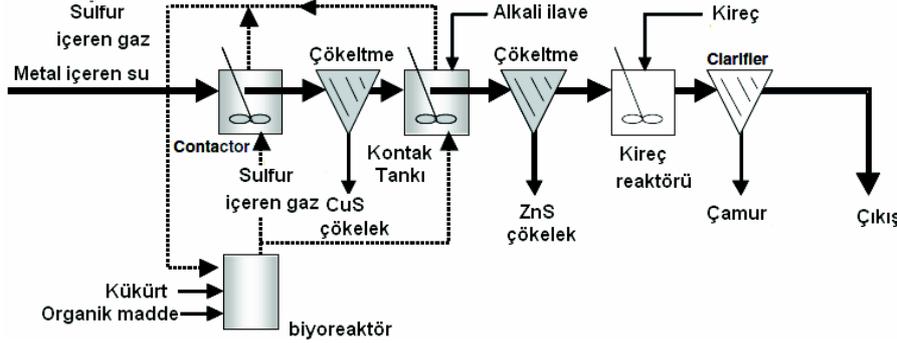




Şekil 4. Thioatek su arıtımı ve metal ger kazanımı (Huisman vd., 2006)

Eğer birden fazla metal ayrı ayrı çöktürülmek istenirse, birden fazla çöktürme 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 çöktürülebilir (Şekil 5) ve diğer metaller çökelmediğinden bakır ayrı olarak çöktürülmüş olur. İlave çöktürme tankı ve pH ayarlaması ile diğer metaller de, örneğin çinko, çöktürülmüş olur.



Şekil 5. Thioatek prosesi ve kireç arıtımının birleştirilmesi ve seçici (ayrı ayrı) metal çöktürülmesi (Huisman vd., 2006)

3 SONUÇLAR

Madencilik aktiviteleri sonucunda oluşan AMS'nin aktif biyoreaktörler ile arıtım metotları ayrıntılı olarak irdelenmiştir. AMS arıtımı için en çok kullanılan klâsik yöntem kireç gibi alkalilerin ilâve edilmesiyle nötralizasyon ve metal giderimidir. Fakat bu yöntemin birçok dezavantajı vardır; düşük sülfat giderimi, çıkışta yüksek metal konsantrasyonu, zor çökebilen yüksek hacimli çamur oluşumu, sürekli kimyasal ilâvesi nedeniyle yüksek maliyet ve metallerin geri kazanılmaması. Aktif

biyoreaktörler, AMS arıtımı için etkili bir yöntem olup, klâsik kimyasal arıtıma alternatif bir teknolojidir. Sülfat indirgeyen bakteriler uygun bir elektron verici (organik madde veya hidrojen) varlığında sülfatı elektron alıcı olarak kullanıp, H₂S ve alkalinite üretir. Oluşan H₂S, metallerle reaksiyona girerek çözünmeyen katı metal bileşiklerini oluşturur. Böylece; sülfat, asidite ve ağır metaller tek bir reaktörde biyolojik yollarla giderilmiş olur. Ayrıca metallerin geri kazanılması da mümkündür. Aktif biyoreaktörlerin klâsik yöntemlere kıyasla en önemli avantajları; performansları daha

kolay tahmin edilebilir, metaller seçici olarak çöktürülerek geri kazanılabilir, oluşan çamur düşük hacimde ve kolay çökebilir, çıkışta çok daha düşük sülfat ve metal konsantrasyonları elde edilebilir. AMS genellikle çok az miktarda organik madde içermekte olup, dışarıdan uygun organik maddenin ilavesi sistemin en önemli dezavantajıdır.

Teşekkür

Bu çalışmayı destekleyen TÜBİTAK'a (proje no: 108Y036) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Akcil A., Koldas S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14, 12-13, s.1139-1145.
- Banks, D., Younger, P.I., Amesen R.T., Iversen, E.R., Banks S.B., 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and ugly. *Environmental Geology*, 32, s157-174.
- Bechard, G., Yamazaki H., Gould, W.D., Bedard, P., 1994. Use of cellulosic substances for the microbial treatment of acid mine drainage. *Journal of Environmental Quality*, 23, s.111-116.
- 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., Morin, D., 2001. Treatment by sulfate reducing bacteria of Chessy acid mine drainage and metal recovery. *Chemical Engineering Science*, 56, s.1639-1645.
- Garcia, C., Moreno, D.A., Ballester, A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., 2001. Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulfate-reducing bacteria. *Minerals Engineering*, 14, 997-1008.
- Hallberg, K., Johnson D.B., 2005. Microbiology of a wetland ecosystem constructed to remediate mine drainage from a heavy metal mine. *Science of the Total Environment*, 338, s.53-66.
- Huisman J.L., Schouten G., 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, s.106-113.
- Johnson, D.B., Hallberg K.B. 2005. Biogeochemistry of the compost bioreactor components of a composite acid mine drainage passive remediation system. *Science of the Total Environment*, 338, s.81-95.
- Jong, T., Parry, D.L., 2003. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research*, 37, 3379-3389.
- 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., Riekkola-Vanhanen M.L., Puhakka J.A. 2003b. Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. *Water Res.*, 37, s.255-266.
- Kaksonen, A.H., M.-L. Riekkola-Vanhanen, P.D. Franzmann and J.A. Puhakka. 2003a. Performance and ethanol oxidation kinetics of a sulfate-reducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater. *Biodegradation*, 14, s.207-217.
- Kaksonen, A.H., Franzmann, P.D., 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, s.332-343.
- Kuyucak N., 2002. Acid Mine Drainage Prevention and Control Options. Golder Associates, Ottawa, ON Canada.
- 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.
- Nagpal, S., Chuichulcherm, S., Livingston, A., Peeva, L., 2000. Ethanol utilization by sulfate reducing bacteria: an experimental and modelling study. *Biotechnology and Bioengineering*, 70, s.553-543.
- Robb., G.A., 1994. Environmental consequences of coal mine closure. *Geochemical Journal*, 160, s.33-40.
- Szczepanska, J., Twardowska, I., 1999. Distribution and environmental impact of coal-mining wastes in Upper Silesia, Poland. *Environmental Geology*, 38, s.249-258.
- Tsukamoto, T.K., Miller, G.C., 1999. Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. *Water Research*, 33, s.1365-1370.
- Yong, R.N., Mohamed, A.M.O., Warkentin, B.P., 1992. Principles of Contaminant Transport in Soils. Elsevier, Amsterdam.