

Asidik Maden Sızıntı Sularının Geçirgen Reaktif Bariyerler (Yerinde Arıtım) ve Anaerobik Perdeli Reaktörler (Dışarıda Arıtım) Kullanarak Arıtımı

Proje No: 109Y374

Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA

Prof. Dr. Sinan UYANIK

OCAK 2013

İSTANBUL

ÖNSÖZ

TÜBİTAK-GSRT İŞBİRLİĞİ PROGRAMI kapsamında desteklenen proje (Proje no: 109Y374) Yunanistan'da bulunan Crete Teknik Üniversitesi, Mineral Kaynaklar Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Kostas KOMNİTSAS ile ortak yürütülmüştür.

TÜBİTAK tarafından desteklenen projenin amacı; düşük pH, yüksek metal ve sülfat konsantrasyonlarına sahip asidik maden sızıntı sularının arıtımını in-situ (yerinde) ve on-site (dışarıda) olarak araştırmaktır. Maden sızıntı suları tarafından kirletilmiş yer altı sularını yerinde (in-situ) temizlemek için reaktif biyobariyerler kullanılmış olup bu çalışma tamamen Yunan ortaklar tarafından gerçekleştirilmiştir. Maden sızıntı sularının (özellikle Fe, Cr(VI) ve arsenik içeren sular) dışarıda, yani biyoreaktörlerde arıtımını ise Türk tarafı çalışmıştır. Çalışmada asidik maden sızıntı sularının arıtımında kullanılmak üzere yüksek hızlı biyoreaktörlerden anaerobik perdeli reaktör ilk olarak kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan dört bölmeli anaerobik perdeli reaktörün diğer anaerobik reaktörlere kıyasla bir çok avantajı olup, en önemlisi farklı optimum yaşama koşullarında gelişen mikroorganizmaların farklı bölmelerde doğal bir yolla gelişmesi ve böylece toksik koşullarda daha yüksek verim alınabilmesidir. Projede anaerobik perdeli reaktöre ilave olarak; kükürt dolgulu yeni bir reaktör ve proses geliştirilerek Cr(VI) gideriminde kullanılmıştır. Sülfat indirgeyen bakterilerin alternatif karbon kaynakları varlığında (çöp sızıntı suyu kullanılmıştır) performansını ölçmek için akışkan yataklı anaerobik reaktör kullanılmıştır. İlave olarak, dolgu yataklı anaerobik reaktör kullanılarak demir varlığında ve yokluğunda arsenik arıtımı çalışılmıştır.

Proje önerisinde belirtilen tüm amaçlara ulaşılarak öneride belirtilen bütün iş paketleri başarılı bir şekilde tamamlanmıştır. Yapılan bazı çalışmalar, proje önerisinde belirtilmemesine rağmen çalışılmış (örnek; kükürt-dolgulu reaktörde Cr(VI) giderimi) olup, proje önerisinde belirtilenden daha fazla çalışma yapılmıştır.

Proje kapsamında kurulan reaktörler ve bu reaktörlerde geliştirilen çalışmalar aşağıda sunulmuştur;

- 1- Altı Değerlikli Kromun Sülfat İndirgeyen Anaerobik Perdeli Reaktörde Biyolojik Arıtımı
- 2- Elementel Kükürt ile Doldurulmuş Sabit Yataklı Kolon Reaktörde Cr(VI) İndirgenmesi
- 3- Asidik Maden Sızıntı Suyu Arıtımında Kullanılan Akışkan Yataklı Reaktörde Katı Atık Düzenli Depolama Sızıntı Suyunun Organik Madde Kaynağı Olarak Kullanımı
- 4- Dolgu yataklı sülfidojenik biyoreaktörde arsenik arıtımının çalışılması

Yukarıda belirtilen ve Türk ortaklar tarafından tümüyle tamamlanan çalışmalara Yunan tarafı da destek vermiştir. Bu kapsamda, reaktörlerden elde edilen çökelek numunelerine ait XRD, XRF, EDS ve SEM analizleri Yunan ortaklar tarafından yapılmış ve yorumlanmıştır. Proje bünyesinde, ulusal ve uluslararası yayınlar yapılmış ve yüksek lisans öğrencileri yetiştirilmiş olup, aşağıda projeden çıkan yayınların listesi sunulmuştur. Dolayısıyla, proje başarı ile tamamlanmış olup ülkemize bilimsel ve eğitim alanlarında katkısı olmuştur. Bu nedenle, projeyi desteklediği için TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

İçindekiler

BÖLÜM 1	7
Altı Değerlikli Kromun Sülfat İndirgeyen Anaerobik Perdeli Reaktörde Biyolojik Arıtımı	7
1. Giriş.....	8
2. Materyal ve Yöntemler	10
3. Bulgular ve Tartışma.....	14
4. Sonuçlar.....	27
BÖLÜM 2	30
Elementel Kükürt ile Doldurulmuş Sabit Yataklı Kolon Reaktörde Cr(VI) İndirgenmesi	30
1. Giriş	30
2. Materyal ve Yöntemler	33
3. Bulgular ve Tartışma.....	38
4. Sonuçlar.....	47
BÖLÜM 3	50
Asidik Maden Sızıntı Suyu Arıtımında Kullanılan Akışkan Yataklı Reaktörde Katı Atık Düzenli Depolama Sızıntı Suyunun Organik Madde Kaynağı Olarak Kullanımı	50
1. GİRİŞ.....	51
2. Materyal ve Metot.....	53
3. Bulgular ve Tartışma.....	56
4. Sonuçlar.....	64
BÖLÜM 4	67
Arsenik içeren Asidik Maden Sızıntı Sularının Sülfidojenik Sabit Yataklı Kolon Biyoreaktörde Arıtımı	67
1. Giriş	67
2. Materyal ve Metot.....	75
3. Bulgular ve Tartışma.....	78
4. Sonuçlar.....	84

Özet

Metal içeren asidik maden sızıntı suları (AMS), hava ve suyun pirit (FeS_2) gibi minerallerle teması sonucunda oluşmaktadır. Diğer kükürt içeren mineraller de benzer şekillerde oksitlenerek yoğun şekilde sülfat ve metal su fazına geçebilmekte, böylece yüksek konsantrasyonlarda sülfat ve metal içeren AMS oluşmaktadır. AMS doğal olarak asidik olup, oldukça düşük konsantrasyonlarda organik madde içermektedir. Kontrol edilmedikleri takdirde alıcı su ortamlarına karışabilmekte, bitki ve hayvan yaşamına ciddi zararlar verebilmektedir. Koşulların uygun olması durumunda AMS oluşumu onlarca ve hatta yüzlerce yıl devam edebilmektedir.

Organik madde varlığında, anaerobik koşullarda sülfat, mikrobiyolojik olarak sülfüre indirgenmekte ve ağır metaller, oluşan sülfür ile reaksiyona girerek çözünmeyen metal-sülfür formları oluşturabilmektedir. Ayrıca, biyolojik sülfat indirgeme sırasında alkalinite de oluşmaktadır. Böylece, tek bir reaktörde metal ve sülfat birlikte giderilerek pH da nötral değerlere yükseltilebilmektedir.

Bu çalışmada; sülfidojenik AMS arıtımı amacıyla, çeşitli reaktör alternatifleri (örneğin, anaerobik perdeli reaktör, akışkan yataklı reaktör, elementel kükürt dolgu reaktör ve anaerobik dolgu yataklı reaktör) incelenmiştir. Çalışmalarda özellikle Cr(VI) ve As gibi oldukça toksik ağır metallerin giderimine odaklanılmıştır. Sonuçlar, AMS'nin sülfat indirgeyen biyoprosesler ile başarılı bir şekilde arıtılabileceğini göstermiştir. Metal giderim verimlerinin genellikle %99'dan fazla olduğu gözlenmiş olup, üretilen alkalinite ile giriş pH değerlerinin asidik değerlerden (2,0-3,0)'den nötral değerlere kadar yükseltilmesi sağlanmıştır. Sonuç olarak; sülfidojenik biyoprosesler; Cr(VI), Fe ve As gibi oldukça tehlikeli metaller içeren AMS arıtımı için başarılı şekilde kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Asidik maden sızıntı suları, sülfat indirgeme, sülfat indirgeyen bakteriler, metal giderimi, krom giderimi, arsenik giderimi

Abstract

Metal-containing acid mine drainage (AMD) is created by the interaction of air and water with sulfide minerals, such as pyrite (FeS_2). Also, other sulfide minerals are oxidized in a similar way as pyrite, releasing metals and sulfate in solution and therefore, AMD may contain several metals such as; Fe, Zn, Cu, Pb, Al, As, Cr etc at high concentrations. AMD is acidic in nature and generally has low organic carbon content. If uncontrolled, AMD flows into local streams, lakes, and rivers, contaminating soils and destroying plant and animal biota. The formation of acidic wastewaters may continue even tens and hundred years after mine closure if the conditions remain favorable.

In the presence of organic compounds, sulfate is microbially reduced to sulfide under anaerobic conditions and heavy metals form stable precipitates with the produced sulfide. Moreover, produced bicarbonate increases the pH of the wastewater. Additionally, alkalinity is produced during biological sulfate reduction. This way, metals and sulfate are concomitantly removed and pH can be increased to neutral values in a single reactor.

In this study, several reactor alternatives (such as anaerobic baffled reactor, fluidized bed reactor, elemental sulfur filled reactor and anaerobic fixed bed reactor) were examined for sulfidogenic treatment of AMD. Studies were focussed on removal of highly toxic metals, such as Cr(VI) and As. Results showed that AMD can be successfully treated using sulfate reducing bioprocesses. Metal removal efficiency was generally higher than 99% and the produced alkalinity increased acidic influent pH values (2.0-3.0) to neutral values. Hence, sulfidogenic bioprocesses can be successfully used for the treatment of AMD which is containing highly toxic heavy metals, such as Fe, Cr(VI) and As.

Key Words: Acid mine drainage, sulfate reduction, sulfate reducing bacteria, metal removal, chromium removal, arsenic removal

BÖLÜM 1

Altı Değerlikli Kromun Sülfat İndirgeyen Anaerobik Perdeli Reaktörde Biyolojik Arıtımı

Özet

Kromatın (Cr(VI)) endüstriyel amaçlı yoğun kullanımı toprak ve yeraltı sularının kromat ile kirlenmesine yol açmıştır. Akut toksisiteye ve kanserojenik etkiye sahip olan Cr(VI)'nın çok daha düşük çözünürlüğe sahip Cr(III)'e indirgenmesi yaygın olarak kullanılan krom arıtım metotlarından biridir. Bu çalışmada, anaerobik perdeli reaktör kullanılarak sülfat (3500 mg/L), KOİ (2730 mg/L), Cr(VI) (35-200 mg/L), Fe(III) (100 mg/L) içeren asidik atıksuların arıtımı incelenmiştir. Organik madde kaynağı olarak etanol kullanılmış ve çalışma süresince hidrolik bekleme zamanı (HRT) 1 gün olarak sabit tutulmuştur. Cr(VI) konsantrasyonunun 150 mg/L'ye kadar yükseltilmesi, reaktör performansını olumsuz olarak etkilememiş ve hem KOİ hem de sülfat giderim performanslarının genellikle %90'nın üzerinde olduğu gözlenmiştir. Sentetik atıksuda Cr(VI) konsantrasyonunun 200 mg/L'ye artırılması, 100 mg/L Fe(III) ilave edilmesi ve pH'nın 7,0'den 2,5-3,5'e düşürülmesi sonucunda, sülfat indirgeme ve KOİ oksidasyon performansları, sırasıyla, %80 ve %90'na düşmüştür. Sülfat indirgeme sonucunda üretilen sülfür ile, Cr(VI), tamamen Cr(III)'e indirgenebilmiştir (giderim verimi >%99,6). Toplam krom ve demir ölçümleri oluşan krom ve demir çökeleklerinin reaktör içerisinde tutulmuş olduğunu ve toplam metal giderimlerinin her iki tür için de genellikle %99'un üzerinde kaldığını göstermiştir. Yüksek metal giderim performanslarının elde edilmesinin nedenlerinden biri; anaerobik perdeli reaktörün dört bölmeden oluşması ve reaktördeki çamur yatağının bir filtre gibi davranarak oluşan metal çökeleklerini tutması şeklinde açıklanabilir. Sülfat indirgenmesi sonucunda üretilen alkalinite nedeni ile, arıtılmış suyun pH değeri nötral değerlere kadar (7,3-8,0) yükselerek, indirgenmiş Cr(III)'ün çökmesi kolaylaştırılmıştır. Etanol oksidasyonu nedeni ile üretilen elektronların sülfata akış oranı

%85,4±13 olarak bulunmuştur. *Reaktörde elde edilen çökelekler analiz için Yunanistan'daki proje ortağı olan Prof. Komnitsas'a gönderilerek, karşılıklı yardımlaşma en üst düzeyde gerçekleştirilmiştir.* Yunanistan'da çökelekler üzerinde XRD, XRF, ESD ve SEM analizleri yapılarak çökelek karakterize edilmiş ve Cr(VI) giderim mekanizması incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar; Cr(VI)'nın biyojenik sülfür ile Cr(III)'e indirgendiğini, krom oksit hidroksit (CrOOH) ve krom sülfür (Cr_xS_y) şeklinde çöktüğünü göstermiştir. Ortamdaki bir kısım kromun ise; amorf yapıdaki çökeleğe adsorbe edilmiş olabileceği sonucuna varılmıştır.

1. Giriş

Kromun; alaşım, paslanmaz çelik üretimi ile metal kaplama, deri işlenmesi ve ahşap işlemeciliği gibi çok sayıda endüstriyel prosesin sonucu olarak toprak ile yer altı ve yüzey sularına karışması dünya çapında karşılaşılan önemli problemlerden biridir (Wielinga ve ark., 2001; Dogan ve ark., 2011). Elektrokaplama işleminde kullanılan yüksek krom (e.g 225 mg/L (Chang ve Kim, 2007) ve sülfat içeren asidik suların alıcı ortamı kirleterek, canlı ve cansız çevreye büyük zarar verdiği bilinmektedir (Chang ve Kim, 2007). Kromun yükseltgenme basamağı -2 ile +6 arasında değişiklik gösterse de, genel olarak Cr(VI) ve Cr(III) en baskın türleridir (Dogan ve ark., 2011). Kanserojenik, teratojenik ve toksik etkilere neden olduğu düşünülen altı değerlikli krom, doğada hareketli olma eğilimi göstermektedir (Alowitz ve ark., 2002; Melitas ve ark., 2001). Buna karşın krom(III) hidroksit (Cr(OH)₃), özellikle nötral pH'larda daha sınırlı bir çözünürlüğe, bunun sonucu olarak ta doğada daha az hareketliliğe sahiptir. Bu durum Cr(III)'ün vücuda biyolojik olarak alınmasını da büyük ölçüde engellemiştir. Cr(III)'ün eser miktarlardaki konsantrasyonu insanoğlunun beslenmesi için hayati önem taşıırken, bitkiler tarafından yüksek konsantrasyonlarda alımı toksik etki gösterir. Bu nedenle, krom içeren atıksuların arıtılmasında en çok kullanılan yaklaşım, takip eden immobilizasyon yöntemleriyle beraber, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesidir (Buerge ve Hug, 1997; Qin ve ark., 2005; Lee ve ark., 2008).

Cr(VI), kimyasal ve biyolojik yollarla indirgenebilmektedir. Çevresel sistemlerde, sıfır değerlikli demir (Fe^0), iki değerlikli demir (Fe^{2+}) (Wielinga ve ark., 2001; Buerge ve Hug, 1997; Qin ve ark., 2005; Lee ve ark., 2008) ve çözünmüş sülfür (HS^-) (Kim ve ark., 2001), Cr(VI)'nın indirgenmesinde kullanılabilir. Her ne kadar günümüze kadar çalışılmış ve sıklıkla kullanılan yöntemler etkili olsa da, bu yöntemlerin dezavantajı; kimyasalların pahalılığı ve işlem sonrasında büyük miktarda çamur oluşmasıdır. Cr(VI)'nın sülfidojenik koşullarda indirgendiği gösterilse de, literatürde bu konuda yapılmış sadece bir kaç çalışma vardır (Fude ve ark., 1994; Smith ve Gadd, 2000; Chang ve Kim, 2007). Sülfat indirgeme sonucu üretilen ve güçlü indirgeyici olan hidrojen sülfür (H_2S), deniz ortamındaki Cr(VI)'nın indirgenmesinden sorumludur (Kim ve ark., 2001).

Cr(VI)'nın mikrobiyal yollarla indirgenmesi, kromun arıtılması için kullanılan potansiyel yöntemlerden biridir (Chang ve Kim, 2007). Bununla beraber, uzun temas süresi boyunca kullanılan yüksek konsantrasyonlardaki Cr(VI), bakterilere karşı toksik etkiye bulunabilir. Lee ve arkadaşları (2008), krom içeren sedimentlerden izole edilen bakterilerin yüksek derecede Cr(VI) indirgeme potansiyeline sahip olduğunu göstermişlerdir. Hidrojen bazlı denitrifikasyon yapan membran biofilm reaktörde, nitrat giderimine ilave olarak eş zamanlı krom indirgeme çalışılmış ve krom konsantrasyonunun 0,25-1,0 mg/L olduğu koşullarda Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi hızlı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Oluşan Cr(III) pH<7,0 olduğu koşullarda ortamda çözünmüş olarak bulunmasından ötürü giderilemezken, pH 7,5-9,0 arasında maksimum çökelme ve giderim meydana gelmiştir (Chung ve ark., 2006).

Sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) sülfatı, hidrojen sülfüre indirgeme yeteneğine sahiptirler (Reaksiyon 1). İndirgeme sonucu oluşan hidrojen sülfür daha sonra Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirger. Cr(VI)'nın indirgenmesi amacıyla sülfat indirgeyen bakterileri kullanmanın en önemli avantajı, bikarbonatın üretilmesi sonucunda ortam pH'sının yükselmesi ve çökelmeyi kolaylaştırmasıdır (Kaksonen ve ark., 2003; Sahinkaya ve ark., 2009) (Reaksiyon 1).



Cr(VI)'nın SİB tarafından indirgenme mekanizması karmaşık olup enzimatik veya sülfat indirgenmesi sırasında oluşan sülfürün kullanılması sonucu kimyasal yollarla meydana gelir. (Fude ve ark., 1994; Humphries ve ark., 2006; Chang ve Kim, 2007). Ortamda sülfatın olmadığı durumlarda Cr(VI), bir elektron alıcı olarak kullanılarak daha fazla metalin indirgenmesi sağlanabilir (Fude ve ark., 1994; Humphries ve ark., 2006). SİB tarafından üretilen sülfürle meydana gelen dolaylı indirgenme (Reaksiyon 2), sülfat zengin ortamdaki ana mekanizmadır (Chang ve Kim, 2007; Fude ve ark., 1994; Sahinkaya ve ark.,2012).

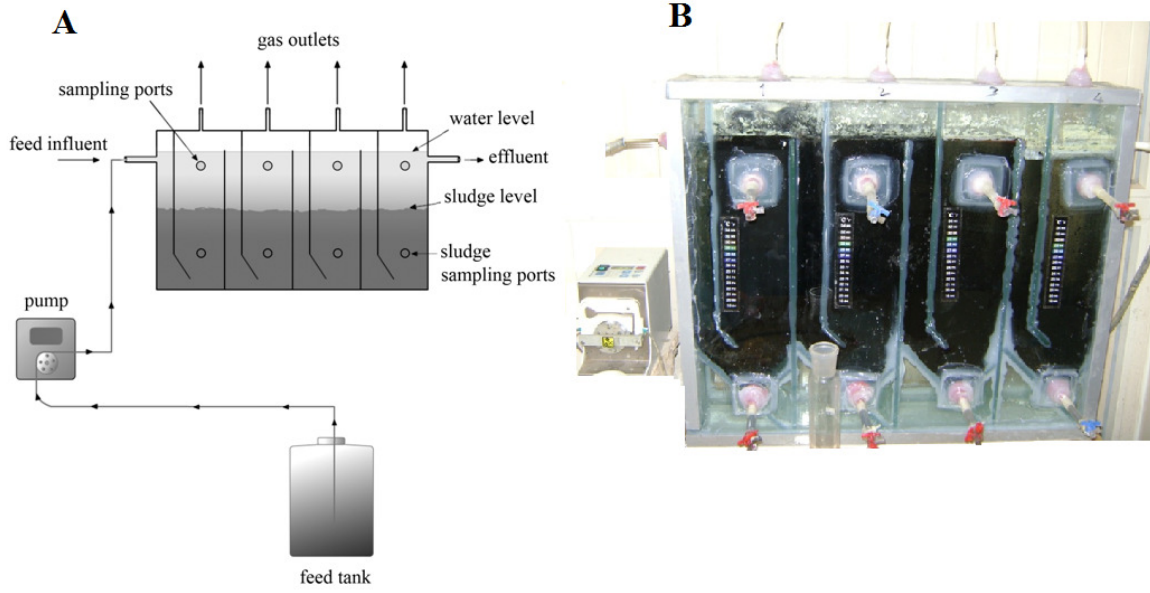


Daha önceki çalışmalarda, sülfat ve metal iyonları içeren asidik atık suların anaerobik perdeli reaktörde (ABR) etkili bir şekilde arıtılabildiği gösterilmiştir (Sahinkaya ve Yucesoy, 2010; Bayrakdar ve ark., 2009; Bekmezci ve ark., baskıda). Bu bağlamda; söz konusu çalışma, sülfidojenik ABR de Cr(VI) ve Fe(III) gideriminin araştırıldığı ilk çalışmadır.

2. Materyal ve Yöntemler

2.1. Biyoreaktör

Yapılan çalışmada laboratuvar ölçekli bir ABR kullanılmıştır (Şekil 1). ABR ölçüleri; uzunluk: 0,56 m, genişlik: 0,1 m ve derinlik: 0,36 m şeklindedir. Reaktör, her biri aşağı ve yukarı yönde akış yollarına sahip 5,0 L hacminde dört bölmeye dikey perdelerle ayrılmıştır. Böylelikle her bir bölmedeki hidrolik alıkonma süresi, reaktörün toplam hidrolik alıkonma süresinin dörtte birine eşittir. Reaktörün neredeyse yarısı çamur olduğundan, hidrolik alıkonma süresi hesaplamaları çamur hacmi (10 L) üzerinden yapılmıştır. Reaktör 32±3°C'de tutulan sıcaklık kontrollü bir oda da işletilmiştir.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan anaerobik perdeli reaktörün (A) şematik şekli (B) fotoğrafı

2.2. Deneysel Prosedür

ABR önceden etanol ve asidik maden drenajının simule edildiği sentetik asidik atık su ile 200 gün boyunca beslenmiştir (Bekmezci ve ark., baskıda). Reaktör pH 7,0-2,5 arasında, içerisinde mikro ve makro besinlerin (56 mg/L KH_2PO_4 ; 110 mg/L NH_4Cl ; 11 mg/L askorbik asit ve 50 mg/L meat özütü) ve sülfatın (3500 mg/L) bulunduğu sentetik atık su ile beslenmiştir. Etanol (2730 mg/L KOİ) elektron ve karbon kaynağı olarak kullanılmış olup, KOİ/ SO_4^{2-} oranı 0.78'de sabit tutulmuştur (Tablo 1). Çalışma süresince besleme çözeltisi içerisinde KOİ gideriminin, metal çökmesinin ve sülfat indirgenmesinin olmadığından emin olmak için 4°C de buzdolabında tutulmuştur. Sentetik atık su reaktöre peristaltik bir pompa kullanılarak verilmiştir. Etanol ile beslenmiş ABR'nin performansı 200 günlük bir sürede, 5 ayrı alt periyotta değerlendirilmiştir. İlk olarak etanol oksitleyebilen sülfat indirgeyen bakterileri zenginleştirmek için reaktör, 3500 mg/L SO_4^{2-} içeren fakat Cr(VI) içermeyen alkali besin çözeltisiyle (pH~7.0) beslenmiştir (Periyot I, gün 0-65). Daha sonra reaktör performansı, farklı Cr(VI) konsantrasyonlarında incelenmiştir (Tablo 1). Son olarak reaktör

performansı, Cr(VI) ve Fe³⁺ varlığında nispeten daha asidik pH değerlerinde (pH 2,5-3,5) incelenmiştir. Bunun sebebi, besin ortamında bulunan Fe(III)' ün Fe(OH)₃ şeklinde çökelti oluşturmalarının önüne geçmek ve aynı zamanda reaktörün işlerlik sınırlarını zorlayarak söz konusu pH lardaki performansını incelemektir.

Sentetik atık su hazırlanırken Na₂SO₄ ve MgSO₄ eşit miktarda sülfat verecek şekilde kullanılmıştır. Cr(VI) ve Fe³⁺ sırasıyla K₂Cr₂O₇ ve FeCl₃ formunda eklenmiştir. Bütün kimyasallar Merck (Almanya) firmasından sağlanmıştır.

Alkalinite, pH, KOİ, sülfat, Cr(VI) ve çözünmüş sülfür ölçümü için haftada 3 defa besin çözeltisi ve her bir ABR bölmesinden numuneler alınmıştır. Ayrıca, reaktör girişi ve her bir bölmeden alınan numunelerde haftada bir defa toplam Cr ve Fe ölçümleri yapılmıştır.

Tablo 1. Çalışma süresince anaerobik perdeli reaktörün işletim koşulları. Giriş sülfat ve KOİ konsantrasyonları çalışma süresince, sırasıyla, 3500 mg/L ve 2730 mg KOİ/L konsantrasyonlarında sabit tutulmuştur.

Parametre	Periyot				
	I	I	III	IV	V
Günler	0-65	66-87	88-110	111-138	139-200
Giriş pH	7.0-7.5	7.0-7.5	6.5-7.0	6.0-6.5	2.5-3.5
Cr(VI), mg/L	-	33-35	71-75	125-140	200-214
Fe(III), mg/L	-	-	-	-	100

2.3. Kullanılan Ölçüm Metotları

Sıvı haldeki numuneler sülfat, çözünmüş sülfür, Cr(VI) ve KOİ analizlerinden önce Hettich Rotofix 32 cihazında santrifüj edilmiştir (3000 g, 10 dak). Toplam sülfür spektrometrik (Shimadzu UV-1601 Spectrophotometer) yöntemle ölçülmüştür (Cord-Ruwisch, 1985). Sülfat miktarının ölçümü için türbidimetrik yöntem kullanılmıştır (APHA,

1999). KOİ ve alkalinite APHA standart yöntemlerine göre ölçülmüştür (APHA, 1999). KOİ ölçümlerinden önce, numuneler derişik H₂SO₄ ile asitlendirilerek pH 2'nin altına indirilmiş ve yaklaşık 5 dak süreyle N₂ geçirilerek ortamdaki H₂S uzaklaştırılmıştır. Alkalinite ölçümü; filtrelenmemiş numunelerin pH değerinin 0.1 N HCl ile pH'nın 4.5'a kadar titre edilmesiyle ölçülmüştür. Çözünmüş Cr(VI) difenil karbazid yöntemi kullanılarak ölçülmüştür (APHA, 1999). Toplam metal derişimi ölçümleri için, ilk olarak numuneler metal çökteltilerini çözmek amacıyla derişik H₂SO₄ ile pH yaklaşık 1,0 oluncaya kadar asitlendirilmiş ve daha sonra biyokütle ve diğer partiküllerden arındırmak için 0.45 µm membran filtreden geçirilmiştir. Toplam metal derişimleri ICP-OM (Perkin Elmer Optima 5300) ile ölçülmüştür. Her bir analiz en az iki defa tekrarlanmış olup ($n \geq 2$), bütün ölçümler için ortalama değerler ve standart sapmalar verilmiştir.

Etanol yükseltgenmesinden sülfat indirgenmesine doğru olan elektron akışı; 1.00 mg sülfat indirgenmesi için 0.67 mg KOİ'ye ihtiyaç olduğu düşüncesinden (Reaksiyon 1'e göre) yola çıkılarak hesaplanmıştır. Aşağıda gösterilen eşitlik elektron akışı hesaplamaları için kullanılmıştır;

$$\% \text{ Elektron akışı} = 100 \frac{0.67(\text{SO}_{4,0} - \text{SO}_{4,e})}{(\text{COD}_0 - \text{COD}_e)} \quad (3)$$

Burada sırasıyla, SO_{4,0} ve SO_{4,e}; giriş (influent) ve çıkış (effluent) sülfat derişimleri (mg/L), ve KOİ₀ ve KOİ_e; giriş (influent) ve çıkış (effluent) KOİ konsantrasyonlarıdır (mg/L).

Reaktörde oluşan çökelekler analiz edilmek üzere proje ortağımız Prof. Komnitsas'a gönderilmiştir. Böylece, çok iyi bir ortaklık sağlanmış ve her iki taraf birbirinden karşılıklı olarak faydalanabilmiştir. X-ray difraksiyon (XRD), X-ray floresans (XRF), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dispersif X-ray spektroskopisi kullanılarak elde edilen çökelekler analiz edilmiş, morfolojisi ve kompozisyonu araştırılmıştır. XRD

analizleri, Cu tüpü kullanılmış Bruker D8 Advance diffractometer kullanılarak ve tarama aralığı 3-70° olarak seçilmiştir. Kalitatif analizler Diffracplus Software (Bruker AXS) ve PDF database kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kalitatif analizler için Rietveld methodu kullanılmıştır. XRF analizleri için Bruker-AXS type S2 Range enerji dispersif spektrometre kullanılmıştır. SEM ve EDS analizleri için numuneler epoksi reçine içerisine yerleştirilerek hazırlanmış, parlatmak amacıyla elmas törpü kullanılmış ve son olarak ince bir altın tabaka ile kaplanmıştır. SEM görüntüleri ise JEOL-6380LV (Tokyo-Japan) cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

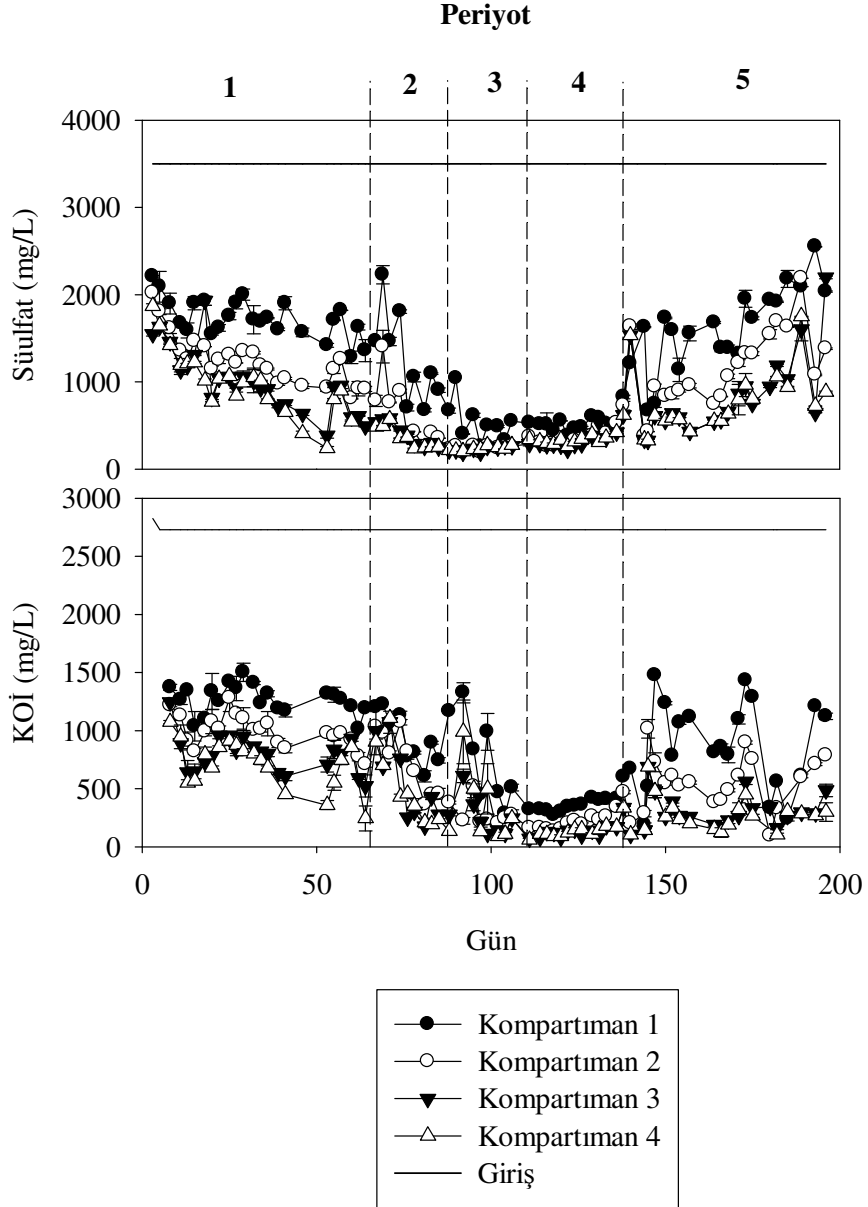
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sülfat indirgenmesi ve KOİ yükseltgenmesi

Giriş ve çıkış sülfat ve KOİ değerlerinin zamanla değişimi Şekil 2'de gösterilmiştir. Birinci periyotta, ABR ağır metal içermeyen hafif alkali atık su ile beslenmiştir. Giriş sülfat konsantrasyonu ve KOİ/Sülfat oranı sırasıyla 3500 mg/L ve 0,78 olarak çalışma boyunca sabit tutulmuştur. Sülfat indirgenme hızı doğrusal olarak artmış ve birinci periyodun sonunda 2,63 g/(L.gün) değerine ulaşmıştır. Benzer olarak, çıkış sülfat konsantrasyonu da doğrusal olarak azalmış ve 50 gün sonra, %75 sülfat indirgenmesine karşılık gelen 750 mg/L değerine ulaşmıştır (Tablo 2). Benzer şekilde KOİ giderimi verimli bir şekilde gerçekleştirilmiş, birinci periyot boyunca ortalama %75 gibi bir verime ulaşılmıştır (Şekil 2).

İkinci periyotta besleme çözeltisine 35 mg/L Cr(VI) eklenmiştir (Tablo 1). Göreceli olarak yüksek miktarda Cr(VI) eklenmesi sistemin performansını çok fazla etkilememiştir, sülfat ve KOİ giderimi sırasıyla %90 ve %81 değerlerine ulaşmıştır. Sülfat ve KOİ konsantrasyonları atık suyun birinci kompartmandan üçüncü kompartmana doğru hareket etmesiyle azalmıştır. Dördüncü kompartmanda KOİ ve sülfat giderimleri göreceli olarak biraz düşüktür. Tüm kompartmanlar göz önüne alındığında ABR'de sülfat indirgeme hızı 3,15 g/(L.gün)'dir. Dördüncü bölmede sistem üzerinde meydana gelen

önemsiz etkiyi hesaba katmazsak, ilk üç bölmedeki sülfat ve KOİ giderim hızları sırasıyla 4,15 g/(L.gün) ve 2,9 g/(L.gün) olarak hesaplanmıştır.

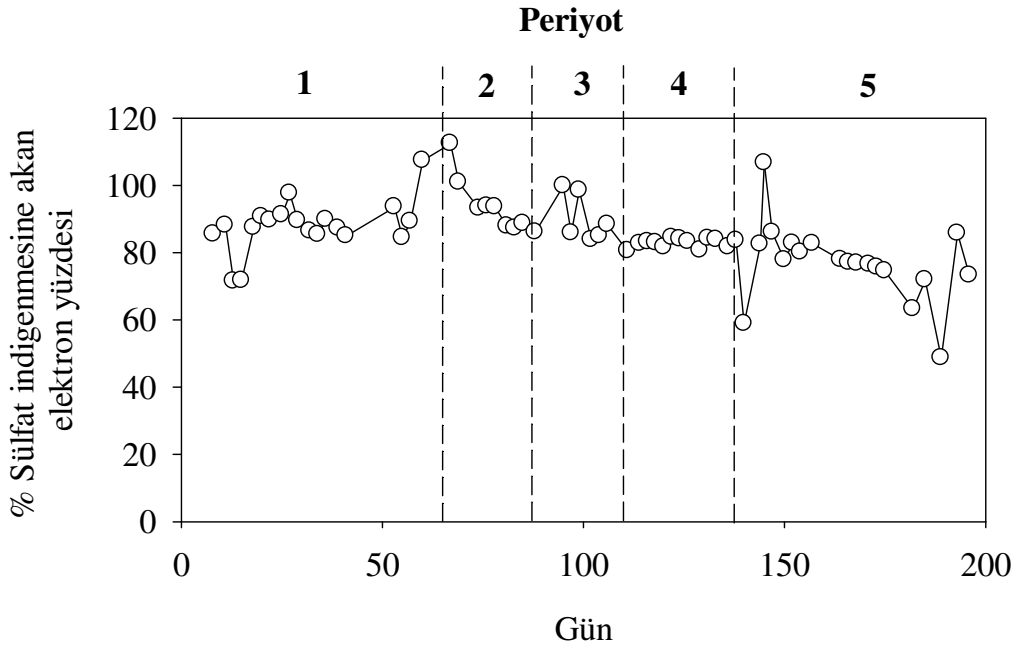


Şekil 2. Sülfat ve KOİ konsantrasyonlarının işletme süresi boyunca değişimi

Üçüncü ve dördüncü periyotlarda besleme atık suyundaki Cr(VI) konsantrasyonları sırası ile 75 ve 140 mg/L değerlerine yükseltilmiştir. Cr(VI) konsantrasyonunda ki artışa

rağmen, sülfat ve KOİ giderimi sırasıyla %93 ve %90 değerlerine ulaştığından, sistem performansında gözle görülür negatif bir etki belirlenmemiştir (Şekil 3 ve Tablo 2). Birinci kompartımanda yüksek sülfat ve KOİ giderimi gözlenmemesine rağmen, üçüncü kompartımanda yüksek sülfat ve KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir. Sadece ilk iki kompartıman göz önüne alındığında (HRT = 0.5 gün), sülfat ve KOİ giderim hızları sırasıyla 6,5 ve 5,0 g/(L.gün) olarak hesaplanabilir.

Son periyotta, Cr(VI) konsantrasyonu 200 mg/L ye yükseltilmiş ve ileri derecede toksik asidik atıksuyu simüle etmek için pH 3,0 civarına derişik HCl ile ayarlanmıştır. Ayrıca, asidik maden suyunu (AMD) simüle etmek için, atıksu çözeltisine 100 mg/L Fe^{3+} eklenmiştir (Tablo 1). Cr(VI) ve Fe(III) eklenmesinin sonucu olarak sülfat ve KOİ giderimleri sırasıyla %80 ve %90 civarına düşmüştür. 3 ve 4. Periyotlarda sadece ilk iki kompartımanda etkili bir şekilde sülfat ve KOİ giderimi sağlanmasına rağmen, son periyotta giderim için üç kompartıman kullanılmıştır. İlk iki kompartımandaki sülfat ve KOİ giderimi hızları sırasıyla 3,5 g/(L.gün) ve 3,24 g/(L.gün)'e düşmüştür.



Şekil 3. Etanol oksidasyonundan oluşan elektronların sülfat indirgenmesine akan yüzdesi

Gerçek AMD örneklerinde ABR kullanılarak elde edilen en yüksek sülfat giderimi 4,6 g/(L.gün) olarak gözlenmiştir (Sahinkaya ve ark., 2011). Sentetik AMD'nin etanol ile beslenen akışkan yataklı reaktör ile arıtılması sonucunda gözlenen en yüksek sülfat giderim hızı 4,0 g/(L.gün) olarak belirlenmiştir (Kaksonen ve ark., 2003a ve 2004). Başka bir çalışmada Sahinkaya ve Yucesoy (2010), Cu ve Zn içeren sentetik AMD'nin ABR ile arıtılması sonucunda maksimum sülfat giderim hızını 3,0 g/(L.gün) olarak belirlemiştir. Bu nedenle söz konusu çalışmamızda elde edilen sülfat giderim hızları, sentetik veya gerçek AMD ile yapılan biyoreaktör çalışmalarına kıyasla en az 1,5 kat daha yüksektir.

Tablo 2. Anaerobik perdeli reaktörde kararlı (steady-state) koşullarda KOİ oksidasyon ve sülfat indirgeme performansları

Peryot	Kompartıman 1		Kompartıman 2		Kompartıman 3		Kompartıman 4	
	Sülfat	KOİ	Sülfat	KOİ	Sülfat	KOİ	Sülfat	KOİ
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
I	52±5	54±5	67±5	64±5	74±9	72±5	74±9	75±7
II	64±12	66±7	82±7	73±9	89±3	80±12	90±3	81±12
III	87±4	76±14	93±1	90±4	93±1	91±7	93±1	88±12
IV	85±6	87±4	90±4	92±3	91±3	96±3	91±1	95±2
V	53±14	68±14	68±13	80±8	76±13	89±5	79±10	89±5

3.2. Sülfat indirgenmesi için elektron akışı

Sözkonusu çalışmada kullanılan reaktörün önceki çalışmalarda 2 yıldan fazla sülfidojenik koşullarda işletilmesi nedeniyle, sülfat indirgeyen bakteriler yüksek konsantrasyonlarda bulunmuş ve çalışma boyunca ABR'de metan gazı oluşumu gözlenmemiştir (Bayrakdar ve ark., 2009; Sahinkaya ve Yucesoy, 2010; Bekmezci ve ark., baskıda). Bu nedenle, KOİ oksitlenmesi sırasında açığa çıkan elektronların büyük çoğunluğu sülfat indirgenmesi için kullanılmıştır. Etanol oksitlenmesi nedeniyle oluşan

elektronların sülfata transferi ortalama $85,4 \pm 13\%$ olarak gerçekleşmiştir (Şekil 3). Kalan elektronlar büyük olasılıkla biyokütle oluşumu amacıyla kullanılmıştır. Önceki çalışmalarda (Sahinkaya, 2009; Kaksonen ve ark., 2004), reaktör sistemi konfigürasyonuna ve dizaynına bağlı olarak, mg sülfat başına 0,05-0,15 mg aralığında askıda uçucu katı madde (VSS) üretilmiştir. Benzer şekilde, Bayrakdar ve ark. (2009) ve Sahinkaya ve Yucesoy (2010), sülfidojenik ABR'de sülfat indirgenmesine aktarılan elektron miktarının %85 civarında olduğunu rapor etmişlerdir. Sahinkaya (2009) bu değeri, sülfidojenik ortamda sürekli karıştırılan tank reaktörü (CSTR) ile asidik Zn içerikli atıksu arıtımı için % 83 olarak belirtmiştir. Kaksonen ve arkadaşları (2004) mezofilik ortamda etanol ile beslenen akışkan yataklı reaktörde (FBR) yaptıkları çalışmada sülfat indirgenmesine aktarılan elektron oranı 76 ± 10 olarak hesaplamışlardır.

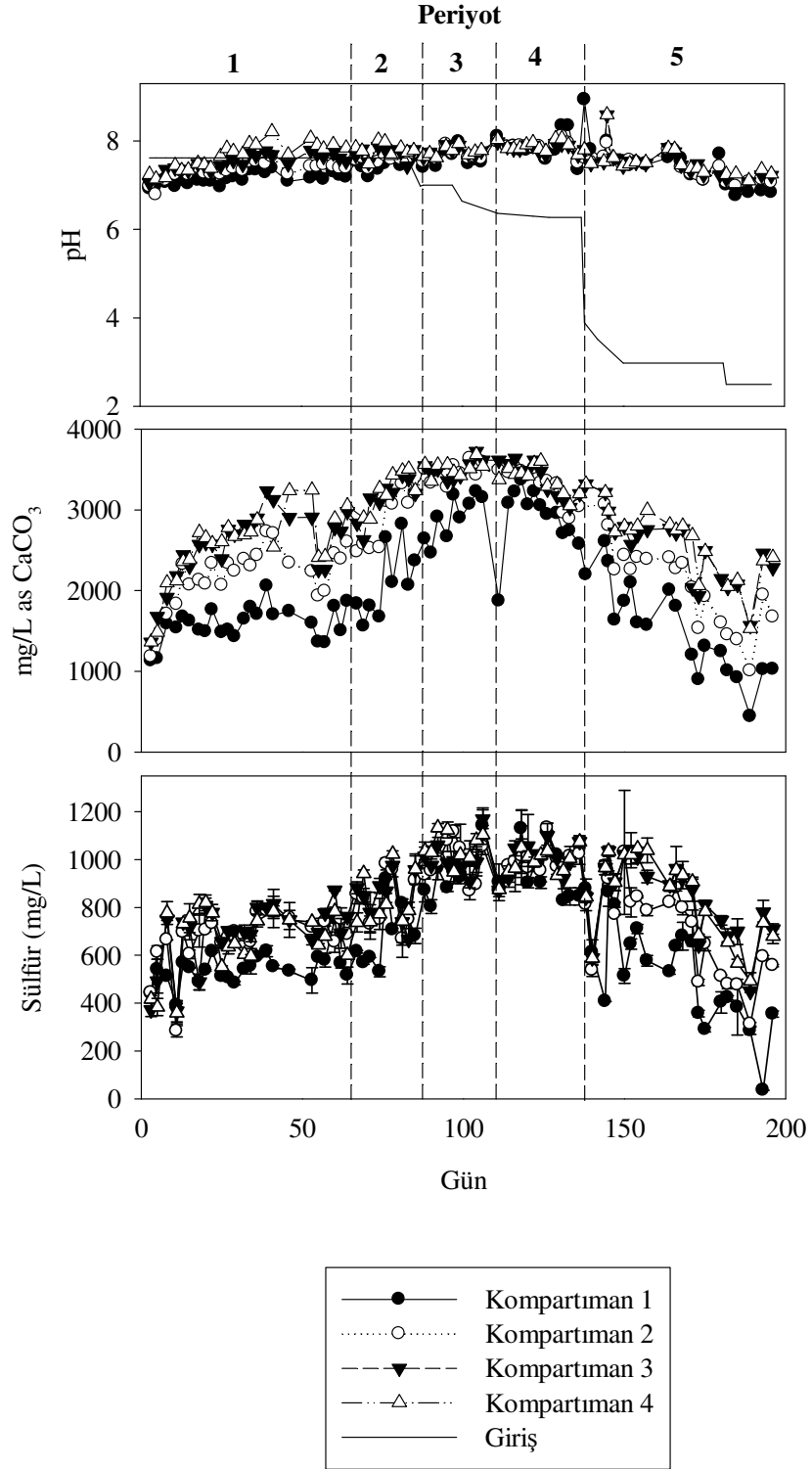
3.3. Alkalinite üretimi ve metal giderimi

Reaksiyon 1'de belirtildiği üzere organik madde yükseltgenmesi ve sülfat indirgenmesi sırasında alkalinite üretilir. Sülfat indirgenme performansı zamanla yükseldikçe alkalinite üretimi de artmakta ve üçüncü periyotta en yüksek değere ulaşmaktadır (Şekil 2). Alkalinite, birinci kompartımandan üçüncü kompartımana doğru yükselen sülfat indirgenme performansından dolayı artmıştır. Çıkış alkalinitesi yaklaşık 1000 mg/L'den maksimum değer olan 3600 mg/L CaCO_3 'a kadar yükselmiştir (Şekil 4). Her ne kadar son periyotta besin pH değeri 2,5'e kadar düşürülse de, alkalinite üretiminden dolayı çıkış pH'sı devamlı olarak nötral değerlerde kalmıştır (pH 7,0-8,0). Son periyotta, besleme çözeltisindeki Cr(VI) miktarının 200 mg/L ye çıkarılması, 100 mg/L Fe^{3+} eklenmesi ve son olarak pH'nın 2,5'e düşürülmesinden dolayı sülfat indirgenme performansı azalmıştır (Tablo 1 ve 2). Bu azalma beklendiği üzere çıkış alkalinitesini ve sülfür miktarını da azaltmıştır.

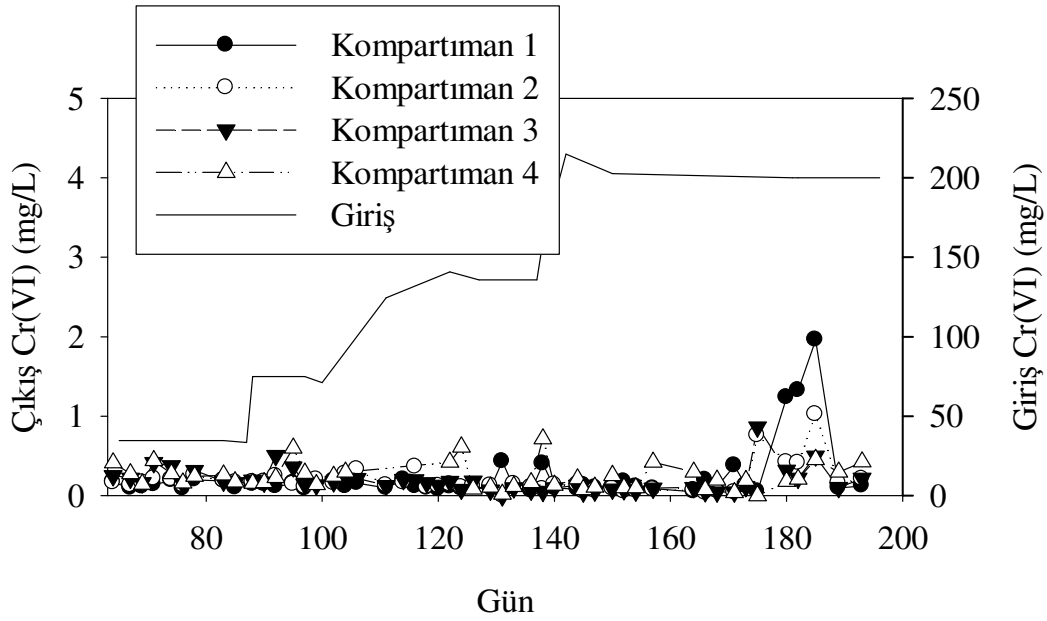
Sülfür konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4'de gösterilmiştir. Alkaliniteyle benzer şekilde, sülfat indirgenme veriminin yükselmesiyle sülfür konsantrasyonu da yükselmektedir. Maksimum sülfür konsantrasyonu olan 1100 mg/L'ye üçüncü periyotta ulaşılırken, dördüncü periyotta nispeten azalan sülfat indirgenme performansına paralel

olarak sülfür üretiminde azalma meydana gelmiştir. Bu durum birinci kompartıman için de geçerlidir.

Üretilen sülfür, Reaksiyon 2'de gösterildiği üzere Cr(VI)'yı indirgeyerek Cr(III)'e dönüştürmekte ve Cr(III) nötral pH koşullarında genellikle Cr(OH)₃ şeklinde çökerek ortamdan uzaklaşmaktadır (Chang ve Kim, 2007). ABR içerisinde her bir kompartımana ait çözünmüş Cr(VI) derişimleri Şekil 5'de gösterilmiştir. Son periyottaki üç ölçüm dışında, ilk kompartımanda bile Cr(VI) konsantrasyonu 1,0 mg/L' nin altında kalırken, çıkışta bu değer 0,7 mg/L civarına düşmüştür. Görüldüğü üzere sülfat indirgeyen koşullarda gerçekleştirilen Cr(VI) indirgenmesi işlemi oldukça etkili ve gerçek ölçek uygulamalar için uygulanabilir. Etkili bir krom giderimi elde etmek için oluşan Cr(III) katı formda olmalı ve çökelerek sudan ayrılabilmelidir (Chung ve ark., 2006 ve 2010). Hidrojen temelli membran biyofilm reaktörde Chung vd. (2006) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada Cr(VI), Cr(III)'e indirgenmiş fakat çıkış suyundaki toplam krom miktarı değişmemiştir. Bu durum Cr(III)'ün ya çözünmüş formda veya 0,2 µm'den küçük kolloidler halinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Anaerobik Perdeli Reaktörde pH, çıkış alkalinite ve çözünmüş sülfür konsantrasyonlarının işletme süresi boyunca değişimi

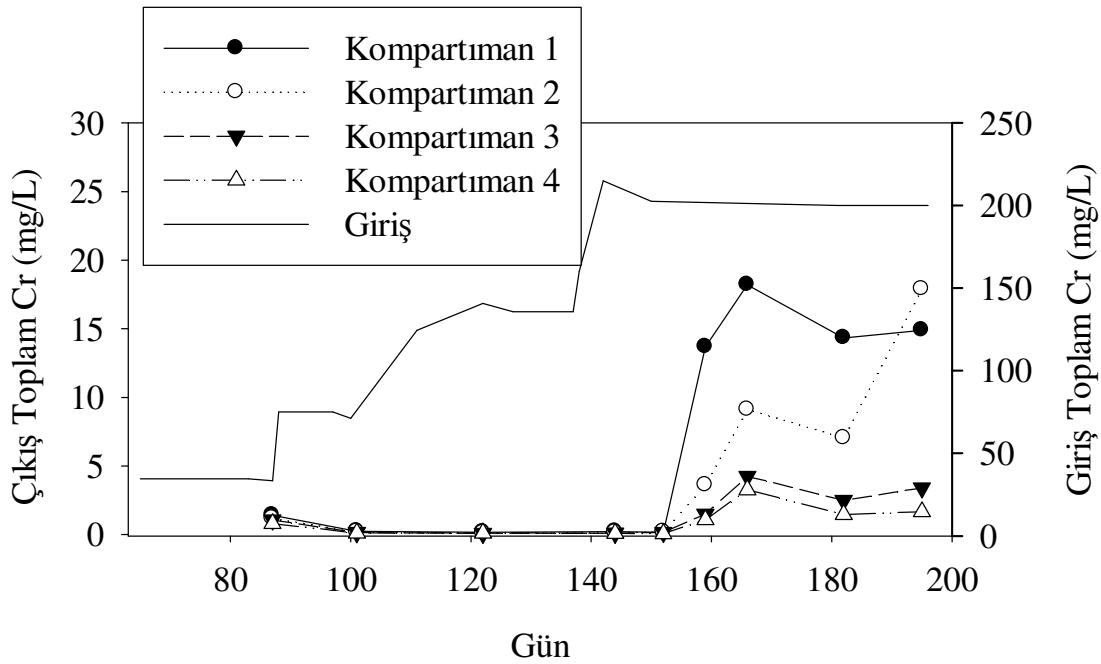


Şekil 5. Anaerobik Perdeli Reaktörde Cr(VI) konsantrasyonlarının işletme süresi boyunca değişimi

İndirgenen Cr(III)'ün çöküp çökmediğini belirlemek amacıyla Cr(VI) ölçümlerine ilave olarak her bir kompartıman çıkışında toplam krom konsantrasyonları da ölçülmüştür (Şekil 6). Son periyoda kadar ölçülen toplam krom konsantrasyonun, Cr(VI) konsantrasyonuna yakın olduğu belirlenmiştir. Bu durum indirgenen bütün Cr(III)'ün çökerek sudan ayrıldığını ve reaktörde kaldığını göstermektedir. Bunun muhtemel sebepleri, çıkıştaki hafif alkali pH ($pH > 7,5$) ile her bir kompartımanda çözünmemiş Cr(III)'ü ve kolloidler filtreleyen çamur yatağının varlığıdır. Son periyotta, birinci kompartımandaki ve çıkıştaki toplam krom miktarı neredeyse 15 mg/L'ye kadar yükselmiştir. Her ne kadar çıkıştaki Cr(VI) konsantrasyonu 0,1 mg/L'ye kadar azalsa da, son kompartımandaki Cr(III) konsantrasyonu 1,5-3,0 mg/L'ye çıkmıştır. Bu artışın muhtemel iki sebebi olabilir. Birincisi, son kompartımanda pH'da meydana gelen kısmi azalmanın Cr(III)'ün çözünürlüğü üzerindeki etkisidir. Üçüncü periyotta kompartımanlardaki ortalama pH değerleri 8,0 civarındayken son periyotta pH değerleri, 7,3 - 7,5 değerlerine kadar düşmüştür. Chung ve ark. (2006), minimum Cr(III) çözünürlüğünün pH 8,0'de gerçekleştiğini ve hidrojen bazlı membran biyofilm reaktör çıkışında düşük Cr(III)

konsantrasyonları elde etmek için pH'nın 7,5-9,0 arasında olması gerektiğini belirtmiştir. Son periyotta çıkışta kısmen yüksek krom konsantrasyonları gözlenmesinin diğer bir muhtemel sebebi ise; giriş suyuna eklenen Fe^{3+} nedeniyle reaktör performansının ve dolayısı ile sülfür konsantrasyonunun düşmesidir.

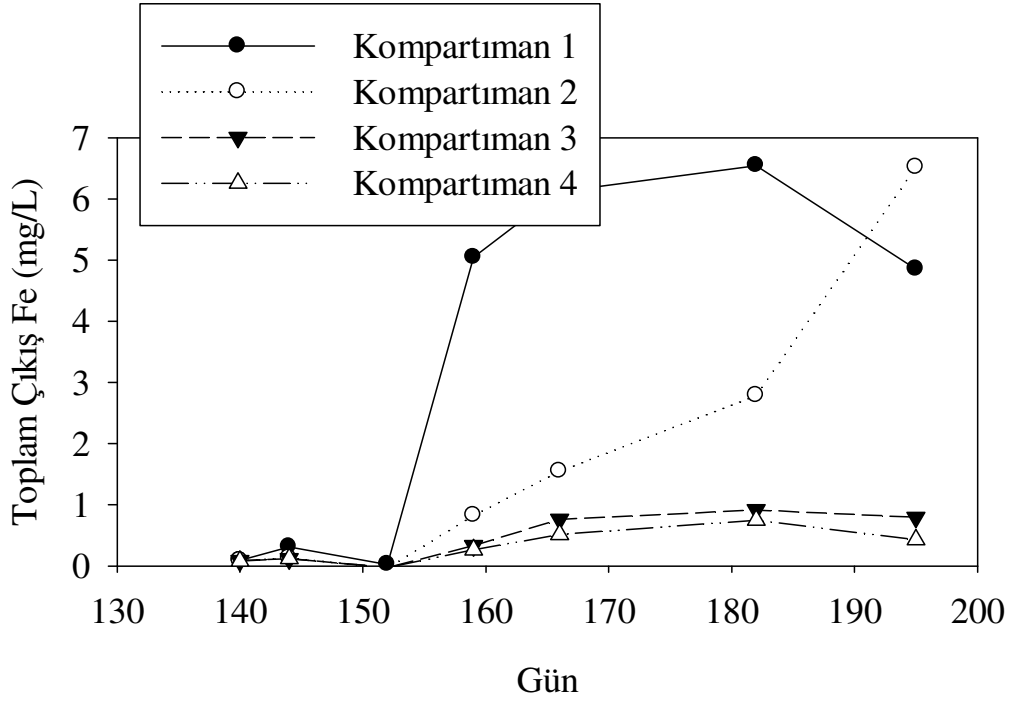
ABR'nin en önemli özelliklerinden biri, kontaminantların bir kompartımandan diğerine geçişi sırasında konsantrasyonun azalmasına olanak sağlayacak şekilde bölümlere ayrılmış dizaynıdır. Bu durum birinci kompartımanda 15 mg/L olan toplam krom miktarının son kompartımanda 1,5 mg/L' ye kadar düşmesine sebep olmuştur.



Şekil 6. Anaerobik Perdeli Reaktörde toplam krom konsantrasyonlarının işletme süresi boyunca değişimi

Daha önce de belirtildiği üzere son periyotta giriş atıksuyuna Fe^{3+} eklenmiştir. Her bir kompartımana ait toplam demir konsantrasyonları Şekil 7'de gösterilmiştir. Krom giderimine benzer olarak, demir konsantrasyonu da bir kompartımandan diğerine geçerken azalmıştır. Her ne kadar besleme çözeltisindeki $Fe(III)$ konsantrasyonu 100 mg/L ve ilk kompartımanda 6 mg/L olsa da, reaktör çıkışında 0,5 mg/L'den daha düşük

konsantrasyonda demir konsantrasyonu ölçülmüştür. Reaktör içerisinde bütün Fe(III)'ü, FeS olarak çöktürebilecek kadar yüksek konsantrasyonlarda sülfür bulunmasından dolayı, kalan demir muhtemelen çamur bariyerlerde tutunamayan kolloidal formda FeS çökelekleridir.

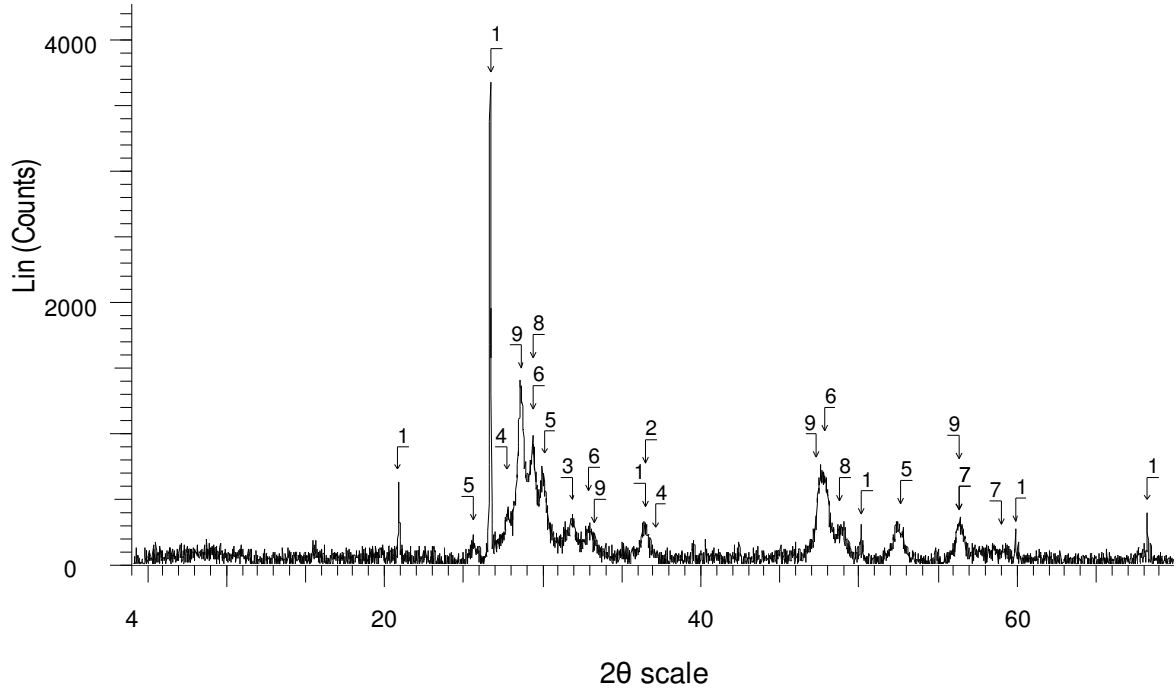


Şekil 7. Anaerobik Perdeli Reaktörde toplam Fe konsantrasyonlarının işletme süresince değişimi

3.4. Minerolojik çalışmalar

Reaktör işletimi sonucunda ilk kompartımandan alınan çamurun XRD grafiği Şekil 8'de gösterilmiştir. Reaktör daha önce Cu ve Zn içeren sentetik asidik maden sızıntı suyu ile beslendiği için reaktör içerisindeki çamur ayrıca bu tür metalleri de içermektedir. Böylece yapılan analizde sülfat indirgeyen reaktörde çöken Zn ve Cu formları hakkında da bilgi sahibi olunmuştur. XRD analizi göstermiştir ki; bakır özellikle kovellin (covellite veya covelline) (CuS), kalkopirit (CuFeS_2) olarak çökelmiş, az bir kısmı ise krom bakır sülfür (Cr_2CuS_4) şeklinde çökelmiştir. Çinkonun ise sfalerit şeklinde (ZnS) çöktüğü tespit

edilmiştir. Bu çalışmada giderimi hedef alınan krom ise; guyanait ($\text{CrO}(\text{OH})$) ve krom bakır sülfür (Cr_2CuS_4) şeklinde çökelmiştir. Sonuçlar, biyolojik yollarla üretilen sülfürün kullanılmasıyla, $\text{Cr}(\text{VI})$ 'nın $\text{Cr}(\text{III})$ 'e indirgenerek çöktürülmesinin uygulanabilir etkili bir giderim mekanizması olduğunu göstermiştir.



Şekil 8. Çökeleğe ait XRD grafiği (1: quartz SiO_2 , 2: cuprite Cu_2O , 3: zincite ZnO , 4: guyanaite $\text{CrO}(\text{OH})$, 5: chromium copper sulfide Cr_2CuS_4 , 6: covellite CuS , 7: pyrite FeS_2 , 8: chalcopyrite CuFeS_2 , 9: sphalerite ZnS) (5% w/w quartz numunede standart olarak kullanılmıştır)

Rietvelt metodu kullanarak yapılan XRF sonuçlarına göre çökelek numunesine ait kantitatif analiz sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. Tablo 3'de görüldüğü üzere, numunenin %50'sinden fazlası amorf formdadır. Amorf formun oluşma nedeni; indirgenen $\text{Cr}(\text{VI})$ 'nın diğer metallerle beraber çökmesi veya kromun başka çökelekler içerisine hapsedilmesidir (entrapment).

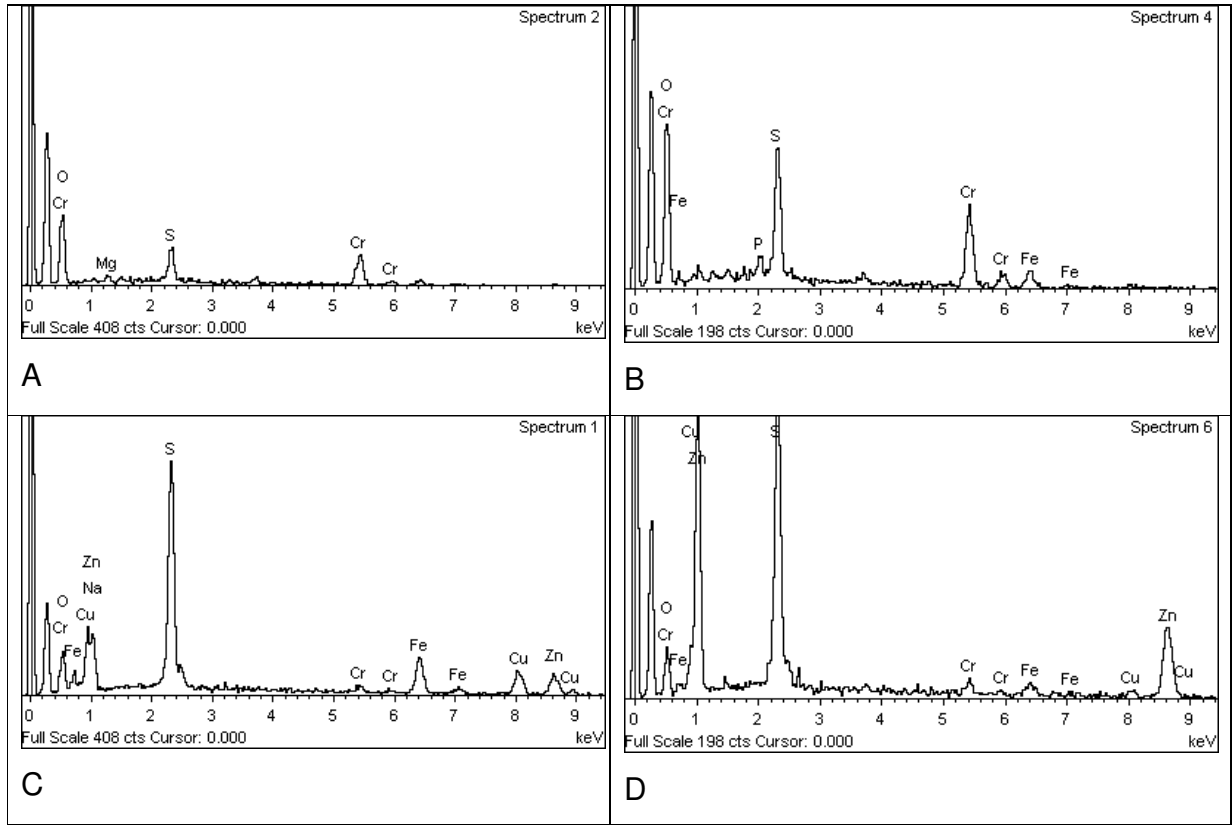
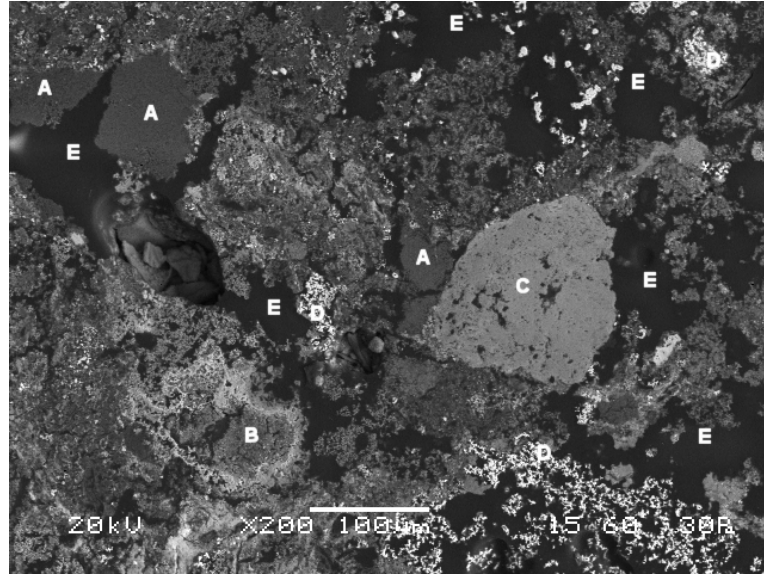
Şekil 9'da çökeleğe ait SEM ve EDS analizleri gösterilmiştir. Sonuçlar kromun $\text{CrO}(\text{OH})$ ve (Cr_xS_y) şeklinde çökelmiş olduğunu, bir kısmının ise amorf veya kristalin haldeki diğer

ökeleklere adsorbe edildiğini göstermiştir. Atıksu içerisinde bulunan Fe, Cu ve Zn gibi metaller ise; CuFeS₂, FeS₂ ve ZnS formlarında çökelmiştir. Ayrıca, SEM sonuçlarında da amorf yapı gözlenmiş olup; XRD ve XRF sonuçları doğrulanmıştır.

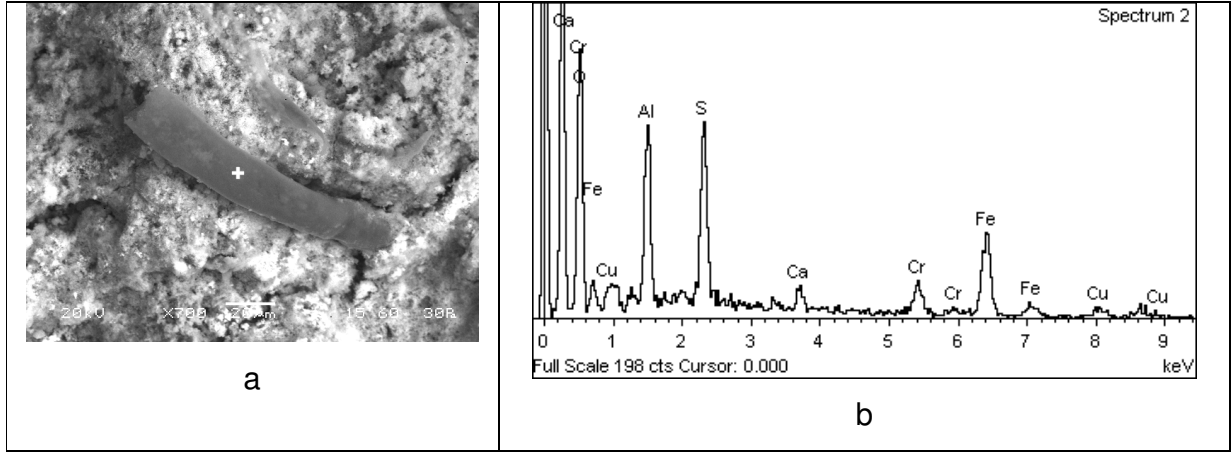
Tablo 3. ökeleğe ait kuantitatif XRF sonuçları

	%
Amorphous	53,6
Cuprite, Cu ₂ O	0,057
Zincite, ZnO	1,21
Guyanaite, CrO(OH)	5,7
Chromium copper sulfide, Cr ₂ CuS ₄	13,87
Covellite, CuS	11,49
Pyrite, FeS ₂	1,24
Chalcopyrite, CuFeS ₂	5,93
Sphalerite, ZnS	6,88
Toplam	99,98

Son olarak şekil 10'da çökmüş amorf demir sülfüre ait SEM BSE görüntüleri verilmektedir. şekilde görüldüğu üzere, Cr ve Cu amorf haldeki FeS₂'ye adsorplanmıştır. Bu durum metal içeren atıksu arıtımında gözlenebilecek diğer bir alternatif metot olarak karşımıza çıkmaktadır. Atıksudan sülfidojenik koşullar altında Cr(VI) giderim mekanizmasının tam olarak ortaya konması için daha fazla mineralojik çalışmaların yapılması zorunlu olup, söz konusu çalışmalar ileri ki çalışmalarda yapılacaktır.



Şekil 9. Kesit yüzeyinden SEM-Backscatter electron (BSE) görüntüleri ve her bir çökeleşe ait EDS analizleri (A) CrOOH ve bazı krom sülfürler, (B) CrOOH ve bazı krom ve demir sülfürler, (C) CuFeS_2 , FeS_2 ve ZnS , (D) ağırlık olarak ZnS , (E) Amorf faz



Şekil 10. Amorf haldeki demir sülfüre ait (a) SEM–backscatter electron (BSE) görüntüsü
(b) amorf yapının EDS analizi

4. Sonuçlar

Mevcut çalışma, hidrolik alıkonma süresi (HRT) 1 gün olan ve etanol ile beslenen sülfidojenik ABR’de yüksek miktarlarda Cr(VI), Fe(III), sülfat ve asiditenin aynı anda ve tek bir reaktörde giderildiğini göstermiştir. Sülfat indirgeyen bakterilerin aktivitesiyle, 200 mg/L Cr(VI), 100 mg/L Fe(III) ve 3500 mg/L sülfat aynı anda ve etkili bir biçimde giderilmiştir. ABR’nin temel avantajı bölümlere ayrılmış şekildeki özel dizaynıdır. Reaktör girişine eklenen Cr(VI)’nın neredeyse tümü indirgenmiş ve oluşan Cr(III)’ün yaklaşık olarak %99’u reaktör içerisinde çökerek ortamdaki ayrılmıştır. Benzer şekilde toplam demir giderimi %99’u aşmıştır.

Sülfat indirgenme ve KOİ yükseltgenme verimleri sırasıyla %80 ve %90 değerlerine ulaşmışlardır. Etanol oksidasyonu sonucu oluşan elektronların sülfat indirgenmesine akış oranı %85’in üzerinde gerçekleşmiştir. Sülfidojenik etanol oksidasyonu sonucu oluşan alkalinite pH’ı yükseltmiş ve asidik maden suları gibi yüksek konsantrasyonlarda metal içeren asidik atıksuların etkili bir şekilde sülfidojenik ABR ile artırılacağı gösterilmiştir.

Yunanistan'daki proje ortağımız Prof. Komnitsas tarafından anaerobik perdeli reaktörlerde oluşan çökelekler üzerinde XRD, XRF, EDS ve SEM analizleri yapılarak çöken kromun formu ve giderim mekanizması araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, kromun krom oksit hidroksit $\text{CrO}(\text{OH})$ ve krom sülfür (Cr_xS_y) şeklinde çökerek giderildiği, bazı krom formlarının ise amorf FeS_2 ve diğer çökelekler tarafından adsorplandığı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak biyolojik yollarla $\text{Cr}(\text{VI})$ 'nın indirgenerek gideriminin, kimyasal yöntemlere ve diğer geleneksel yaklaşımlara kıyasla daha uygulanabilir ve ekonomik olduğu sonucuna varılmıştır.

Referanslar

- Alowitz, M.J.; Scherer, M.M. Kinetics of nitrate, nitrite, and $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 299-306.
- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Bayrakdar, A.; Sahinkaya, E.; Gungor, M.; Uyanik, S.; Atasoy A.D. Performance of sulfidogenic anaerobic baffled reactor (ABR) treating zinc-containing wastewater. *Bioresource Technol.* **2009**, *100*, 4354-4360.
- Bekmezci, O.K.; Ucar, D.; Kaksonen, A.H.; Sahinkaya, E. Sulfidogenic biotreatment of synthetic acid mine drainage and sulfide oxidation in anaerobic baffled reactor. *J. Hazard. Mater.* (baskıda).
- Buerge, I.J.; Hug, S.J. Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron(II). *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1426-1432.
- Chang I.S.; Kim B. Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [$\text{Cr}(\text{VI})$] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition. *Chemosphere* **2007**, 218-226.
- Chung, J.; Nerenberg, R.; Rittmann B.E. Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Water Res.* **2006**, *40*, 1634-1642.
- Chung, J.; Rittmann, B.E.; Her, N.; Lee, S.H.; Yoon, Y. Integration of H_2 -based membrane biofilm reactor with RO and NF membranes for removal of chromate and selenate. *Water Air Soil Poll.* **2010**, *207*, 29-37.
- Cord-Ruwisch, R. A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate reducing bacteria. *J. Microbiol. Meth.* **1985**, *4*, 33-36.
- Dogan; N.M.; Kantar, C.; Gulcan S.; Dodge C.J.; Yilmaz B.C.; Mazmanci M.A. Chromium (VI) Bioremoval by *Pseudomonas* Bacteria: Role of microbial exudates

- for natural attenuation and biotreatment of Cr(VI) contamination. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 2278-2285.
- Fude, L.; Harris, B.; Urrutia, M.M.; Beveridge T.J. Reduction of Cr(VI) by a consortium of sulfate-reducing bacteria (SRB III). *Appl. Environ. Microbiol.* **1994**, *60*, 1525-1531.
- Humphries, A.C.; Nott, K.P.; Hall, L.D.; Macaskie, L.E. Reduction of Cr(VI) immobilized cells of *Desulfovibrio vulgaris* NCIMB 8303 and *Microbacterium* sp. NCIMB 13776. *Biotechnol. Bioeng.* **2005**, *90*, 589-596.
- Kaksonen, A.H.; Franzmann, P.D.; Puhakka, J.A. Effects of hydraulic retention time and sulfide toxicity on ethanol and acetate oxidation in sulfate-reducing metal-precipitating fluidized-bed reactor. *Bioresource Technol.* **2004**, *86*, 332-343.
- Kaksonen, A.H.; Franzmann, P.D.; Puhakka, J.A. Performance and ethanol oxidation kinetics of a sulfate-reducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater. *Biodegradation* **2003**, *14*, 207-217.
- Kaksonen, A.H.; Riekkola-Vanhanen, M.L., Puhakka, J.A. Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. *Water Res.* **2003**, *37*, 255-266.
- Kim, C.; Zhou, Q.; Deng, B.; Thornton, E.C.; Xu, H. Chromium(VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometric and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2219-2225.
- Lee, S.E.; Lee, J.U.; Chon, H.T.; Lee, J.S. Microbiological reduction of hexavalent chromium by indigenous chromium-resistant bacteria in sand column experiments. *Environ. Geochem. Health.* **2008**, *30*, 141-145.
- Melitas, N.; Chuffe-Moscoso, O.; Farrell, J. Kinetics of chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3948-3953.
- Qin, G.; McGuire, M.J.; Blute, N.K.; Seidel, C.; Fong, L. Hexavalent chromium removal by reduction with ferrous sulfate, coagulation, and filtration: a pilot-scale study. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 6321-6327.
- Sahinkaya, E. Biotreatment of zinc-containing wastewater in a sulfidogenic CSTR: Performance and artificial neural network (ANN) modelling studies. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 105-113.
- Sahinkaya, E.; Gunes, F.M.; Ucar, D.; Kaksonen, A.H. Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water. *Bioresource Technol.* **2011**, *102*, 683-689.
- Sahinkaya, E.; Gungor, M.; Bayrakdar A.; Yucesoy, Z.; Uyanik, S. Separate recovery of copper and zinc from acid mine drainage using biogenic sulfide. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171*, 901-906.
- Sahinkaya, E.; Yucesoy, Z. Biotreatment of acidic zinc- and copper-containing wastewater using ethanol-fed sulfidogenic anaerobic baffled reactor. *Bioprocess and Biosystem Eng.* **2010**, *33*, 989-997.

BÖLÜM 2

Elementel Kükürt ile Doldurulmuş Sabit Yataklı Kolon Reaktörde Cr(VI) İndirgenmesi

Özet

Kromatın (Cr(VI)) endüstriyel amaçlı yoğun kullanımı toprak ve yeraltı sularının kromat ile kirlenmesine yol açmıştır. Akut toksisiteye ve kanserojenik etkiye sahip olan Cr(VI)'nın çok daha düşük çözünürlüğe sahip Cr(III)'e indirgenmesi yaygın olarak kullanılan krom giderim metotlarından biridir. Literatürde ilk defa elementel kükürt bu çalışmada elektron alıcı olarak kullanılmış ve üretilen sülfür, Cr(VI)'nın indirgenmesi amacıyla kullanılmıştır. Elementel kükürt ile doldurulmuş kolon reaktör, farklı giriş Cr(VI) konsantrasyonlarında (5,0-50,0 mg/L), farklı hidrolik bekleme zamanlarında (HRT) (0,36-1,0 gün) 28-30°C'de 250 gün boyunca işletilmiştir. Etanol veya asetat (1000 mg/L KOİ) karbon ve elektron kaynağı olarak kullanılmıştır. İşletme koşulları ve karbon kaynağına bağlı olarak KOİ giderim verimi %30 ve %85 arasında değişmiştir. Organik madde oksitlenmesi ile sülfür üretimin bağlantılı olduğu gözlenmiş olup, maksimum sülfür konsantrasyonu 750 mg/L olarak gözlenmiştir. Üretilen sülfürün Cr(VI)'yı kimyasal olarak Cr(III)'e indirgediği ve Cr(III)'ün de reaktör içerisinde çöktüğü tespit edilmiştir. Cr(VI) indirgeme ve toplam Cr giderimi sırasıyla, %97 ve %85'in üzerinde kalmış olup, indirgenen kromun reaktör içerisinde çöktüğü gösterilmiştir. Bu çalışma ile elementel kükürtün elektron alıcı olarak sülfür üretiminde kullanılabileceği ve üretilen sülfürün de Cr(VI) indirgeme amacıyla kullanılabileceği gösterilmiştir.

1. Giriş

Kromun; alaşım, paslanmaz çelik üretimi ile metal kaplama, deri işlenmesi ve ahşap işlemeciliği gibi çok sayıda endüstriyel prosesin sonucu olarak toprak ile yer altı ve yüzey sularına karışması dünya çapında karşılaşılan önemli problemlerden biridir

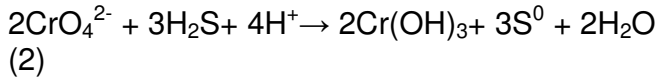
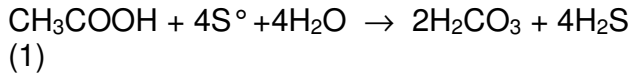
(Wielinga ve ark., 2001; Dogan ve ark., 2011). Elektrokaplama işleminde kullanılan yüksek krom (225 mg/L civarında) (Chang ve Kim, 2007) ve sülfat içeren asidik suların alıcı ortamı kirleterek, canlı ve cansız çevreye büyük zarar verdiği bilinmektedir (Chang ve Kim, 2007). Kromun yükseltgenme basamağı -2 ile $+6$ arasında değişiklik gösterse de, genel olarak Cr(VI) ve Cr(III) en baskın türleridir (Dogan ve ark., 2011). Kanserojenik, teratojenik ve toksik etkilere neden olduğu düşünülen altı değerlikli krom, doğada hareketli olma eğilimi göstermektedir (Alowitz ve ark., 2002; Melitas ve ark., 2001). Buna karşın Cr(III) hidroksit ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), özellikle nötral pH'larda daha sınırlı bir çözünürlüğe, bunun sonucu olarak ta doğada daha az hareketliliğe sahiptir. Cr(III)'ün eser miktarlardaki konsantrasyonu insanoğlunun beslenmesi için hayati anlam taşıırken, bitkiler tarafından yüksek konsantrasyonlarda alımı toksik etki gösterir. Bu nedenle, krom içeren atıksuların arıtılmasında en çok kullanılan yaklaşım, takip eden immobilizasyon yöntemleriyle beraber, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesidir (Buerge ve Hug, 1997; Qin ve ark., 2005; Lee ve ark., 2008).

Cr(VI) kimyasal ve biyolojik yollarla indirgenebilmektedir. Çevresel sistemlerde, sıfır değerlikli demir (Fe^0), iki değerlikli demir (Fe^{2+}) (Wielinga ve ark., 2001; Buerge ve Hug, 1997; Qin ve ark., 2005; Lee ve ark., 2008) ve çözülmüş sülfür (Kim ve ark., 2001), kromatın indirgenmesinde kullanılabilir. Her ne kadar kimyasal indirgenme sıklıkla kullanılan etkili bir yöntem olsa da, bu yöntemin en önemli dezavantajı; kimyasalların pahalılığı ve işlem sonrasında büyük miktarda çamur oluşmasıdır. Cr(VI)'nın sülfidojenik koşullarda indirgendiği gösterilse de, literatürde bu konuda yapılmış sadece bir kaç çalışma vardır (Fude ve ark., 1994; Smith ve Gadd, 2000; Chang ve Kim, 2007). Sülfat indirgeme sonucu üretilen ve güçlü bir indirgeyici olan hidrojen sülfür (H_2S), deniz ortamındaki Cr(VI)'nın indirgenmesine neden olmaktadır (Kim ve ark., 2001).

Cr(VI)'nın mikrobiyal yollarla indirgenmesi, kromun giderilmesi için kullanılan potansiyel yöntemlerden biridir (Chang ve Kim, 2007). Fakat yüksek konsantrasyonlardaki Cr(VI) uzun vadede bakterilere karşı toksik etkide bulunabilir. Lee ve arkadaşları (2008), krom içeren sedimentlerden izole edilen bakterilerin yüksek derecede Cr(VI) indirgeme potansiyeline sahip olduğunu göstermişlerdir. Hidrojen bazlı denitrifikasyon yapan

membran biofilm reaktörde, nitrat giderimine ilave olarak eş zamanlı krom indirgeme çalışılmış ve krom konsantrasyonunun 0,25-1,0 mg/L olduğu koşullarda Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Oluşan Cr(III) pH<7,0'de çökmeden çözeltide kalmakta, fakat pH 7,5-9,0 arasında maksimum çökeltme ve giderim gözlenmektedir (Chung ve ark., 2006).

Sülfat indirgeyen bakterilerle Cr(VI)'nın etkili bir şekilde giderilebileceği bir önceki raporda verilen çalışma ile gösterilmiştir. Fakat Cr içeren bazı su ve atıksular Cr(VI) indirgeyebilecek seviyede sülfat içermeye bilir. Bu surumda elementel kükürt (S⁰) sülfür üretimi amacıyla elektron alıcı olarak kullanılabilir. Elektron verici bir organik madde varlığında (örneğin asetat), elementel kükürt *Desulfuromonas* türü bakterilerle reaksiyon 1'e göre (Janssen vd., 1997) indirgenerek Cr(VI) indirgeme amacıyla sülfür üretebilmektedir (Kim vd., 2001, Chang ve Kim, 2007).



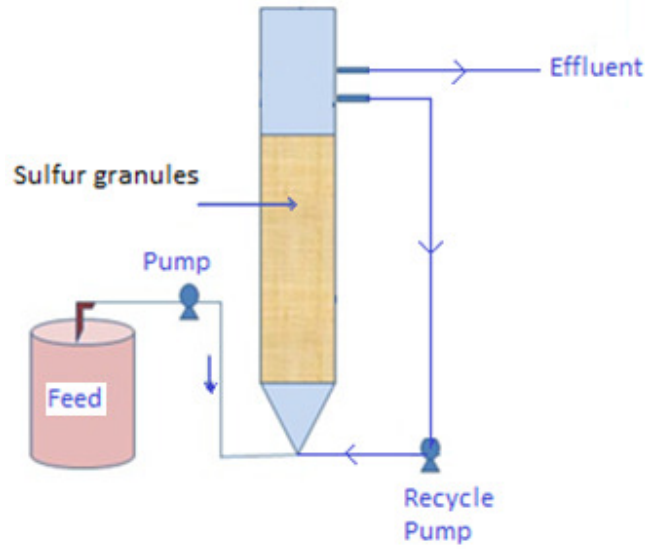
Elementel kükürt kullanımının en önemli avantajı; aynı miktarda sülfür üretimi için sülfata kıyasla dört kat daha az organik karbon gerektirmesidir (Reaksiyon 1 ve 3). Sülfat indirgeyen bakterilerle sülfat ve Cr(VI)'nın birlikte giderimi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmış olsa da (Smith ve Gadd, 2000; Chang ve Kim, 2007; Fude vd., 1994); elementel kükürdün elektron alıcısı olarak kullanımıyla Cr(VI) giderimi üzerine yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Elementel kükürt, toksik olmaması, suda sınırlı çözünmesi nedeniyle in-situ olarak kullanılabilmesi, normal sıcaklıklarda stabil olması ve kolay bulunabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Dolayısıyla, yapılan çalışmanın amacı; elementel kükürtün taşıyıcı malzeme ve elektron alıcısı, etanol veya asetatın elektron kaynağı olarak kullanıldığı sabit yataklı kolon tipi biyoreaktörde Cr(VI)'nın indirgenerek gideriminin araştırılmasıdır.

2. Materyal ve Yöntemler

2.1. Biyoreaktör

Şekil 1 ve Fotoğraf 1’de gösterilen laboratuvar ölçekli elementel kükürt dolgulu kolon tipi biyoreaktör çalışmalarda kullanılmıştır. Kolonun yatak hacmi 500 ml dir. Kolon 3-5 mm çapında elementel kükürt granülleri ile doldurulmuştur. Kükürt granülleri taşıyıcı malzeme ve elektron kaynağı olarak kullanılmıştır. Reaktör, işletim sırasında alüminyum folyo ile sarılarak fototrofik bakterilerin üremesi engellenmeye çalışılmıştır. Bir önceki ara raporda sonuçları sunulan Anaerobik Perdeli Reaktörden alınan sülfat indirgeyen bakteriler ile reaktör aşılانmıştır. Reaktör ilk 7 gün boyunca kesikli olarak işletilerek, bakterilerin yüzeye tutunması sağlanmıştır. Daha sonra reaktör 28-30°C’de sürekli beslemeli olarak işletilmiştir. Reaktör giriş suyu mikro ve makro nütrientler (56 mg/L KH_2PO_4 ; 110 mg/L NH_4Cl ; 11 mg/L askorbik asit ve 50 mg/L yeast extract) ile 1000 mg/L KOİ içerecek şekilde etanol veya asetat içermektedir. Ayrıca, reaktör içerisindeki pH’yı nötral seviyelerde tutmak için besin çözeltisine 1000 mg/L NaHCO_3 ilave edilmiştir. Reaktör girişinde farklı konsantrasyonlarda Cr elde etmek için $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eklenmiştir. Reaktör işletim koşulları ayrıntılı olarak ayrıca Tablo 1’de sunulmuştur. Çalışmalarda kullanılan bütün kimyasallar Merck’den sağlanmıştır. Besin içerisinde KOİ giderimi ve metal çökme gerçekleşmemesi için çalışma boyunca besin bidonu buzdolabında 4°C’de tutulmuştur.

Tablo 1’de verilen HRT değerlerini sağlamak amacıyla besin çözeltisi reaktöre peristaltik bir pompa ile beslenmiştir. Elementel kükürt çözünürlüğünü ve kütle transferini arttırmak amacıyla reaktör işletiminin ilk 142 günü giriş suyunun 500 katı reaktörde geri devir yaptırılmıştır. 142. Günden sonra ise; çıkış suyunun geri devri durdurulmuş ve her iki durum için reaktör performansı kıyaslanmıştır. Reaktör giriş ve çıkışından haftada üç defa numune alınarak pH, alkalinite, KOİ, Cr(VI) ve çözünmüş sülfür analizleri yapılmıştır. Ayrıca reaktör çıkışından numune alınarak haftada bir defa toplam Cr ölçümü yapılmıştır.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan kolon tipi biyoreaktörün şematik gösterimi



Fotoğraf 1. Çalışmada kullanılan kolon tipi biyoreaktöre ait fotoğraflar

2.2. Deneysel Prosedür

Kurulan elementel kükürt dolgulu kolon biyoreaktör 255 gün boyunca işletilmiş olup, işletim 10 alt periyoda bölünerek Tablo 1'de her bir periyotta reaktör işletim koşulları özetlenmiştir. İlk olarak periyot 1'de (0-63 günler arası), reaktör Cr(VI) içermeyen su ile beslenerek etanol oksitleyen ve kükürt indirgeyen bakterilerin zenginleştirilmesi hedeflenmiştir. Reaktörde organik oksidasyonu ve sülfür indirgenmesi başladıktan sonra sıcaklık 22°C ile 31°C arasında değiştirilerek, sıcaklığın organik oksidasyonu ve kükürt indirgeme verimi üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Periyot 2'de ise; yüksek Cr(VI) (50 mg/L) konsantrasyonunun sisteme etkisi araştırılmış olup, HRT 0,36 günde ve sıcaklık 32°C'de tutulmuştur (periyot 2).

Periyot 3'de ise; reaktör performansını tekrar arttırmak amacıyla, HRT 1,0 güne çıkarılmış ve giriş suyundan Cr(VI) kaldırılmıştır. Periyot 8'e kadar, farklı konsantrasyonlardaki Cr(VI)'nın etanol ile beslenen reaktör performansına etkisi çalışılmış olup, son olarak periyot 9 ve 10'da Cr(VI) varlığında ve yokluğunda asetatin organik madde olarak kullanılması durumunda oksidasyon performansı irdelenmiştir (Tablo 1).

2.3. Kesikli reaktörler

İlk olarak, abiyotik olarak Cr(VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu amaçla; mikroorganizma yokluğunda, Cr(VI)'nın elementel kükürde adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmalar 150 mL lik kesikli reaktörlerde gerçekleştirilmiş olup; 5 g elementel kükürt ve 2 mg/L Cr(VI) içerek kesikli reaktör 30°C'de 24 saat işletilmiş ve belli aralıklarla alınan numunelerde Cr(VI) ölçümü yapılmıştır.

İkinci set kesikli deneylerde ise; Cr(VI)'nın sülfür ile kimyasal indirgenmesi araştırılmış ve stokiyometrik sülfür gereksinimi ile sonuçlar kıyaslanmıştır. Bu amaçla; yine toplam hacmi 150 mL olan serum şişeleri kullanılmıştır. Serum şişeleri 100 mg/L Cr(VI) içeren saf su ile doldurulmuştur. Daha sonra, serum şişelerinin ağzı kapatılarak oksijen giderimi

Tablo 1. Biyoreaktörün işletim koşulları

Peryotlar	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Günler	0-63	63-74	75-107	107-119	119-168	168-185	185-203	203-214	214-240	240-255
Karbon kaynağı (1000 mg/L KOİ)	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH	Ac	Ac
Sıcaklık (°C)	22-31	32±2	32±2	32±2	32±2	30±1	29±1	30±1	30±2	30±2
Cr(VI) (mg/L)	0	50	0	0	5	5	10	10	0	10
HRT (gün)	0.36	0.36	1	0.7	0.7	1	1	0.5	0.5	0.5

*EtOH: Etanol, AC: Asetat

amacıyla şişelerden 5 dakika süresince azot gazı geçirilmiştir. Reaksiyon 2'ye göre Cr(VI)'nın giderimi amacıyla stokiyomerik olarak ihtiyaç duyulan sülfürü verebilmek için sülfür derişimi belirlenen reaktör çıkışı çözeltisi, bir şırınga ile reaktörlere verilmiştir. Toplam dört reaktör kullanılmış olup, ikisi sülfür içermeyen paralel kontrol reaktörleri, diğer ikisi ise; stokiyometrik olarak 100 mg/L Cr(VI) giderecek şekilde 95 mg/L HS⁻ içeren paralel deney reaktörleridir. Reaktörler 30 °C'de 100 rpm'de inkübe edilmiştir. Reaktörlerin kurulumunda ve inkübasyon sonucunda reaktörlerden alınan numunelerde pH, sülfür ve Cr(VI) ölçümleri yapılmıştır.

Üçüncü set kesikli deneyler ise 1 L lik reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. İkinci sette kurulan reaktörlerle aynı içerikte hazırlanan üçüncü setteki reaktörlerin ikinci set deneylerden farkı, daha büyük olması nedeniyle farklı zamanlarda numune alınmasına izin vermesi ve böylece Cr(VI) giderim hızının tespit edilebilmesidir.

2.4. Kullanılan Ölçüm Metotları

Sıvı numuneler sülfat, çözünmüş sülfür, Cr(VI) ve KOİ analizlerinden önce Hettich Rotofix 32 cihazında santrifüj edilmiştir (3000 g, 10 dak). Toplam sülfür spektrometrik (Shimadzu UV-1601 Spectrophotometer) yöntemle ölçülmüştür (Cord-Ruwisch, 1985). Sülfat miktarının ölçümü için türbidimetrik yöntem kullanılmıştır (APHA, 1999). KOİ ve alkalinite APHA standart yöntemlerine göre ölçülmüştür (APHA, 1999). KOİ ölçümlerinden önce, numuneler derişik H₂SO₄ ile asitlendirilerek pH 2'nin altına indirilmiş ve yaklaşık 5 dak süreyle N₂ geçirilerek ortamdaki H₂S uzaklaştırılmıştır. Alkalinite ölçümü; filtrelenmemiş numunelerin pH değerinin 0.1 N HCl ile pH'nın 4.5'a kadar titre edilmesiyle ölçülmüştür. Çözünmüş Cr(VI) difenil karbazid yöntemi kullanılarak ölçülmüştür (APHA, 1999). Toplam metal derişimi ölçümleri için, ilk olarak numuneler metal çökeltilerini çözmek amacıyla derişik H₂SO₄ ile pH yaklaşık 1,0 oluncaya kadar asitlendirilmiş ve daha sonra biyokütle ve diğer partiküllerden arındırmak için 0,45 µm membran filtreden geçirilmiştir. Toplam metal derişimleri ICP-OM (Perkin Elmer Optima 5300) ile ölçülmüştür. Her bir analiz en az iki defa yapılmış olup ($n \geq 2$), bütün ölçümler için ortalama değerler ve standart sapmalar verilmiştir.

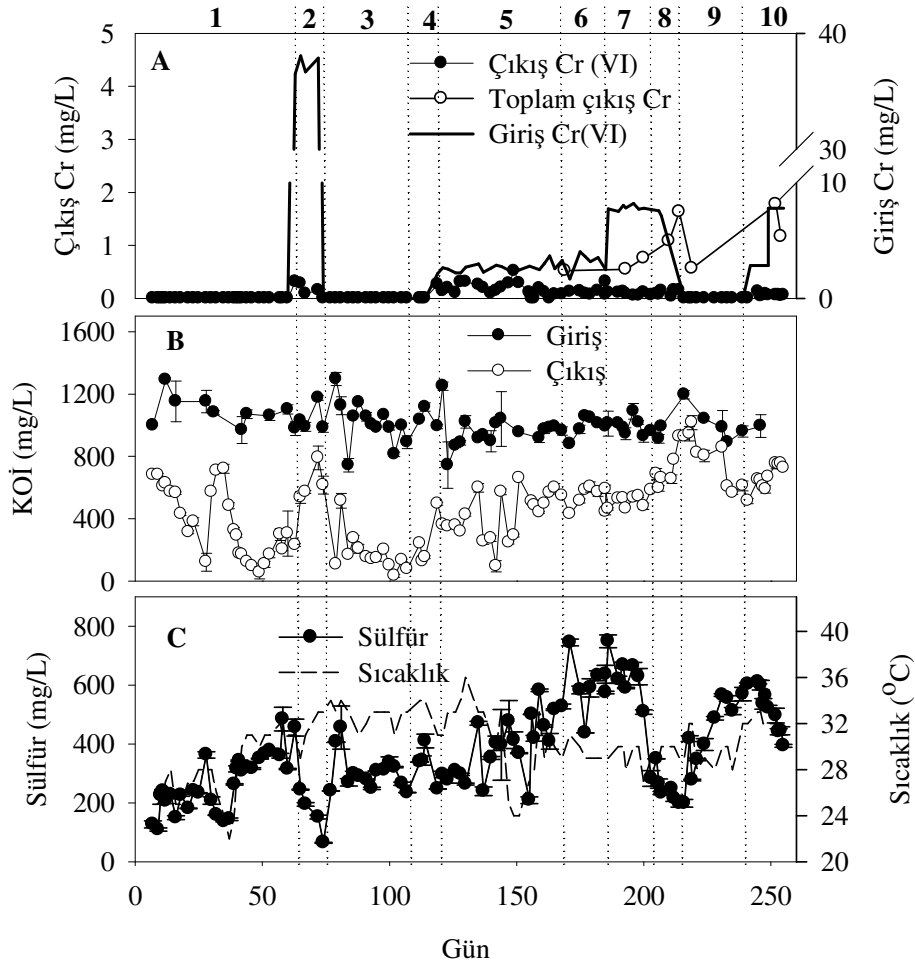
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sülfür üretimi ve KOİ oksidasyonu

Biyoreaktörün işletim süresince performansı Şekil 2 ve 3’de sunulmuştur. Tablo 2 ayrıca, her bir periyotta kararlı durumdaki ortalama performansları göstermektedir. Periyot 1’de Cr(VI) yokluğunda sıcaklığın reaktör performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın reaktör performansını önemli derece etkilediği belirlenmiş olup, işletmenin 37. gününde sıcaklığın 28 °C’den 22 °C’ye indirilmesiyle sülfür konsantrasyonu 367 mg/L’den 130 mg/L’ye düşmüştür. Benzer olarak da çıkıştaki KOİ konsantrasyonu 120 mg/L’den 700 mg/L’ye düşmüştür. İşletmenin 42 ve 63. günleri arasında sıcaklığın 31-32°C’ye yükseltilmesiyle sülfür konsantrasyonu 350-400 mg/L’ye kadar artmış ve çıkıştaki KOİ konsantrasyonu 60-150 mg/L değerleri arasına düşmüştür (Periyot 1, Şekil 2). Periyot 2’de yüksek konsantrasyonda Cr(VI)’nın reaktör performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Besin çözeltisinde Cr(VI) konsantrasyonu 50 mg/L olacak şekilde krom ilave edilmesine rağmen, 37 mg/L Cr(VI) ölçülmüştür. Bunun nedeni ise, besin çözeltisi içerisindeki inorganiklerin Cr(VI) kısmen indirgemesidir. Besin çözeltisinin 4°C’de tutulması sırasında Cr(VI) konsantrasyonu daha fazla düşmemiştir. Yüksek Cr(VI) konsantrasyonlarının sülfür üretimi ve KOİ oksidasyonunu olumsuz şekilde etkilediği belirlenmiştir. Şöyle ki; sülfür konsantrasyonu 65 mg/L’ye kadar düşmüş ve çıkıştaki KOİ konsantrasyonu 800 mg/L’ye kadar yükselmiştir (Şekil 2). Reaktör performansının düşmesine rağmen, Cr(VI) hemen hemen tamamen indirgenebilmiştir. Üçüncü periyotta ise; HRT 1 güne çıkarılarak besin çözeltisinden Cr çıkarılmış ve böylece performansın tekrar artırılması hedeflenmiştir. Reaktör performansı kısa sürede eski durumuna yükselmiş olup çıkış KOİ değeri 150 mg/L’ye düşmüş ve sülfür konsantrasyonu da 300 mg/L’ye yükselmiştir. Periyot 4’de ise; reaktör HRT değeri 0,7 güne düşürülmüş ve periyot 5’de reaktör girişine 5 mg/L Cr(VI) ilave edilmiştir. Çıkış KOİ değeri bu noktadan sonra artarak 500 mg/L değerlerine ulaşmış olup, bu artışın nedeninin reaktör ısıtma ünitesinde olan geçici bir problem nedeniyle sıcaklığın düşmesi olduğu düşünülmektedir. Periyot 5’de 142. günde, reaktör geri devri durdurulmuştur. Bu modifikasyondan sonra, reaktördeki sülfür konsantrasyonu aniden artmıştır (Şekil 2). Bu artışın nedeninin, azalan karıştırma hızı

nedeniyle gaz fazına kaçan sülfürdeki azalmadan olduğu düşünülmektedir. Bu durum Tablo 2’de de görülmektedir. Periyot 4’de KOİ giderim veriminin (%83) periyot 5’deki KOİ giderim veriminden (%48) daha fazla olmasına rağmen, periyot 5’de sülfür konsantrasyonu çok daha yüksektir (Tablo 2). Periyot 6’da reaktör HRT değeri 1 güne çıkarılmış fakat Cr(VI) konsantrasyonu 5 mg/L’de sabit tutulmuştur. Fakat HRT’nin yükseltilmesi KOİ giderim performansını arttırmamıştır. Dolayısıyla, geri devirin durdurulması, sülfür konsantrasyonunun artmasını sağlamış olsa da, KOİ giderim performansının ciddi ölçüde düşmesine sebep olmuştur (Geri devirli sistem: periyot 1-4, geri devirsiz sistem: periyot 5-10).

PERİYOTLAR



Şekil 2. Reaktör işletimi süresince Cr(VI) ve toplam Cr (A), KOİ (B), sülfür ve sıcaklık (°C) değişimleri

Tablo 2. Kararlı şartlarda iken her bir periyotta reaktörün ortalama performansı (Parantez içindeki değerler giderim verimlerini göstermektedir)

Periyot	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gün	0-63	63-74	75-107	107-119	119-168	168-185	185-203	203-214	214-240	240-255
Çıkış KOİ (mg/L)	321±14 (78%)	629±112 (37%)	149±66 (85%)	175±69 (83%)	521±169 (48%)	528±68 (47%)	509±48 (50%)	634±96 (37%)	703±274 (30%)	683±65 (32%)
Sülfür (mg/L)	267±98	164±76	288±31	364±73	488±62	593±96	626±67	300±101	429±143	512±74
Cr(VI) (mg/L)	-	0.17±0.13 (99.7%)	-	-	0.17±0.12 (96.6%)	0.1±0.03 (98%)	0.11±0.08 (99%)	0.1±0.04 (99%)	-	0.07±0.027 (99.3%)
Toplam Cr (mg/L)	-	ND	-	-	ND	0.54±0.02 (89%)	0.66±0.15 (94%)	1.4±0.39 (86%)	-	1.47±0.43 (85%)

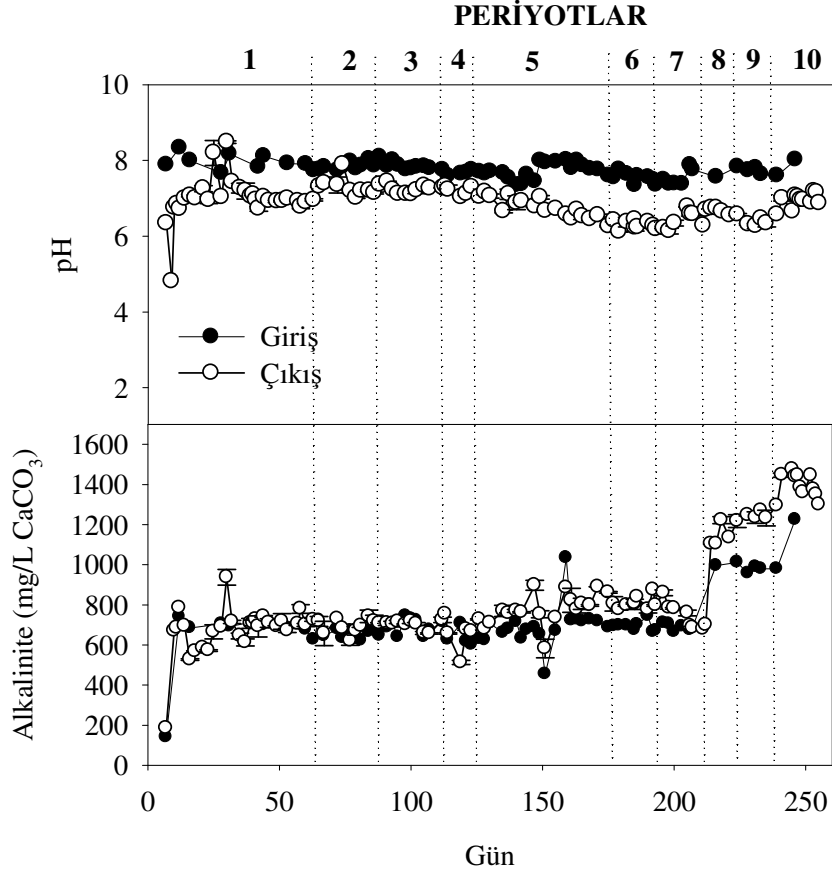
ND: Ölçülmeyen değer

Periyot 7'de girişteki Cr(VI) konsantrasyonu 10 mg/L'ye artırılmıştır. Cr(VI) konsantrasyonunu 5 mg/L'den (periyot 6), 10 mg/L'ye (periyot 7) arttırmak, reaktör performansını olumsuz olarak etkilememiş olup, KOİ giderim performansı ve sülfür konsantrasyonu değişmemiştir. Periyot 8'de ise, reaktör HRT değeri 0,5 gün'e düşürülmüştür. Bu düşüş reaktör performansını olumsuz olarak etkilemiş olup, KOİ giderim performansı %37'ye ve sülfür konsantrasyonu da 300 mg/L'ye düşmüştür (Tablo 2).

Periyot 9'da Cr(VI) yokluğunda asetat oksidasyon performansı irdelenmiştir. Bu amaçla, girişteki etanol asetat ile değiştirilmiştir. HRT 0,5 günde KOİ giderim performansının %30 olmasına rağmen, sülfür konsantrasyonu oldukça yüksek olup 429 mg/L değerine ulaşmıştır. Periyot 10'da asetat oksidasyon ve sülfür üretim performansı 10 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda test edilmiştir. 10 mg/L Cr(VI)'nın bulunması reaktör performansını olumsuz olarak etkilememiş ve sülfür konsantrasyonu 512 mg/L'ye kadar çıkmıştır.

Biyoreaktördeki teorik olarak oluşabilecek sülfür konsantrasyonu reaksiyon 1 baz alınarak hesaplanmıştır. Reaksiyon 1'e göre, oksitlenen her mg KOİ başına 2 mg sülfür üretilmektedir. Şekil 2C'de teorik olarak üretilmesi gereken sülfür ile ölçülen sülfür değerleri kıyaslanmıştır. 142. günden sonra çıkış geri devri durdurulduktan sonra, teorik olarak hesaplanan sülfür ile ölçülen sülfürün birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir.

Reaktör giriş ve çıkışında pH ve alkalinite değişimi Şekil 3'de sunulmuştur. Çıkış pH değerlerinin giriş pH değerlerinden kısmen daha düşük olduğu belirlenmiş olup, bunun nedeninin organik madde oksidasyonu nedeniyle üretilen CO₂'den kaynaklandığı düşünülmektedir. Periyot 9'a kadar giriş ve çıkış alkalinite değerlerinin oldukça benzer olmasına rağmen, organik madde olarak etanolün asetat ile değiştirilmesiyle birlikte çıkış alkalinite değerlerinin giriş alkalinite değerlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. Kolon reaktöre ait giriş ve çıkış pH değerleri (A) ve alkalinite konsantrasyonlarının (B) işletim süresince değişimi

3.2. Krom giderimi

3.2.1. Sürekli akışlı kolon tipi biyoreaktör sisteminde Cr(VI) giderimi

Organik oksidasyonuna bağlı olarak reaksiyon 1'e göre sülfür üretilmiştir. Sülfür konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi Şekil 2'de sunulmuştur. Maksimum sülfür konsantrasyonu 7. periyotta gözlenmiş olup 750 mg/L değerine ulaşmıştır. En düşük sülfür konsantrasyonu ise Cr(VI) konsantrasyonunun en yüksek olduğu (50 mg/L) 2. periyotta gözlenmiştir. Reaksiyon 2'ye göre üretilen sülfür Cr(VI)'nın indirgenerek çöktürülmesi amacıyla kullanılmış olup, giriş ve çıkış Cr(VI) ile toplam Cr konsantrasyonlarının değişimi Şekil 2'de gösterilmiştir. Ayrıca, her bir periyotta ortalama

ıkış Cr(VI) konsantrasyonları ve toplam Cr giderim performansları Tablo 2'de sunulmuştur.

şekil 2 ve Tablo 2'den de görüldüğü gibi toplam Cr giderimi %90'na yakın olup indirgenen kromun reaktörde çöktüğü veya dolgu malzemesinin ve biyokütlenin iyi bir filtre görevi görerek Cr(III)' giderebildiğ düşünülmektedir. Çıkışta Cr(VI) ve toplam Cr konsantrasyonları, sırasıyla, her zaman 0,2 mg/L ve 1,5 mg/L'den düşük değrlerde kalmıştır. Dolayısıyla, elementel kükürt kullanılarak sülfür retilenmekte ve üretilen sülfür Cr(VI) indirgeme amacıyla kullanılabilmektedir.

3.2.2. Kesikli Deneyler

Kesikli deneyler Cr(VI)'nın abiyotik olarak elementel kükürt granüllerine adsorpsiyonla gideriminin ihmal edilecek düzeyde olduğu göstermiştir.

İkinci set kesikli deneylerde ise; Cr(VI) indirgenmesinin sülfür ile kimyasal olarak mı yoksa bakteriler tarafından enzimatik olarak mı gerçekleştiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Sülfür ilave edilmeyen kesikli reaktörlerde Cr(VI) konsantrasyonu 96 mg/L'den 85,5 mg/L'ye düşmüş olup %11 giderim söz konusudur. Stokiyometrik olarak sülfür eklenen kesikli deneylerde ise; Cr(VI) konsantrasyonu 96 mg/L'den 0,1 mg/L'nin altına düşmüştür. Benzer olarak da sülfür konsantrasyonu 91 mg/L'den 0,07 mg/L nin altına düşmüştür. Dolayısıyla, 150 mL lik kesikli reaktörlerde gerçekleştirilen deney sonuçları; Cr(VI) indirgenmesinin kimyasal olduğunu ve reaksiyon 2'deki stokiyometriye uygun olduğu göstermektedir. İkinci set kesikli reaktörlerin sülfür eklemekten ve ekledikten sonraki görünümleri Fotoğraf 2'de sunulmuştur. İlk olarak Cr(III) oluşmuş olup, reaktör sıvısının rengi sarı-turuncu bir renkten yeşil renge dönmüştür.



Fotoğraf 2. İkinci set kesikli reaktörlerin sülfür eklemenden önceki (soldaki) ve sonraki (sağdaki) görünüşleri

Reaksiyon ve çökme işleminin tamamlanmasından sonra kesikli reaktörün görünümü ise, Fotoğraf 3’de sunulmuştur.



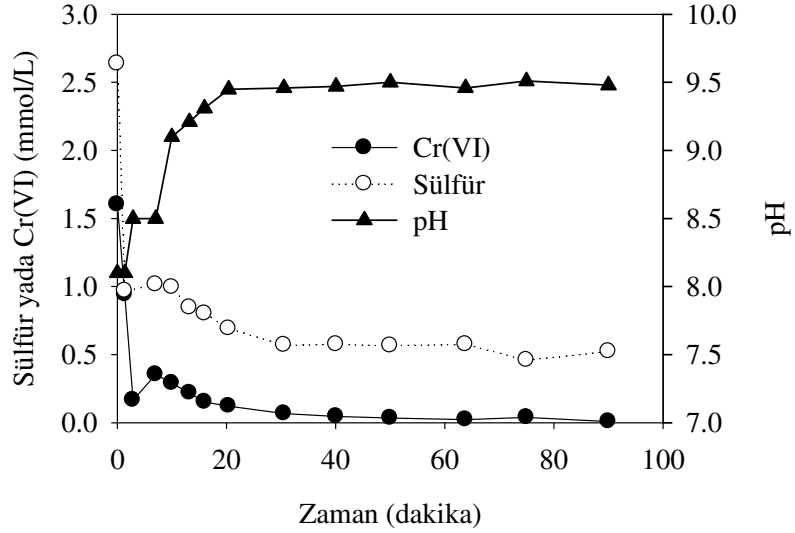
Fotoğraf 3. İkinci set kesikli reaktörlerin Cr(VI) indirgenmesi ve çökme sonucunda görünüşleri

Üçüncü set deneyler ise 1 L hacimli reaktörlerde gerçekleştirilmiş olup, farklı zamanlarda alınan numunelerde Cr(VI) ve sülfür konsantrasyonları ölçülerek Cr(VI) indirgeme hızı belirlenmiştir (Şekil 4). Kesikli deneyler için sülfür, kolon reaktörden alınmış olup, biyolojik olarak üretilen sülfür ile Cr(VI) indirgenme verim ve hızının tespit edilmesi önemlidir. Başlangıçtaki Cr(VI) ve sülfür konsantrasyonları, sırasıyla, 1,6 mmol/L (83,35 mg/L) ve 2,64 mmol/L (84,4 mg/L) dir. Deney sonuçları; Cr(VI) indirgenmesinin oldukça hızlı olduğunu ve ilk 1,4 dakika içinde Cr(VI) konsantrasyonun 1,6 mmol/L (83,35 mg/L)'den 0,94 mmol/L (49 mg/L)'ye düştüğünü göstermiştir. Sonraki aşamada Cr(VI) indirgenme hızı kısmen yavaşlamış olup, 90 dakika içerisinde bütün Cr(VI) indirgenmiştir (Şekil 4). Reaksiyon 2'de verilen stokiyometriye göre, tüm kromun indirgenmesi neticesinde kalan sülfür konsantrasyonun 0,25 mmol/L (7,89 mg/L) olması gerekirken, deney sonucunda kalan sülfür konsantrasyonu beklenenden kısmen yüksek olup 0,52 mmol/L (16,77 mg/L) dir. Bunun nedeninin ise; bir kısım Cr(VI)'nın reaktör çıkış suyunda bulunan organik ve/veya inorganiklerle indirgenmiş olması olarak düşünülmektedir. Kesikli deneylerde reaktördeki pH değerinin 8,1'den deney sonunda 9,5'e yükseldiği belirlenmiş olup, bunun nedeninin ise; reaksiyon 2'ye göre Cr(VI) indirgenmesi sırasında asit tüketimidir (Şekil 4). Yapılan çalışma sonuçları ve literatür sonuçları ayrıca Tablo 3'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 3. Biyolojik Cr(VI) gideren sistemlerin karşılaştırılması

Reaktör sistemi	Mikroorganizma	Cr(VI) (mg/L)	Cr(VI) Giderim verimi (%)	Toplam Cr giderim verimi (%)	Referans
Havalandırmalı paket-yataklı	<i>Bacillus</i> sp.	10-200	~100	~ 0	Chirwa ve Wang (1997)
Paket-yataklı	<i>Acinetobacter haemolyticus</i>	15	97	~15	Zakaria vd. (2007)
Draft-tüp airlift	<i>Candida</i> sp.	78	~100	~3	Guillen-Jimenez vd. (2009)
Zeolit içeren kolon	<i>Arthrobacter viscosus</i>	100	100	73	Pazos vd. (2008)
Aerobik asıda büyümeli	<i>Arthrobacter rhombi-RE</i>	18-20	20-90	2-4	Elengovan ve Philip (2009)
Aerobik biyofilm		18-36	50-98	~0	
Anoksik biyofilm		18-36	50-98	~0	
Aerobik aktif çamur	Aktif Çamur	0.5-5	37-45	37-45	Stasinakis vd. (2004)
Anoksik-aerobik aktif çamur		1,0	80	80	
Anaerobik-Anoksik-aerobik aktif çamur		1,0	84	84	
Kum kolon	Mevcut mikrobiyal sistem	12	39,1-63,6	NM	Lee vd. (2008)
Denitrifikasyon yapan hidrojen bazlı membran biyofilm	Karışık kültür biyofilm	0,25-1,0	45-63	~0	Chung vd. (2006)
Sülfidojenik iki-kademeli paket yataklı sistem	Karışık sülfat indirgeyen kültür	225-352.5	~100	NM	Chang ve Kim (2007)
Sülfidojenik kesikli reaktör	Karışık sülfat indirgeyen kültür	26 (500µmol/L)	88	70	Smith ve Gadd (2000)
Kükürt indirgeyen paket-yataklı biyoreaktör	Karışık kükürt indirgeyen kültür	5-50	~100	85-95	Mevcut çalışma

NM: İlgili çalışmada bahsedilmemiştir.



Şekil 4. Üçüncü set kesikli kinetik deneylerde Cr(VI), sülfür ve pH değerlerinin değışimi

4. Sonuçlar

Mevcut çalışmada elementel kükürdün mikroorganizmalar için taşıyıcı malzeme ve elektron alıcı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Bu çalışmada, elementel kükürdü indirgeyerek Cr(VI) giderimi için sülfür üretimi amacıyla etanol ve asetatın elektron ve karbon kaynağı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. 250 günü aşkın bir reaktör işletimi süresince elementel kükürt dolgulu kolon tipi biyoreaktör performansı farklı Cr(VI) konsantrasyonlarında (5,0-50 mg/L) ve farklı HRT (0,36-1,0 gün) değeriinde araştırılmıştır. Elementel kükürdün indirgenmesi sonucunda üretilen sülfürün Cr(VI)'yı Cr(III)'e kolayca indirgediği bulunmuştur. Sıcaklığın reaktör performansını etkileyen önemli bir faktör olduğu ve işletim sıcaklığının 28°C'den 22°C'ye düşürölmesi neticesinde reaktördeki sülfür konsantrasyonunun 367 mg/L'den 130 mg/L'ye düştüğu belirlenmiştir. Reaktör işletim koşullarına bağlı olarak sülfür konsantrasyonun 65 mg/L ile 750 mg/L arasında değışmiştir. Genel olarak Cr(VI) ve toplam Cr giderim performansı, sırasıyla, %97 ve %85'in üzerinde kalmıştır. Dolayısıyla, indirgenen kromun reaktör içerisinde kaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, elementel-kükürt dolgulu kolon reaktörün

Cr(VI) giderimi amacıyla sülfür üretimi için etkili bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Referanslar

- Alowitz MJ, Scherer MM. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environ Sci Technol* 2002;36:299-306.
- APHA. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Bekmezci OK, Ucar D, Kaksonen AH, Sahinkaya E. Sulfidogenic biotreatment of synthetic acid mine drainage and sulfide oxidation in anaerobic baffled reactor. *J Hazard Mater* 2011;189:670-6.
- Buerge IJ, Hug SJ. Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron(II). *Environ Sci Technol* 1997;31:1426-32.
- Chang IS, Kim B. Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition. *Chemosphere* 2007;67:218-26.
- Chirwa EMN, Wang YT. Hexavalent Chromium reduction by *Bacillus* sp. in a packed-bed bioreactor. *Environ Sci Technol* 1997;31:1446-51.
- Chung J, Nerenberg R, Rittmann BE. Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Water Res* 2006;40:1634-42.
- Chung J, Rittmann BE, Her N, Lee SH, Yoon Y. Integration of H₂-based membrane biofilm reactor with RO and NF membranes for removal of chromate and selenate. *Water Air Soil Poll* 2010;207:29-37.
- Cord-Ruwisch R. A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate reducing bacteria. *J Microbiol Meth* 1985;4:33-6.
- Dogan NM, Kantar C, Gulcan S, Dodge CJ, Yilmaz BC, Mazmanci MA. Chromium (VI) Bioremoval by *Pseudomonas* Bacteria: Role of microbial exudates for natural attenuation and biotreatment of Cr(VI) contamination. *Environ Sci Technol* 2011;45:2278-85.
- Elengovan R, Philip L. Performance evaluation of various bioreactors for the removal of Cr(VI) and organic matter from industrial effluent. *Biochem Eng J* 2009;44:174-86.
- Fude L, Harris B, Urrutia MM, Beveridge TJ. Reduction of Cr(VI) by a consortium of sulfate-reducing bacteria (SRB III). *Appl Environ Microbiol* 1994;60:1525-31.
- Guillen-Jimenez FM, Netzahuatl-Munoz AR, Morales-Barrera L, Cristiana-Urbina E. Hexavalent Chromium Removal by *Candida* sp. in a concentric Draft-Tube Airlift Bioreactor. *Water Air Soil Pollut* 2009;204:43-51.
- Janssen AJH, Ma SC, Lens P, Lettinga G. Performance of a sulfide-oxidizing expanded-bed reactor supplied with dissolved oxygen. *Biotechnol Bioeng* 1997;53:32-40.
- Kaksonen AH, Puhakka JA. Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals. *Eng Life Sci* 2007;7:541-64.

- Kim C, Zhou Q, Deng B, Thornton EC, Xu H. Chromium(VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics. *Environ Sci Technol* 2001;35:2219-25.
- Lee SE, Lee JU, Chon HT, Lee JS. Microbiological reduction of hexavalent chromium by indigenous chromium-resistant bacteria in sand column experiments. *Environ Geochem Health* 2008;30:141-5.
- Liu G, Yang H, Wang J, Jin R, Zhou J, Lv H. Enhanced chromate reduction by resting *Escherichia coli* cell in the presence of quinone redox mediators. *Bioresour Technol* 2010;101:8127-31.
- Melitas N, Chuffe-MoscOSO O, Farrell J. Kinetics of chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects. *Environ Sci Technol* 2001;35:3948-53.
- Pazos M, Branco M, Neves IC, Sanroman MA, Tavares, T. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by a bacterial biofilm supported on zeolite: optimization of the operational conditions and scale-up of the bioreactor. *Chem Eng Technol* 2010;33:2008–14.
- Sharma SK, Petrusevski B, Amy G. Chromium removal from water: a review. *Journal of water supply: Research and Technology-AQUA* 2008;57:541-53.
- Shen H, Wang YT. Hexavalent chromium reduction in two-stage bioreactor system. *J Environ Eng* 1995;121:798–804.
- Smith WL, Gadd GM. Reduction and precipitation of chromate by mixed culture sulfate-reducing bacterial biofilms. *J Appl Microbiol* 2000;88:983-91.
- Stasinakis AS, Thomaidis NS, Mamais D, Lekkas TD. Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems. *Chemosphere* 2004;57:1069-77.
- Tucker MD, Barton LL, Thomson BM. Reduction of Cr, Mo, Se and U by *Desulfovibrio desulfuricans* immobilised in polyacrylamide gels. *J Ind Microbiol Biotechnol* 1998;20:13-9.
- van Leerdam RC, van den Bosch PLF, Lens PNL, Janssen AJH. Reactions between methanethiol and biologically produced sulfur particles. *Environ Sci Technol* 2011;45:1320–6.
- Wielinga B, Mizuba MM, Hansel CM, Fendorf S. Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Environ Sci Technol* 2001;35:522-27.
- Zakaria ZA, Zakaria Z, Surif S, Ahmad WA. Biological detoxification of Cr(VI) using wood-husk immobilized *Acinetobacter haemolyticus*. *J Hazard Mater* 2007;148:164-71.

BÖLÜM 3

Asidik Maden Sızıntı Suyu Arıtımında Kullanılan Akışkan Yataklı Reaktörde Katı Atık Düzenli Depolama Sızıntı Suyunun Organik Madde Kaynağı Olarak Kullanımı

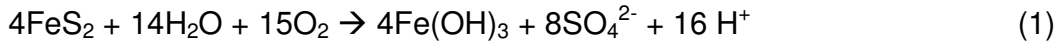
Özet

Yüksek hızlı sülfat indirgeyen biyoreaktörler asidik maden sızıntı sularının (AMS) arıtımında etkin bir şekilde kullanılabilir. Asidik maden sızıntı sularında organik madde miktarı çok düşük olduğundan, sülfat indirgeyen biyoreaktörlere dışarıdan organik madde ilavesinin gerekmesi, bu prosesin en önemli dezavantajıdır. Bu çalışmada; AMS arıtımı için kullanılan sülfidojenik yukarı akışlı akışkan yataklı reaktörde (AYR), katı atık sızıntı suyu düşük-maliyetli karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Böylece, biyolojik arıtım maliyetinin düşürülmesi hedeflenmiştir. AYR 35°C'de yaklaşık 150 gün boyunca işletilmiş olup, girişe eklenen etanol kademeli olarak sızıntı suyuyla değiştirilmiştir. Sülfidojenik AYR'de etanolün, sızıntı suyuyla tamamen değiştirilmesi sonucunda sülfat indirgeme hızı 3,44 g sülfat/L.gün'den 0,90 g sülfat/L.gün'e düşse de, sızıntı suyuyla beslenen AYR başarılı bir şekilde AMS arıtabilmiştir. Sızıntı suyuyla beslenen AYR'de asidik olan giriş suyu nötral değerlere yükseltilebilmiş, çözünmüş metal giderimi %82-99,9 arasında ve toplam metal giderimi %80-99,9 arasında kalmıştır. Sızıntı suyu kullanımı süresince, organik madde oksidasyonu sonucunda üretilen elektronların sülfata akış oranı önemli ölçüde azalmıştır. Bu nedenle, sızıntı suyu varlığında yüksek sülfat indirgeme verimi elde edilebilmesi için stokiyometrik KOİ ihtiyacından daha yüksek organik madde beslemesinin yapılması gerektiği ve KOİ/sülfat oranının 1,0 civarında tutulmasıyla yüksek performansın elde edileceği belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, katı atık düzenli depolama sahalarında oluşan sızıntı suyunun, sülfidojenik biyoreaktörlerde düşük maliyetli organik madde kaynağı olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

1. GİRİŞ

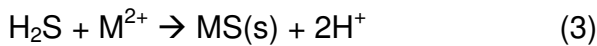
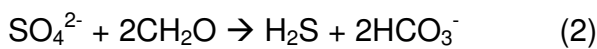
Kükürt içeren minerallerin, pirit (FeS_2) gibi, madencilik aktiviteleriyle çıkarılması sırasında demir ve kükürt oksidasyonu sonucunda; asidik, sülfat ve metal içeren asidik maden sızıntı suları (AMS) oluşur (Foucher et al. 2001; Nagpal et al. 2000a and b; García et al. 2001; Jong and Parry, 2003).

Oksijen ve su varlığında pirit oksidasyonu sonucu AMS üretimi aşağıdaki reaksiyonla özetlenebilir (reaksiyon 1) (Bekmezci et al., 2011).



Diğer kükürt içeren mineraller de pirit benzer şekilde oksitlenerek, sülfat ve metal ortama bırakılır. Böylece, AMS Cu, Fe, Zn, Al, Pb, As ve gibi birçok ağır metal içerebilir. Örnek olarak, Sahinkaya vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada Elazığ ili çevresindeki bir maden sahasında oluşan AMS'ye ait pH değerinin 3 civarında olduğu, ayrıca Co (9 mg/L), Cu (45,5 mg/L), Fe (435 mg/L), Mn (7,21 mg/L), Ni (3,8 mg/L), Pb (7,5 mg/L), Zn (7,0 mg/L), ve sülfat (3360 mg/L) içerdiği tespit edilmiştir.

Konvensiyonel arıtmaya kıyasla daha yüksek performansta metal giderimi ve daha iyi çamur kalitesi elde edilmesi nedeniyle sülfidojenik AMS arıtımı oldukça uygun bir alternatiftir. Sülfat indirgeyen bakteriler anaerobik koşullarda organik maddeleri oksitleyerek sülfatı sülfüre indirgeyebilir (reaksiyon 2). Ağır metaller (özellikle Cu, Pb, Zn, Cd, Ni ve Fe) üretilen sülfür ile stabil metal-sülfür çökelekleri oluşturur (reaksiyon 3). Ayrıca, sülfat indirgenmesi sırasında üretilen bikarbonat alkalinitesi atıksuyun pH değerini yükselterek metal sülfürlerin (MeS) daha kolay çökmesini sağlayacaktır. Üretilen MeS bileşikleri metal geri kazanımı amacıyla kullanılabilir (Sahinkaya ve Gungor, 2010; Sahinkaya vd., 2011; Kaksonen vd., 2003a ve b; Nagpal vd., 2000a ve b).



Sülfidojenik AMS artım prosesinin etkili olmasına rağmen, sülfat indirgemesi için uygun karbon ve elektron kaynağının dışarıdan eklenmesi gerekmektedir. Çünkü AMS çok düşük miktarda (< 10 mg/L) organik madde içermektedir (Sahinkaya et al., 2011). Sülfat indirgeyen bakteriler birçok düşük molekül ağırlıklı substratı (örneğin etanol, laktat, format, asetat ve hidrojen) kullanabilir. Bazı sülfat indirgeyen bakteriler organik maddeleri tamamen CO_2 'e kadar oksitleyebilirken, bazıları ise organik maddeleri kısmi olarak sadece asetata oksitleyebilmektedir (Widdel, 1988).

Sülfidojenik AMS arıtımı amacıyla kullanılan yüksek hızlı biyoreaktörlerde, genellikle etanol ve laktat gibi yüksek maliyetli kimyasallar sülfat indirgeyen bakteriler için organik karbon ve elektron kaynağı olarak kullanılmaktadır (Bayrakdar vd., 2009; Sahinkaya vd., 2007; Sahinkaya, 2009; Kaksonen vd., 2003a; Nagpal vd., 2000a). Sülfat indirgeyen bakteriler için laktat ve etanolün oldukça iyi organik madde kaynakları olmalarına rağmen, AMS arıtımı amacıyla yüksek hızlı biyoreaktörlerde kullanılmaları işletme maliyetini önemli ölçüde arttırmaktadır. Dolayısıyla, alternatif organik madde kaynaklarının değerlendirilmesi gerekmektedir.

Pasif sülfidojenik arıtım sistemlerinde genellikle atık çamur, atık yapraklar, odun parçaları, hayvan gübresi, selülozik maddeler gibi katı içeriği yüksek organikler atıklar sülfat indirgeyen bakteriler için karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir (ayrıntılı bilgi için Liamleam ve Annachhatre (2007) incelenebilir). Wakeman vd. (2010) silajı sülfat giderimi için pasif arıtım prosesinde organik madde kaynağı olarak denemiş ve her gram silaj için 87 mg sülfatın indirgenebileceği belirlenmiştir. Böylece, silajın AMS arıtımı ve metal giderimi amacıyla sülfat indirgeyen bakteriler için karbon kaynağı olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir. Sahinkaya (2009) tarafından yapılan bir çalışmada ise; atık çamurun düşük sıcaklıklarda dahi (8°C) karbon ve aşı kaynağı olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Pasif arıtma sistemlerinde genellikle katı atık maddeler organik madde kaynağı olarak kullanılmakta iken, yüksek hızlı aktif biyoreaktör sistemlerinde çözünmüş maddelerin organik madde kaynağı olarak kullanılmaları gerekmektedir. Organik içeriği yüksek

atıksular, sülfidojenik biyoreaktörler için alternatif organik madde kaynakları olmasına rağmen, literatürde konu ile ilgili oldukça az sayıda çalışma mevcuttur (bakınız Liamleam ve Annachhatre (2007)). Costa vd. (2009) AMS arıtan aşağı akışlı sülfidojenik biyoreaktörde şarap endüstrisi atıksularını karbon ve enerji kaynağı olarak kullanmıştır. Başka bir çalışmada Lakaniemi vd. (2010) asit ile hidrolize edilen *Phalaris arundinacea* yı 35 °C'de işletilen kesikli ve yukarı akışlı akışkan yataklı sülfidojenik biyoreaktörde düşük maliyetli karbon kaynağı olarak kullanmıştır. Yapılan çalışmada AYR'de sülfat indirgeme hızı 2,2-3,3 g/L.gün, demir giderim hızı 0,84 g/L.gün ve Zn giderim hızı da 15 mg/L.gün olarak tespit edilmiştir. Sülfat indirgeme neticesinde giriş suyundaki asidite nötralize edilebilmiştir. AYR performansını asetat oksidasyonunun sınırladığı tespit edilmiştir.

Katı atık sızıntı suları; düzenli depolama alanlarına aktarılan çöplerden suyun sızması sonucu oluşmakta ve içerdikleri yüksek organik madde konsantrasyonları nedeniyle sülfat indirgeyen bakteriler için organik madde ve elektron kaynağı olarak kullanılma potansiyelleri yüksektir. Sızıntı sularının biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) konsantrasyonları ve çözünmüş organik madde içerikleri oldukça yüksektir. Bu çalışmada; AMS arıtımı amacıyla kullanılan AYR'de sülfat indirgeyen bakteriler için organik madde ve elektron kaynağı olarak katı atık düzenli depolama sahasında oluşan sızıntı sularının kullanımı araştırılmıştır. Kullanılan materyal ve metotlar ile elde edilen sonuçlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Biyoreaktör ve deneysel koşullar

Toplam hacmi 600 mL olan cam kolon AYR olarak kullanılmıştır. Taşıyıcı malzeme olarak 1-1,5 mm çapında silika kum kullanılmıştır. Reaktör içerisinden yapılan geri devir ile taşıyıcı malzeme yaklaşık olarak %10-15 oranında akışkan hale getirilmiştir. Biyoreaktör, laboratuvarımızda bulunan ve 3 yıldır sülfat indirgeyen koşullarda işletilen anaerobik perdeli reaktörden (Bekmezci et al., 2011) alınan 20 mL lik çamur ile

aşıl原因miştir. Rektörde hidrolik bekleme zamanı hesaplamasında boş yatak hacmi (450 mL) dikkate alınmıştır.

AYR; 1,315 g/L Na_2SO_4 , 2,279 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 56 mg/L KH_2PO_4 ; 110 mg/L NH_4Cl ; 11 mg/L askorbik asit, 2000 mg KOİ/L etanol ve/veya sızıntı suyu ve stok metal çözeltisi içeren sentetik su ile beslenmiştir. AYR'nin işletim koşulları Tablo 1'de verilmiştir. İlk periyotta; sülfat indirgeyen bakterilerin zenginleşmesi için AYR metal içermeyen ve organik madde kaynağı olarak etanol içeren sentetik su ile beslenmiştir. İkinci periyotta ise; KOİ bazlı olarak etanolün yarısı sızıntı suyu ile değiştirilmiştir. Üçüncü periyotta; giriş atıksuyuna metal stok çözeltisi ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ içeren) eklenerek Tablo 2'de belirtilen giriş metal konsantrasyonları elde edilmiştir.

Dördüncü periyotta, sızıntı suyu sülfat indirgeyen bakteriler için tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmıştır (Tablo 1). Son periyotta ise; reaktör, karbon kaynağı olarak etanol ile metalsiz olarak beslenmiştir (Tablo 1). Reaktör girişine etanol ve/veya sızıntı suyu KOİ/sülfat oranını yaklaşık 1,0 mg/mg olacak şekilde eklenmiştir.

Katı atık düzenli depolama sızıntı suyu Şanlıurfa düzenli depolama sahasından alınmış olup, genç sızıntı suyunun KOİ içeriği 11500 ± 930 mg/L, $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$ oranı yaklaşık ~0,5, sülfat konsantrasyonu 390 mg/L ve pH değeri 8,74 olarak belirlenmiştir. Sızıntı suyu alındıktan sonra dolapta yaklaşık $+3^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edilmiş ve Tablo 1'e göre reaktör girişine eklenmiştir.

2.2. Analitik Teknikler

Reaktör besininden haftada bir defa numune alınmıştır. Reaktör geri devir hattından ise haftada üç defa numune alınarak reaktör performansı belirlenmiştir. Alınan numunelerde sülfat, KOİ, çözünmüş metal ve sülfür ölçmeden önce numuneler 10 dakika süresince 3000 g de santrifüj edilmiştir (Hettich Rotofix 32). Toplam sülfür analizi için spektrofotometrik yöntem kullanılmış olup, bu amaçla Shimadzu UV-1601 spektrofotometre kullanılarak Cord-Ruwisch (1985) tarafından verilen metoda göre

ölçüm yapılmıştır. Sülfat analizi için standart metotlarda verilen $BaCl_2$ ile bulanıklaştırma metodu kullanılmıştır (APHA, 2005). KOİ ve alkalinite analizleri standart metotlara göre yapılmış olup, KOİ ölçümü için mikrodigestion ve titrasyon yöntemi kullanılmıştır (APHA, 2005). KOİ analizinden önce numune pH değeri sülfirik asit kullanılarak 2,0 civarına indirilmiş ve yaklaşık 5 dakika içinden azot gazı geçirilerek sülfürün uçurulması sağlanmıştır. Çözünmüş metal analizleri için numune önce 0,45 µm gözenek çaplı şırınga-tipi filtreden geçirilmiş ve daha sonra pH değeri HCl kullanılarak 2,0'ye düşürülmüştür. Toplam metal analizi için ise numune ilk olarak HCl ile asitlendirilmiş ve daha sonra filtre edilmiştir. Metal analizleri için atomik emisyon spektroskopisi içeren inductively coupled plasma (ICP) kullanılmış olup, bu analizler için Harran Üniversitesi, Merkezi Laboratuvarı'ndan hizmet alımı yapılmıştır.

Tablo 1. Akışkan yataklı reaktörün işletim koşulları

(Giriş KOİ ve sülfat konsantrasyonları yaklaşık olarak 2000 mg/L olarak ayarlanmıştır)

Parametre	Periyotlar				
	I	II	III	IV	V
Günler	0-37	37-66	66-90	90-140	140-155
HRT (saat)	15,0±2,7	15,0±0,5	15,4±1,3	25,0±3,0	28,0±2,0
Giriş KOİ (mg KOİ/L)	2000 mg/L etanol	1000 mg/L etanol + 1000 mg/L sızıntı suyu	1000 mg/L etanol + 1000 mg/L sızıntı suyu	2000 mg/L sızıntı suyu	2000 mg/L etanol
Stok metal ilavesi	Hayır	Hayır	Evet	Evet	Hayır
Giriş pH	4	4	5	5	4

Bütün analizler en az iki defa yapılmış olup, raporda ortalama ve standart sapma değerleri sunulmuştur.

KOİ oksidasyonu neticesinde üretilen elektronların sülfata akış oranının hesaplanmasında, mikrorganizma üretimi için kullanılan organik madde ihmal edilerek 1 mg sülfat indirgenmesi için 0,67 mg KOİ'ye ihtiyaç duyulduğu kabul edilmiş (reaksiyon 2) ve aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Electron akışı} = 100 [0.67(\text{SO}_{4,0} - \text{SO}_{4,e})] / (\text{KOİ}_0 - \text{KOİ}_e) \quad (4)$$

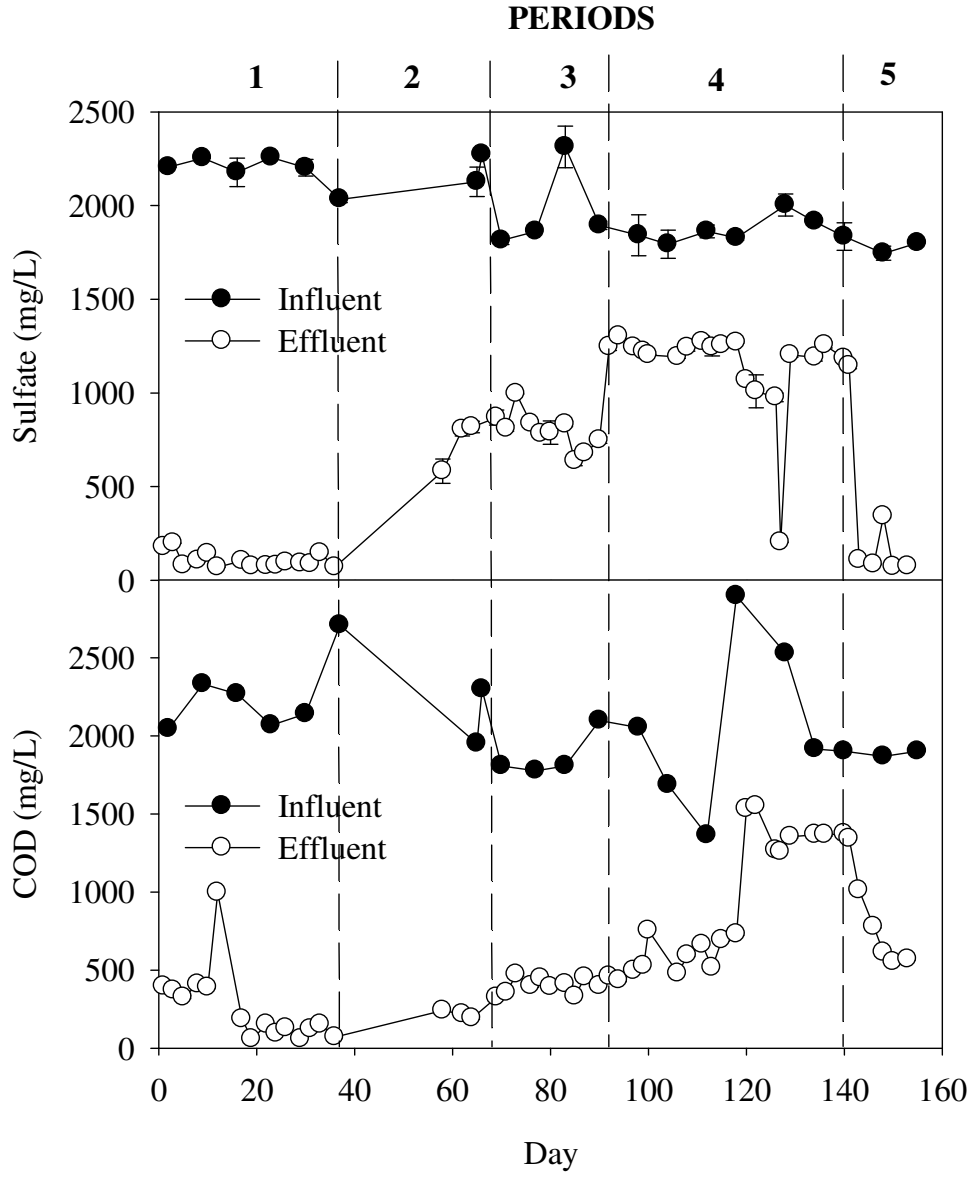
Burada, $\text{SO}_{4,0}$ ve $\text{SO}_{4,e}$, sırasıyla, giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonlarını göstermektedir. Benzer olarak, KOİ_0 ve KOİ_e ise giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonlarını göstermektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. KOİ Oksidasyon ve Sülfat İndirgeme Performansı

Biyoreaktörün KOİ oksidasyon ve sülfat indirgeme performansı Şekil 1'de verilmiştir. İlk periyotta reaktör 2219 ± 35 mg/L sülfat ve 2170 ± 125 mg KOİ/L etanole beslenmiş olup, KOİ/sülfat oranı yaklaşık 1,0'de tutulmuştur. Biyoreaktör direk olarak yüksek sülfat ve KOİ giderimi ile başlamış olup, bunun nedeni anaerobik perdeli reaktörden alınan çamurun oldukça aktif olmasıdır (Bekmezci et al., 2011). İlk 20 günde çıkış KOİ ve sülfat konsantrasyonları sırasıyla 400 and 150-200 mg/L olarak tespit edilmiştir. Daha sonra reaktör çıkış sülfat ve KOİ konsantrasyonları, sırasıyla, 90 ± 24 mg/L ve 113 ± 46 mg/L olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla birinci periyotta ortalama sülfat ve KOİ giderim performansları, sırasıyla, $\%96,0 \pm 1,0$ ve $\%95,0 \pm 2,0$ olarak hesaplanmıştır. Sülfat indirgeme ve KOİ oksidasyon hızları ise 3,44 g sülfat/L.gün and 3,33 g COD/L.gün olarak tespit edilmiştir (Şekil 1).

Şahinkaya vd. (2011) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise sülfat ve etanol ile beslenen ($\text{KOİ/sülfat} = 0,85$) AYR'de HRT 12 saat iken maksimum sülfat indirgeme hızı 4,6 g/L.gün olarak tespit edilmiştir. Kaksonen vd. (2003a ve 2004) tarafından etanol ile beslenen ve AMS arıtan AYR'de yapılan bir başka çalışmada ise maksimum sülfat indirgeme hızı 4,0 g/L.gün olarak tespit edilmiştir. Şahinkaya ve Yucesoy (2010) tarafından yapılan bir çalışmada etanol ile beslenen, Cu ve Zn içeren AMS nin artırıldığı sülfidojenik anaerobik perdeli reaktörde maksimum sülfat indirgeme hızı 3,0 g/L.gün olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla, yapılan çalışmada elde edilen sülfat indirgeme hızı (3,44 g/L.gün) literatürle uyumludur.



Şekil 1. Akışkan yataklı reaktör giriş ve çıkış sülfat ve KOİ konsantrasyonlarının işletme periyodunca değişimi

İşletmenin 37. gününde, girişteki KOİ'nin yarısı sızıntı suyundan gelecek şekilde sentetik atıksu değiştirilmiştir (2. Periyot, Tablo 1). Bu değişimi takiben, çıkış KOİ konsantrasyonu kısmen yükselerek 280 ± 130 mg/L (%86 giderim) değerine ulaşmıştır. Fakat çıkış sülfat konsantrasyonu önemli ölçüde artarak 804 ± 14 mg/L (%60 giderim) değerine ulaşmıştır. KOİ gideriminin sülfat indirgenmesinden çok yüksek olması sızıntı

suyunun girişe ilavesiyle, metan üretim miktarı ölçülmemiş olmakla birlikte, metan üreten arkelerin sülfat indirgeyenlere kıyasla daha aktif olmasının sonucu olabilir. Bu periyotta sülfat indirgeme ve KOİ oksidasyon hızları, sırasıyla, 1,91 g sülfat/L.gün ve 2,75 g KOİ/L.gün olarak tespit edilmiştir.

İşletmenin 66. gününde (3. Periyot, Tablo 1), reaktör girişine metal eklenerek AMS simüle edilmiştir (Tablo 2). Bu değişim reaktör performansını önemli ölçüde etkilememiş olup, reaktör çıkışında sülfat ve KOİ konsantrasyonları, sırasıyla, 800 ± 100 mg/L (%60 giderim) ve 400 ± 50 mg/L (%80 giderim) olarak ölçülmüştür. Sülfat indirgeme ve KOİ oksidasyon hızları ise 1,87 g sülfat/L.gün ve 2,5 g KOİ/L.gün olarak hesaplanmıştır.

Dördüncü periyotta (Tablo 1), reaktör girişinden etanol tamamen elimine edilerek, sızıntı suyu tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu periyotta reaktör HRT değeri 1,0 gün değerine yükseltilmiştir. Sızıntı suyunun tek karbon kaynağı olarak eklenmesi neticesinde, reaktör performansı önemli ölçüde düşmüş, çıkış KOİ ve sülfat konsantrasyonları, sırasıyla, 865 ± 424 mg/L ve 1123 ± 261 mg/L değerlerine yükselmiştir. Bu düşüşün nedeni ise, etanole kıyasla sızıntı suyunun çok daha düşük biyoparçalanabilir organik madde içermesidir. Sızıntı suyunun tek karbon kaynağı olarak kullanılması neticesinde sülfat indirgeme ve KOİ oksidasyon hızları, sırasıyla, 0,90 g sülfat/L.gün ve 1,14 g KOİ/L.gün değerlerine düşmüştür. Son periyotta ise; sızıntı suyu etanol ile değiştirilmiş ve sentetik atıksudan metal elimine edilmiştir. Bu durumda reaktör performansı artarak çıkış KOİ ve sülfat konsantrasyonları, sırasıyla, 578 ± 31 mg/L ve 144 ± 132 mg/L değerlerine düşmüştür.

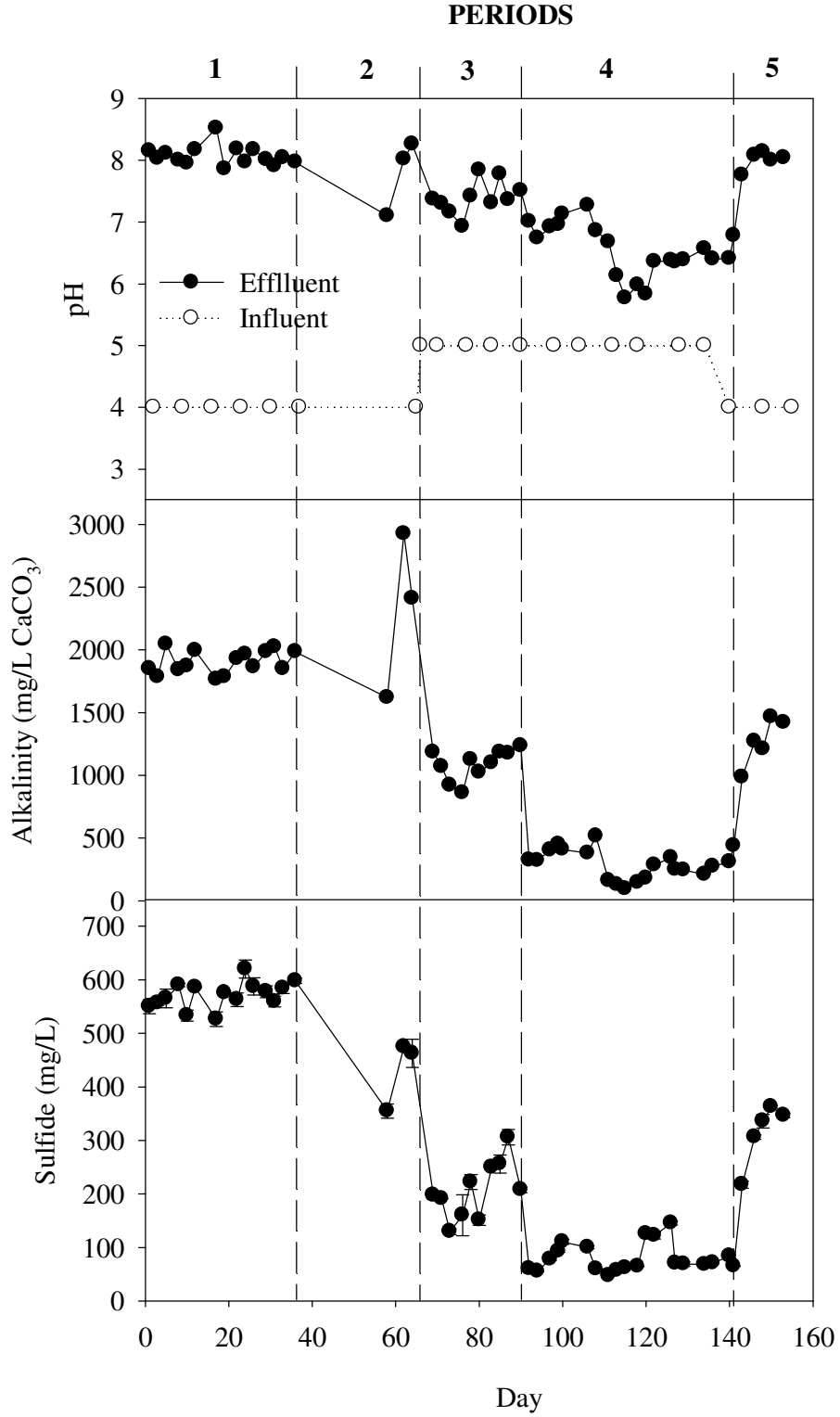
3.2. Akışkan Yataklı Reaktörde Alkalinite ve Sülfür Üretimi

Reaktör giriş ve çıkışına ait pH ve alkalinite değerleriyle reaktör çıkış sülfat konsantrasyonu değerleri şekil 2'de sunulmuştur. İlk iki periyotta giriş pH değerleri 4,0 civarında tutulmuş daha sonra ise yaklaşık 5,0'e yükseltilmiştir.

Çıkış pH değerleri ise periyot 1 ve 2'de 8,0 civarında kalmış, fakat 3. ve 4. periyotlarda, sırasıyla, $7,4\pm0,3$ ve $6,6\pm0,5$ değerlerine düşmüştür. Son periyotta (periyot 5) ise; giriş akımındaki sızıntı suyunun tamamen etanolla değiştirilmesini takiben giriş pH değerinin 4,0 civarında tutulmasına rağmen çıkış pH değerinin 8,0 civarına yükseldiği belirlenmiştir.

Benzer olarak, çıkış alkalinite değerleri 1. ve 2. periyotta, sırasıyla, 1900 ± 93 mg CaCO_3/L ve 2482 ± 412 mg CaCO_3/L değerlerinde kalmıştır. İşletmenin 3. ve 4. periyotlarında ise alkalinite değerleri sırasıyla 1070 ± 117 mg CaCO_3/L ve 335 ± 247 mg CaCO_3/L değerlerine gerilemiştir. Sonuçlar göstermiştir ki; etanolden gelen KOİ'nin yarısının sızıntı suyu ile değiştirilmesi neticesinde alkalite üretimi önemli derecede etkilenmemiş, fakat reaktör girişine metal ilavesi ve etanolün tamamen çıkarılmasıyla alkalinite üretimi önemli derecede düşmüştür (Şekil 2). Reaksiyon 3'de de görüldüğü gibi metal ve sülfürün çözünmeyen bileşikler üretmesi sırasında asit üretilmekte ve alkalinite tüketilmektedir. Son periyotta ise; sızıntı suyunun tamamen etanol ile değiştirilmesi neticesinde çıkış alkalinitesi tekrar 1500 mg/L CaCO_3 değerine ulaşmıştır.

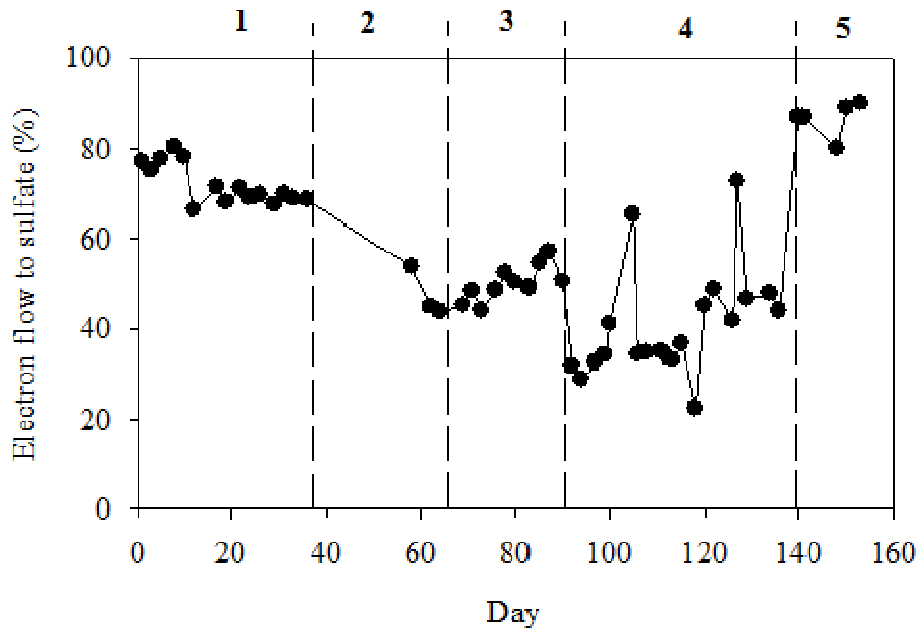
Sülfür üretimi de çıkış alkalinite değerlerini izlemiştir (Şekil 2). İlk periyotta çözünmüş sülfür konsantrasyonu 571 ± 25 mg/L iken girişteki KOİ nin yarısının sızıntı suyu ile değiştirilmesi neticesinde sülfür konsantrasyonu 440 ± 50 mg/L değerine düşmüştür. İşletmenin 2. ve 3. Periyotlarında sülfat giderim performanslarının benzer olmasına rağmen, 3. periyotta sülfür konsantrasyonunun 207 ± 57 mg/L değerine düşmesinin nedeni; reaktör girişine eklenen metal ile sülfürün reaksiyonu sonucu çözünmeyen bileşiklerin oluşmasıdır (reaksiyon 3 ve Şekli 2). Reaktör girişindeki etanolün tamamen sızıntı suyu ile değiştirilmesi neticesinde (4. Periyot), sülfat giderim performansı düşmüş ve netice olarak sülfür konsantrasyonu da 87 ± 40 mg/L değerine gerilemiştir. Son periyotta, reaktör girişindeki sızıntı suyu tamamen etanol ile değiştirilmiş ve netice olarak sülfür konsantrasyonu 349 ± 13 mg/L değerine yükselmiştir.



Şekil 2. Akışkan yataklı reaktör işletim süresince giriş ve çıkış pH, alkalinite ve çıkış sülfür konsantrasyonlarının değişimi

3.3. Organik madde oksidasyonu neticesinde üretilen elektronların sülfat indirgenmesi için kullanım yüzdesi

Organik maddenin biyoreaktörde oksitlenmesi neticesinde üretilen elektronlar fermantasyon, sülfat indirgeme, biyokütle üretimi ve metan üretimi amacıyla kullanılabilir. Reaktör işletimi süresince sülfat indirgeme için kullanılan elektron yüzdesi denklem 4'e hesaplanarak Şekil 3'de sunulmuştur. Etanol tek organik madde kaynağı olarak kullanıldığında, periyot 1 ve 5'de elektronların sülfata akış oranları, sırasıyla, %72 ve %87,4 olmuştur. Başka bir çalışmada Sahinkaya vd. (2011) etanol ile beslenen ve AMS arıtan AYR'de bu değeri 75 ± 14 olarak rapor etmiştir. Fermantatif reaksiyonlar ve biyokütle üretimi elektronların geri kalanının kullanımından sorumlu olabilirler. Şöyle ki; Sahinkaya (2009) ve Kaksonen vd. (2004) tarafından yapılan çalışmalarda indirgenen her mg sülfat için 0,05-0,15 mg uçucu katı madde nin üretildiği saptanmıştır.



Şekil 3. Akışkan yataklı reaktörün işletimi süresince KOİ oksidasyonu neticesinde üretilen elektronların sülfat indirgemeye akış yüzdesinin değişimi

Sahinkaya ve Yücesoy (2010) etanol ile beslenen sülfidojenik anaerobik perdeli reaktörde sülfat indirgeme için elektron akış yüzdesini %85 olarak belirlemiştir. Başka bir çalışmada Sahinkaya (2009) Zn içeren AMS arıtımı için kullanılan tam karışimli reaktörde sülfat indirgeme için elektron akış yüzdesini %83 olarak belirlemiştir. Kaksonen vd. (2004) etanol ile beslenen sülfidojenik AYR'de elektronların sülfata akış oranını 76 ± 10 olarak belirlemiştir. Üç kademeli etanol ve AMS ile beslenen AYR'de sülfat indirgeme için elektron akış oranı Ucar vd. (2011) tarafından 70 ± 13 olarak belirlemiştir. Literatürdeki çalışmalardan görüldüğü üzere, AMS arıtan ve etanol ile beslenen sülfidojenik biyoreaktörlerde sülfat indirgeme için elektronların kullanım oranları %70-85 arasında değişmekte olup mevcut çalışmada belirlenen oranlar literatür ile uyumludur.

Reaktöre eklenen KOİ'nin yarısının sızıntı suyundan temin edilmesi durumunda, elektronların sülfata akış oranı 56 ± 18 değerine düşmüştür. Sentetik atıksuya 3. periyotta metal ilavesiyle birlikte bu oran 48 ± 10 değerine düşmüştür (Şekil 3). İşletmenin 4. periyodunda, etanolün tamamen sızıntı suyu ile değiştirilmesi neticesinde elektronların sülfata akış oranı 41 ± 12 değerine kadar gerilemiştir. Çalışma sırasında metan oluşum miktarı ölçülmemiş olmakla birlikte, etanolün sızıntı suyu ile değiştirilmesi neticesinde organik madde oksidasyonu sonucu oluşan elektronların metan üretimine gitme olasılığı yüksektir.

3.4. Metal Giderimi

Ortalama metal giriş, çıkış çözülmüş ve toplam metal konsantrasyonları Tablo 2'de sunulmuştur. Reaktör giriş ve çıkışında beklendiği üzere Ca, Mg ve Na konsantrasyonlarında önemli bir değişiklik olmazken, çözülmüş Co, Cu ve Ni konsantrasyonları önemli derecede düşmüş ve %99'a varan giderimler elde edilmiştir. Reaktör çıkışındaki çözülmüş Fe konsantrasyonu daha yüksek olup, bunun nedeni ise; FeS'nin daha yüksek çözünürlük çarpım değerine (Ksp) yani daha yüksek çözünürlüğe sahip olması (Sahinkaya vd., 2011) ve sızıntı suyunda bulunan bazı şelat yapıcı organik

maddelerin FeS çökebilirliğini azaltmasıdır. İşletmenin 3. ve 4. periyotlarında çözünmüş Fe konsantrasyonları, sırasıyla, 0,85 mg/L ve 14 mg/L değerlerinde olup, giderim verimleri %99 ve %82 olarak hesaplanmıştır. İşletmenin 3. ve 4. periyotlarında ise toplam Fe konsantrasyonu sırasıyla 4.1±1.0 mg/L ve 16±7 mg/L olup karşılık gelen giderim verimleri %94 ve %80 dir. Özellikle 4. periyotta reaktör çıkışındaki Fe konsantrasyonundaki artışın nedenleri azalan sülfür konsantrasyonu, çıkış pH değerinin 6,6±0,5 değerine düşmesi ve şelat yapıcı maddelerin sızıntı suyunda bulunması olabilir.

Reaktör girişinde Cu konsantrasyonunun Zn den daha yüksek olmasına rağmen, reaktör çıkışındaki Cu konsantrasyonu çok daha düşüktür. Benzer bulgular daha önce yaptığımız çalışmalarda da elde edilmiş olup (Yucesoy ve Sahinkaya, 2010 ve Sahinkaya vd., 2011), bu gözlemin nedeni CuS ($K_{sp}=6.3 \times 10^{-36}$ mol/L)'nin ZnS (α -ZnS: 1.6×10^{-24} mol/L, β -ZnS: 2.5×10^{-22} mol/L)'ye kıyasla daha düşük çözünürlüğe sahip olmasıdır (Sahinkaya vd., 2011).

Tablo 2. Her bir periyotta ortalama giriş, çözünmüş çıkış ve toplam metal konsantrasyonlarının değişimi

Periyotla		Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Na	Ni	Zn
Girişte toplam metal konsantrasyonları (mg/L)									
3	Kons.	30	3,3	15	68	150	836	1,8	3,7
	Stdev.	6	0,5	1,3	3,5	8	280	0,2	0,1
4	Kons.	49	3,3	16	79	310	2039	2,0	4,5
	Stdev.	11	0,6	4	18	28	500	0,3	0,9
Çıkış çözünmüş metal konsantrasyonları (mg/L)									
3	Kons.	36	<0,05	<0,05	0,85	144	752	0,027	0,36
	Stdev.	6	<0,05	<0,05	0,1	9	202	0,00	0,18
4	Kons.	49	<0,05	1,21	14,3	302	2014	0,05	0,134
	Stdev.	5	<0,05	0,7	7,1	34	475	0,01	0,08
Çıkış toplam metal konsantrasyonları (mg/L)									
3	Kons.	26	<0,05	<0,05	4,1	141	657	0,032	0,30
	Stdev.	0,6	-	<0,05	1,0	10	20	0,00	0,03
4	Kons.	55	<0,05	0,27	16	321	2160	0,10	0,80
	Stdev.	6	-	0,3	7	26	460	0,05	0,9

4. Sonuçlar

Bu çalışmada; genç katı atık sızıntı suyunun sülfat indirgeyen bakteriler için karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Etanolün sızıntı suyu ile yer değiştirmesi neticesinde sülfat giderim verimi, nmş sülfür ve alkalinite üretimi düşmüştür. Fakat reaktör yine de yüksek sayılabilecek bir verimde çalışmış olup, yüksek metal giderim verimleri elde edilmiştir. Etanolün sızıntı suyu ile değiştirilmesi neticesinde performans düşüklüğünün nedeni ise; organik oksidasyonu neticesinde üretilen elektronların, sülfat indirgemeden çok başka metabolik proseslere (metan üretimi gibi) aktarılmasıdır. Sonuç olarak; katı atık sızıntı sularının AMS arıtımı amacıyla yüksek hızlı biyoreaktörlerde ucuz alternatif karbon kaynağı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Bu alışma ile proje hedeflerinden birine daha ulaşılmış bulunmaktadır.

Kaynaklar

- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Bayrakdar, A., Sahinkaya, E., Gungor, M., Uyanik, S., Atasoy, A.D., 2009. Performance of sulfidogenic anaerobic baffled reactor (ABR) treating zinc-containing wastewater. Bioresource Technology 100, 4354-4360.
- Bekmezci, O.K., Ucar, D., Kaksonen, A.H., Sahinkaya, E., 2011. Sulfidogenic biotreatment of synthetic acid mine drainage and sulfide oxidation in anaerobic baffled reactor. Journal of Hazardous Materials 189, 670-676.
- Cord-Ruwisch, R., 1985. A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate reducing bacteria. Journal of Microbiological Methods 4, 33-36.
- Costa, M.C., Santos, E.S., Borros, R.J., Pires, C., Martins, M., 2009. Wine wastes as carbon source for biological treatment of acid mine drainage. Chemosphere 75, 831-836.

- 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, 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.
- 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 Res* 37, 3379-3389.
- Kaksonen, A.H., Franzmann, P.D., Puhakka, J.A., 2003a. Performance and ethanol oxidation kinetics of a sulfate-reducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater. *Biodegradation* 14, 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, 332-343.
- 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, 255-266.
- Lakaniemi, A.M., Nevatalo L.M., Kaksonen A.H., Puhakka J.A., 2010. Mine wastewater treatment using *Phalaris arundinacea* plant material hydrolyzate as substrate for sulfate-reducing bioreactor. *Bioresource Technology* 101, 3931-3939.
- Liamleam W., Annachhatre, A.P., 2007. Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances* 25, 452-463.
- Nagpal, S., Chuichulcherm, S., Livingston, A., Peeva, L., 2000a. Ethanol utilization by sulfate reducing bacteria: An experimental and modelling study. *Biotechnology and Bioengineering* 70, 533-543.
- Nagpal, S., Chuichulcherm, S., Peeva, L., Livingston, A., 2000b. Microbial sulfate-reduction in a liquid-solid fluidized bed reactor. *Biotechnology and Bioengineering* 70, 370–380.

- Sahinkaya, E., 2009. Biotreatment of zinc-containing wastewater in a sulfidogenic CSTR: Performance and artificial neural network (ANN) modelling studies. *Journal of Hazardous Materials* 164, 105-113.
- Sahinkaya, E., Gunes, F.M., Ucar, D., Kaksonen, A.H., 2011. Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water. *Bioresource Technology* 102, 683-689.
- Sahinkaya, E., Gungor, M., 2010. Comparison of sulfidogenic up-flow and down-flow fluidized-bed reactors for the biotreatment of acidic metal-containing wastewater. *Bioresource Technology* 101, 9508-9514.
- Sahinkaya, E., Ozkaya, B., Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A., 2007. Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at low and high temperatures. *Biotechnology and Bioengineering* 96, 1064–1072.
- Sahinkaya, E., Yucesoy, Z., 2010. Biotreatment of acidic zinc- and copper-containing wastewater using ethanol-fed sulfidogenic anaerobic baffled reactor. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 33, 989-997.
- Ucar, D., Bekmezci, O.K., Kaksonen, A.H., Sahinkaya, E., 2011. Sequential precipitation of Cu and Fe using a three-stage sulfidogenic fluidized-bed reactor system. *Minerals Engineering* 24, 1100-1105.
- Widdel, F., 1988. Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In Zehnder A.J.B. (Ed.) *Biology of anaerobic microorganisms*. John Wiley & Sons, New York: 469-585.
- Wakeman, K., D., Erving, L., Riekkola-Vanhanen, M.L., Uuhakka, J.A., 2010. Silage supports sulfate reduction in the treatment of metals- and sulfate-containing waste waters. *Water Research* 44, 4932-4939.

BÖLÜM 4

Arsenik içeren Asidik Maden Sızıntı Sularının Sülfidojenik Sabit Yataklı Kolon Biyoreaktörde Arıtımı

Özet

Madencilik aktiviteleri sırasında cevher ve minerallerin su ve hava ile oksidasyonu neticesinde asidik, sülfat ve metal içeren asidik maden sızıntı suları üretilir. Bu sular, demire ilave olarak arsenik gibi başka metaller de içerebilmektedir. Arsenik içeren asidik maden sızıntı suları doğru yöntemlerle arıtılmadıkları takdirde yeraltı ve yüzeysel sulara karışarak su kaynaklarını kirletebilmektedir. Mevcut çalışmada Fe(II) varlığında ve yokluğunda sülfidojenik sabit yataklı biyoreaktörde As(V) arıtımı çalışılmıştır. Fe(II) yokluğunda kademeli olarak As(V) konsantrasyonunun 20 mg/L'ye çıkarılması sülfidojenik biyoreaktörün performansını olumsuz etkilememiş olsa da arsenik arıtımı gözlenememiştir. Bunun nedeni As(V)'in As(III)'e indirgenmiş olmasına rağmen yüksek pH ve yüksek sülfür konsantrasyonlarında arsenik-sülfür formlarının ortamda çözünmüş halde olmasıdır. Fakat reaktör girişine Fe(II) ilavesi neticesinde arsenik giderimi gözlenmiş olup, reaktör girişindeki Fe(II) konsantrasyonunun artırılmasıyla arsenik giderim performansının da nispeten arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeni Fe-As-S çökeleklerinin oluşması ve/veya oluşan FeS çökeleklerine As'nin adsorpsiyonudur. Sonuç olarak Fe ve As içeren asidik maden sızıntı suların sülfidojenik biyoreaktörlerde başarılı bir şekilde arıtılabileceği gözlenmiştir.

1. Giriş

Altın ve bazı metal cevherlerinin işlenmesi sırasında, arsenik içeren cevher ve gang minerallerinin oksidasyonu sonucu arsenik serbest kalmakta ve oluşan asidik maden sızıntı suyuna karışarak yer altı ve yüzeysel suların kirlenmesine yol açmaktadır. Bu durum birçok ülkede gözlenmiştir (Tablo 1). Kirlenmemiş suda doğal olarak bulunabilecek arsenik konsantrasyonu 1-10 µg/L arasında değişirken, madencilik

aktivitelerinin olduğu birçok bölgede arsenik konsantrasyonunun 100-5000 µg/L değerlerine kadar yükselebileceği rapor edilmiştir. 34 adet maden sahasından alınan asidik maden sızıntı sularının karakterizasyonu Tablo 1’de sunulmuştur (Williams, 2001).

Tablo 1. Farklı maden sahalarında gözlenen asidik maden sızıntı sularının özellikleri ve arsenik konsantrasyonundaki değişimler (Williams, 2001).

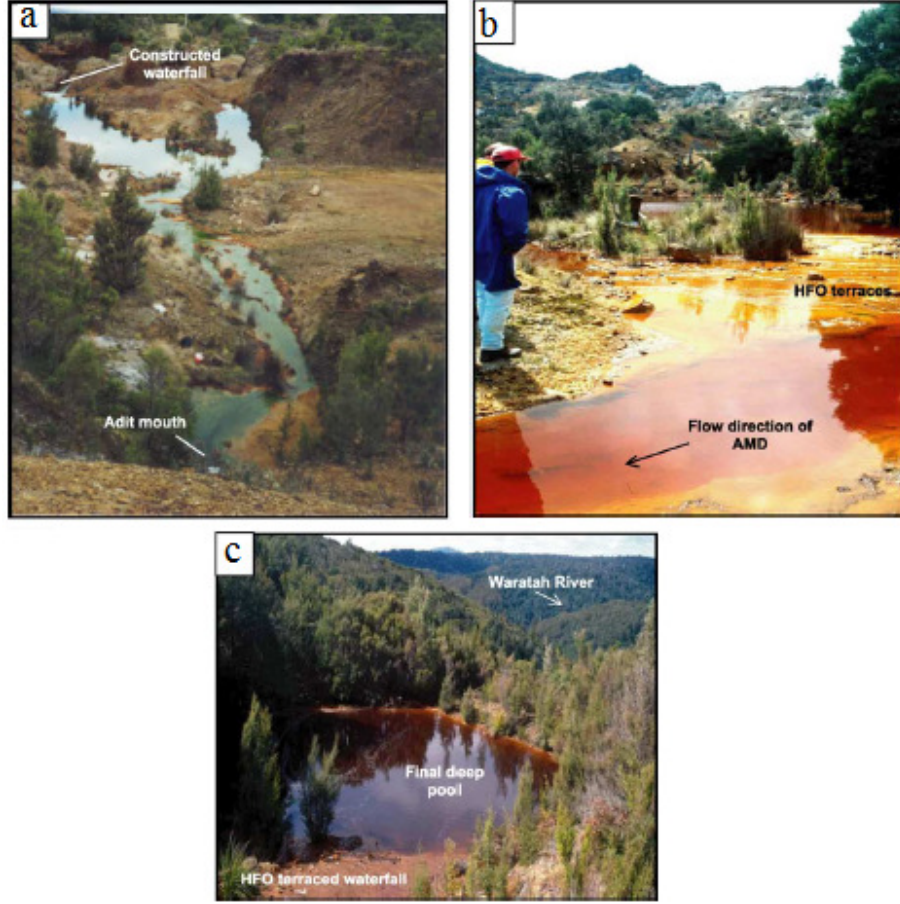
Ülke	Maden	As (µg/l)	As ³ (% total)	pH	Eh (mV)	Fe (mg/l)	Cu (µg/l)	SO ₄ (mg/l)
Malaysia (Peninsular)	Penjom	2970	< 5	2.5		27	< 10	
	Mengapur	82	< 5	6.6	420			
	Sungai Luit	12	< 5	6.2	410			
Sabah (Malaysia)	Mamut	30	38	2.6	611	443	299,000	14,799
Sarawak (Malaysia)	Bidu Bidu	365	< 5	3.7		1.1	27,050	
	Jugan	2910	< 5	2.1	435	655	1020	3484
	Tai Parit	460	< 5	5.5	370	< 1	< 10	
	Kusa	1112	< 5	6.6		< 1	< 10	
	Lucky Hill	713	93	7.1	135	< 1	< 10	2
	Tai Ton	320	< 5	6.3	410	< 1	< 10	
Thailand	Ron Phibun*	5114	39	6.6	366	0.02	91	39
	To Mo	410	11	5.7		< 1		
	Pin Yo	306	< 5	7.1		< 1		
Luzon (Philippines)	Santo Tomas II	5	< 5	2.7	630	373	25,419	4698
	Antomok	25	60	10.0	100	0.04	9656	1219
	Dizon	63	< 5	2.1	692	434	98,964	5326
Palawan (Philippines)	Santa Lourdes*	40		4.5	510	0.06		245
Mindanao (Philippines)	Gango	36	< 5	6.7	535	0.06	8.2	< 1
	Mainit	20	< 5	7.7	554	0.12		33
	Diwalwal	120	95	8.4	-180	3.09	101	33
Zimbabwe	Bunyip	220	< 5	5.1		< 1	< 3	
	Cricket/One step	1005	< 5	5.5		< 1	< 3	
	Indarama	710	< 5	5.0		< 1	< 10	
	Globe and Phoenix	7400	40	8.2	272	0.51	34,467	9194
	Wanderer	480		3.9		9.1	21	
	Shamva	325	< 5	3.5	530	25.5	145	
	Iron Duke	72,000	3	0.52	634	132,909	20,087	355,425
Argentina	Colo-Colo, S. Juan	140	50	8.47	196	0.01	< 3	211
	Mendoza (various)	24		8.1	336	0.08	< 3	370
Ecuador	Ponce Enriquez	430		8.1	342	0.16	7277	109
	Nambija	90		7.1	270	0.98	3	172
	Portovelo	1200		6.9		< 1	27	
Brazil	Passagem*	1700	56	7.8	209	0.08	< 3	5
	Morro Velho ^c	7300	50	9.0	35	0.05	1820	1038

Birçok maden sahasında oldukça yüksek konsantrasyonlarda As bulunmuş olmakla birlikte en yüksek değer 72 mg/L gibi çok yüksek bir konsantrasyonla Zimbabwe Duke

maden sahasında belirlenmiştir. 34 maden sahasında yapılan ölçümler oldukça farklı pH (0,52-10,0) ve redoks seviyelerinde (180 - 692 mV) arsenik türlerinin değişimi hakkında da bilgi sunmaktadır. Tablo 1'de görüldüğü üzere, ne pH ne de redoks potansiyeli, maden sahasındaki As konsantrasyonları ile doğrudan ilişkilendirilebilmektedir. pH'nın etkisi ise dolaylı olup, yüksek pH değerlerinde Fe gibi metallerin doygunluğu değişebilmekte ve As ile birlikte çökebilecek duruma gelebilmektedir.

Fe ve As konsantrasyonu yüksek olan maden sızıntı sularının akışı sırasında 50 m ile 5 km arasında Fe'in oksitlenerek çöktüğü ve bu sırada As ile birlikte çökeltme nedeniyle arsenik konsantrasyonunda %90-99 arasında giderimler olabileceği gözlenmiştir. Fe oksidasyonu sonucunda oluşan götit, demir hidroksit, Schwertmanit gibi demir oksitler arseniği adsorplayarak sıvı fazdan uzaklaştırabilmektedir (Williams, 2001).

Gault ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada ise; Batı Tazmanya'da Bischoff maden sahasında oluşan asik maden sızıntı sularında pH değerinin 2,3 olduğu As ve demir konsantrasyonlarının ise sırasıyla 2,5 mg/L ve 800 mg/L olduğu vurgulanmıştır. Oluşan asidik maden sızıntı sularına ait bazı fotoğraflar aşağıda sunulmuştur.



Şekil 1. Batı Tazmany'a'da Bischoff maden sahasında oluşan asidik maden sızıntı sularına ait bazı fotoğraflar (Gault ve ark., 2005)

Japonya'nın kuzeyindeki kapalı bir demir-sülfür maden sahasında oluşan asidik maden sızıntı sularının pH, Fe(II), Al, sülfat, Cu, Zn ve As değerleri sırasıyla 2.1, 588 mg/L, 45,1 mg/L, 13,1 mg/L, 15 mg/L ve 862 µg/L olarak belirlenmiştir (Herrera ve ark., 2007).

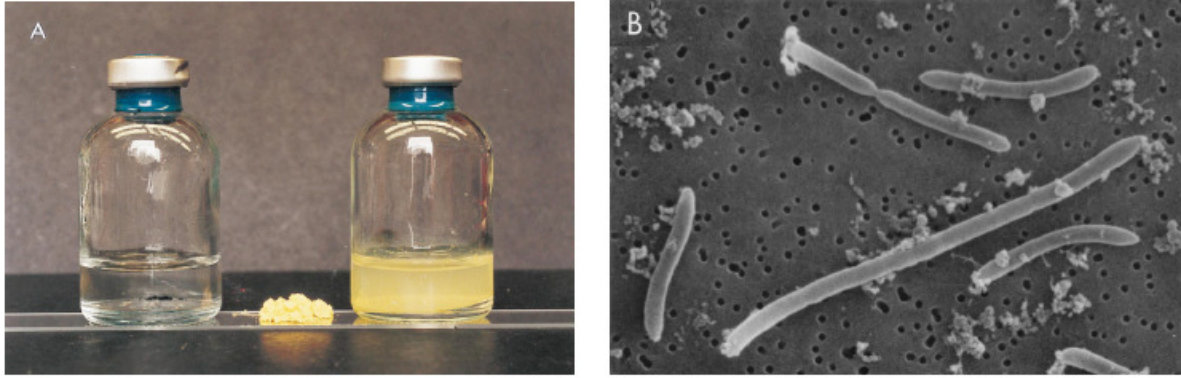
Son yıllarda, Madrid akiferinden alınan ve içme suyu amacıyla kullanılan suda yüksek konsantrasyonlarda arsenik belirlenmiştir. Recio-Vazquez ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada içme sularındaki yüksek arsenik konsantrasyonunun sadece doğal nedenlerden olmadığı ve antropojenik etkilerin de önemli olduğunu ortaya koymuştur. Yapılan çalışmada, birçok bölgede doğal arsenopirit (FeAsS)'in aslında pegmatit ve

quartz damarlar tarafından kaplandığı belirlenmiştir. Fakat madencilik aktiviteleri sonucunda parçalanarak hava ile temasa geçebilecek hale getirilen arsenopirit içeren maden atıklarının bilinçsizce atılması sonucunda atmosfere ve yağışlara maruz kalan kayalardan arseniğin biyolojik liç ile sızdığı belirlenmiştir. Bu atıklardan alınan numunelerde XRF analizleri yapılarak atığın; 1173 mg/kg bakır, 347 mg/kg kurşun, 113702 mg/kg arsenik içerdiği tespit edilmiştir. Bölgedeki arsenopirit nedeniyle oluşabilecek asidik maden sızıntı suyundaki arsenik konsantrasyonunu tahmin etmek amacıyla yapay olarak farklı konsantrasyonlarda Fe^{+3} içeren asidik su ile arsenopirit temas ettirilmiştir. Burada Fe^{+3} oksidant olarak davranmakta ve arseniği serbest bırakmaktadır. Kullanılan arsenopirit %45,36 As, %34,37 Fe ve %20,26 S içermektedir. Yapılan çalışmada; 70-80 saat arasında 0,5 M Fe^{3+} varlığında arsenopirit'ten serbest bırakılan arsenik miktarı 3000 mg/L'ye kadar ulaşabilmektedir. Sonuç olarak; eski madencilik aktiviteleri nedeniyle oluşabilecek asidik maden sızıntı sularında bulunan yüksek konsantrasyonlardaki arseniğin içme sularını kirlitebileceği ve bu durumun engellenmesi için gerekli önlemlerin alınması gerektiği vurgulanmıştır.

Benzer olarak Fransa'da Carnoules madeninin atıklarından oluşan asidik maden sızıntı sularında pH değerinin 2,73-3,37 arasında olduğu, As ve Fe konsantrasyonlarının ise, sırasıyla, 1-3,5 mmol/L (75-262 mg/L) ve 20-40 mmol/L (1120-2240 mg/L) olduğu belirtilmiştir (Casiot ve ark., 2003). Benzer birçok çalışmada asidik maden sızıntı sularının düşük pH ve yüksek konsantrasyonlarda demir ve arsenik içerebileceği vurgulanmıştır.

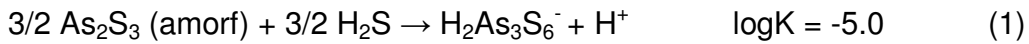
Sülfat indirgeyen bakterilerle asidik maden sızıntı sularından arsenik giderimi üzerine oldukça sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Newman ve ark., 1997; Teclu ve ark., 2008; Battaglia-Brunet ve ark., 2012). Newman ve ark. (1997) tarafından yapılan çalışmada; *Desulfotomaculum auripigmentum*'un kesikli reaktörlerde As(V)'i As(III)'e, sülfatı da sülfüre indirgediği belirlenmiştir. Böylece ortamda As_2S_3 oluşmuş olup, reaksiyonun pH ve sülfür konsantrasyonuna duyarlı olduğu belirtilmiştir. Genel kanı olarak As(V)'in As(III)'e indirgenmesiyle elementin mobilitesinin arttığı kabul edilir. Fakat ortamda sülfür bulunması durumunda oldukça stabil bir çökelek olan As_2S_3 (orpiment) oluşarak

ortamdan arseniğin giderilmesi sağlanır. Newman ve ark. (1997) tarafından yapılan kesikli deneylerde As(V) ve sülfatın indirgenmesiyle sarı renkli orpiment (As_2S_3)'in gözlemlendiği rapor edilmiş olup Şekil 2'de bu oluşum ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 2. As_2S_3 çökeleği oluşmadan önce ve sonra kesikli reaktöre ait fotoğraf (A) ve *D. auripigmentum*'un 8 günlük inkübasyondan sonra As_2S_3 çöktürdüğünü gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Yapılan çalışmada As_2S_3 oluşumunun pH ve sülfür konsantrasyonuna bağlı olduğu ve yüksek sülfür konsantrasyonlarında ve pH değerlerinde aşağıdaki reaksiyona göre As_2S_3 'ün tekrar çözünebileceği vurgulanmıştır.



Fakat Fe(II) varlığında As_2S_3 yerine FeAsS çökeltisi oluşabilir ve böylece çözelti ortamından As(III) giderimi mümkün olabilir.

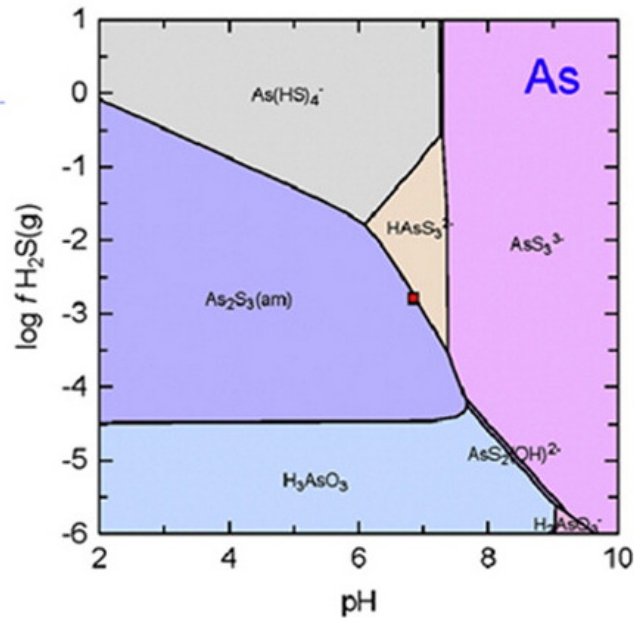
Teclu ve ark. (2008) tarafından yapılan benzer bir çalışmada kesikli reaktörlerde sülfat indirgeyen bakterilerin 1 ile 5 mg/L As'yi etkili bir şekilde çöktürebildiğini ve biyolojik olarak üretilen FeS'in As adsorpsiyonunda oldukça etkili olduğu belirtilmiştir. Literatürdeki sınırlı sayıda çalışmanın çoğu kesikli reaktörlerde gerçekleştirilmiş olup AMS'de bulunabilecek As konsantrasyonundan (1-100 mg/L) çok daha düşük değerlerde çalışılmıştır. Ayrıca, AMS'de bulunan diğer ağır metallerle birlikte As'nin eş

zamanlı olarak sürekli beslenen reaktörlerde denenmesi gerçek ölçekli sistemlerin tasarımı için veri üretimi bakımından önemlidir.

Battaglia-Brunet ve ark. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada ise; sabit yataklı sülfidojenik biyoreaktörde As giderimi araştırılmıştır. Biyoreaktör, elektron kaynağı olarak gliserin veya hidrojen ile beslenmiş ve girişte As(V) konsantrasyonu 100 mg/L de tutulmuştur. Reaktör çeşitli HRT değerlerinde ve farklı giriş pH değerlerinde işletilerek performansı etkileyen koşullar belirlenmiştir. Yapılan çalışmada reaktörün gliserin ile beslenmesi durumunda sülfat giderim verimi oldukça düşük olup, arsenik giderimini ancak karşılayacak kadar sülfür üretilmiş ve reaktör pH değeri 5 civarında kalmıştır. Bu durumda reaktörde arsenik giderimi oldukça yüksek olup %100 e yakın giderimler elde edilmiş ve reaktör içinde Şekil 3'de gösterildiği gibi sarı renkli As_2S_3 (orpiment) birikimi gözlenmiştir. Aynı çalışmada reaktör elektron kaynağı olarak hidrojenle beslenmeye başlanınca reaktör çıkışında arsenik konsantrasyonu önemli derecede artmış ve giriş arsenik konsantrasyonundan 3 kat daha fazla arsenik konsantrasyonları reaktör çıkışında ölçülmüştür. Bunun nedeni reaktör içerisinde artan sülfürün orpimenti çözmesi ve çeşitli tioarsenit bileşiklerinin oluşmasıdır. Benzer bulgu Newman ve ark. (1997) tarafından da gözlenmiş olup, reaksiyon 1'de bu durum gösterilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda As_2S_3 ve tioarsenik bileşiklerinin pH ve sülfür ile ilişkisi belirlenerek Şekil 4'de gösterilmiştir. Diyagramda görüldüğü üzere orpiment olarak arseniğin çöktürülebilmesi için sülfür konsantrasyonun ve pH değerinin nispeten düşük olması gerekmektedir.



Şekil 3. Battaglia-Brunet ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada reaktörde sarı renkli orpiment (As_2S_3) birikimi



Şekil 4. As_2S_3 ve tioarsenik bileşiklerinin pH ve sülfür ile ilişkisini gösteren diyagram (Battaglia-Brunet ve ark., 2012)

Battaglia-Brunet ve ark. (2012) tarafından sülfat indirgeyen koşullarda arsenik giderimi çalışılmış olmakla birlikte asidik maden sızıntı suları içerisinde yüksek konsantrasyonlarda bulunan demir gibi diğer metallerin giderim üzerindeki etkisi incelenmemiştir. Fakat Teclu ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada FeS bileşiklerine arseniğin çok iyi adsorbe olduğu ve demir varlığında arsenik gideriminin sülfat indirgeyen biyoreaktörlerde artabileceği belirtilmiştir.

Mevcut çalışmada; sülfat indirgeyen koşullarda arsenik giderimi demir varlığında ve yokluğunda incelenmiştir. Literatürde sürekli reaktörde sülfidojenik arsenik giderimi üzerine sınırlı sayıda çalışma yapılmış olup, benzer çalışmalara önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Biyoreaktör ve deneysel koşullar

Toplam hacmi 600 mL olan cam kolon sabit yataklı reaktör olarak kullanılmıştır. Taşıyıcı malzeme olarak 1-1,5 mm çapında silika kum kullanılmıştır. Sabit yatak hacmi 400 mL olup, HRT hesabında yatak hacmi esas alınmıştır.

Reaktör; başlangıç aşamasında 1,480 g/L Na_2SO_4 , 2,563 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 56 mg/L KH_2PO_4 ; 111 mg/L NH_4Cl ; 11 mg/L askorbik asit, 1560 mg KOİ/L etanol ile beslenmiştir. Fakat çalışmanın II. periyodundan itibaren besin çözeltisine askorbik asit eklenmemiştir. Bunun sebebi askorbik asitin As türlendirmesi ile ilgili çalışmalarda aşırı asidik koşullarda ön-indirgen ajan olarak kullanılmasıdır. Besin çözeltisine askorbik asit konulmaması ve besin çözeltisi pH'ının aşırı asidik olmayan 3.5-4.0 gibi değerlerde tutulması, As(V)'in besin çözeltisinde kararlı halde kalmasını sağlamıştır. Biyoreaktörün işletim koşulları Tablo 2'de verilmiştir. Reaktör girişinde istenen As(V) konsantrasyonlarının elde edilebilmesi için potasyum arsenat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Ayrıca istenen Fe(II) konsantrasyonlarının elde edilebilmesi için reaktör

girişine $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiş, giriş sülfat değerinin sabit tutulması için için Fe(II) bileşiğinden kaynaklanan sülfat hesaba katılmıştır

İlk periyotta; sülfat indirgeyen bakterilerin zenginleşmesi için biyoreaktör metal içermeyen ve organik madde kaynağı olarak etanol içeren sentetik su ile beslenmiştir. İkinci periyottan, 6. Periyoda kadar girişteki As(V) konsantrasyonu kademeli olarak 20 mg/L'ye artırılmıştır. Bu sırada giriş pH değeri 4,0'de sabit tutulmuştur. 7. ve 8. Periyotlarda ise, reaktör girişine eklenen Fe'in As giderim performansına etkisini test etmek amacıyla, Fe(II) giriş konsantrasyonları sırasıyla 100 mg/L ve 200 mg/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu periyotlarda ise giriş pH değeri 3,5'e düşürülmüştür (Tablo 2). Bütün çalışma boyunca reaktör için HRT değeri 9,6 saat olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Tablo 2. Akışkan yataklı reaktörün işletim koşulları (Giriş $\text{KOİ} = 1560$ mg/L ve sülfat konsantrasyonu = 2000 mg/L olarak ayarlanmıştır

Parametre	Periyotlar							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Günler	0-66	66-82	82-97	97-125	125-156	156-175	175-200	200-227
HRT (saat)	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
Giriş As(V) (mg/L)	0	0,5	1-2,5	5,0	10	20	20	20
Giriş Fe (II) (mg/L)	0	0	0	0	0	0	100	200
Giriş pH	4	4	4	4	4	4	3,5	3,5

4.2. Analitik Teknikler

Reaktör besininden haftada bir defa numune alınmıştır. Reaktör çıkışından ise haftada üç defa numune alınarak reaktör performansı belirlenmiştir. Reaktörden alınan

numunelerde sülfat, KOİ, sülfür, As ve Fe ölçümlerinden önce numuneler 10 dakika süresince 3000 g de santrifüj edilmiştir (Hettich Rotofix 32). Toplam sülfür analizi için spektrofotometrik yöntem kullanılmış olup, bu amaçla Shimadzu UV-1601 spektrofotometre kullanılarak Cord-Ruwisch (1985) tarafından verilen metoda göre ölçüm yapılmıştır. Sülfat analizi için standart metotlarda verilen BaCl₂ ile bulanıklaştırma metodu kullanılmıştır (APHA, 2005). KOİ ve alkalinite analizleri standart metotlara göre yapılmış olup, KOİ ölçümü için mikro sindirme (microdigestion) ve titrasyon yöntemi kullanılmıştır (APHA, 2005). KOİ analizinden önce numune sülfirik asit kullanılarak pH değeri 2,0 civarına indirilmiş ve yaklaşık 5 dakika içinden azot gazı geçirilerek sülfürün uçurulması sağlanmıştır. Metal analizleri için PerkinElmer (USA) model AAnalyst 800 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır. As ölçümleri için ışık kaynağı olarak elektrotsuz boşalım lambası 193.7 nm dalgaboyunda, lamba akımı üretici firmanın önerilen değerlerinde olacak şekilde uygulanmıştır. Ölçümlerde arsenik düzeyine göre cihazın alevli veya elektro termal atomlaştırıcı üniteleri kullanılmıştır. Alevli atomlaştırıcıda hava - asetilen (asetilen akış hızı: 17/2.1 L/min) gaz karışımı, elektrotsuz boşalım lambası ve zemin düzeltmeleri için döteryum lambası kullanılırken, elektro termal atomlaştırıcıda, inert argon gazı kullanılmış ve elektrotsuz As lambası ile zemin düzeltmesi olarak Zeemann manyetik alan düzeltme metodu kullanılmıştır. As ve Fe analizleri, ikinci danışmanlığını yürüttüğüm doktora öğrencisi Müslüm ALTUN'unun tezi dâhilinde Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde yapılmıştır.

Bütün analizler en az iki defa tekrarlanmış olup, raporda ortalama ve standart sapma değerleri sunulmuştur. KOİ oksidasyonu neticesinde üretilen elektronların sülfata akış oranının hesaplanmasında, mikrorganizma üretimi için kullanılan organik madde ihmal edilerek 1 mg sülfat indirgenmesi için 0,67 mg KOİ'ye ihtiyaç duyulduğu kabul edilmiş ve aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Electron akışı} = 100 [0.67(\text{SO}_{4,0} - \text{SO}_{4,e})] / (\text{KOİ}_0 - \text{KOİ}_e) \quad (2)$$

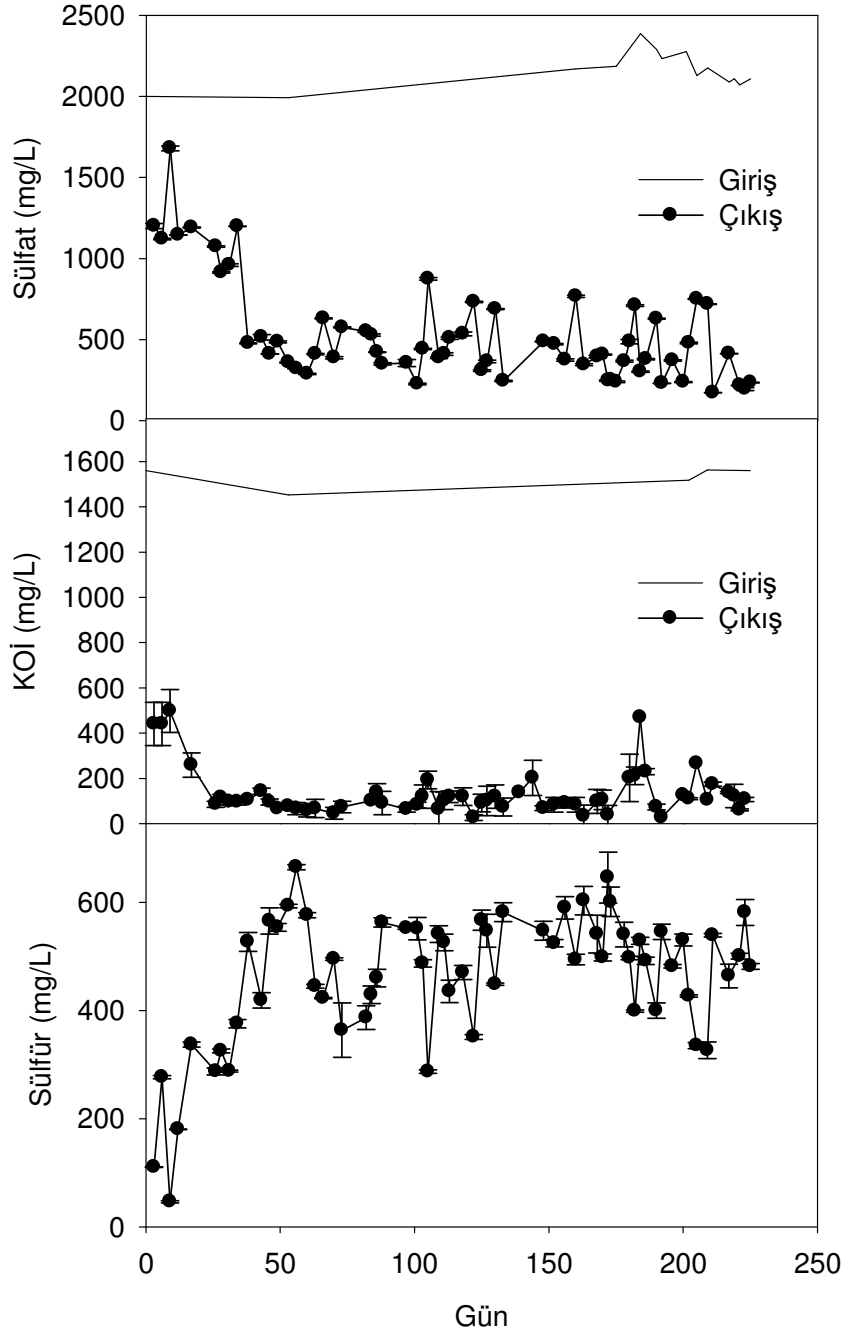
Burada, $SO_{4,0}$ ve $SO_{4,e}$, sırasıyla, giriş ve çıkış sülfat konsantrasyonlarını göstermektedir. Benzer olarak, KOI_0 ve KOI_e ise giriş ve çıkış KOİ konsantrasyonlarını göstermektedir.

Benzer olarak üretilen sülfür içinde bir kütle dengesi kurularak, giderilen sülfat ve ağır metal konsantrasyonları da göz önüne alınarak sülfür geri kazanımı (ölçülen sülfür (mmol)/(giderilen sülfat (mmol)-metal çöktürmek için kullanılan sülfat (mmol)) da tespit edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. KOİ Oksidasyonu ve Sülfat İndirgeme Performansı

Şekil 5’de reaktör işletimi süresince KOİ, sülfat ve sülfür değişimleri sunulmuştur. I.periyotta reaktör çıkışında sülfat ve KOİ konsantrasyonları hızla düşerken sülfür konsantrasyonları artmış ve 50. günden sonra reaktör çıkışında stabil sülfat, KOİ ve sülfür konsantrasyonları ölçülmeye başlamıştır. As(V) konsantrasyonlarının arttırılması ve Fe(II) ilavesi KOİ ve sülfat giderimini olumsuz etkilememiştir (Şekil 5)



Şekil 5. Reaktör işletimi süresince sülfat, KOİ ve sülfür konsantrasyonlarının değişimi

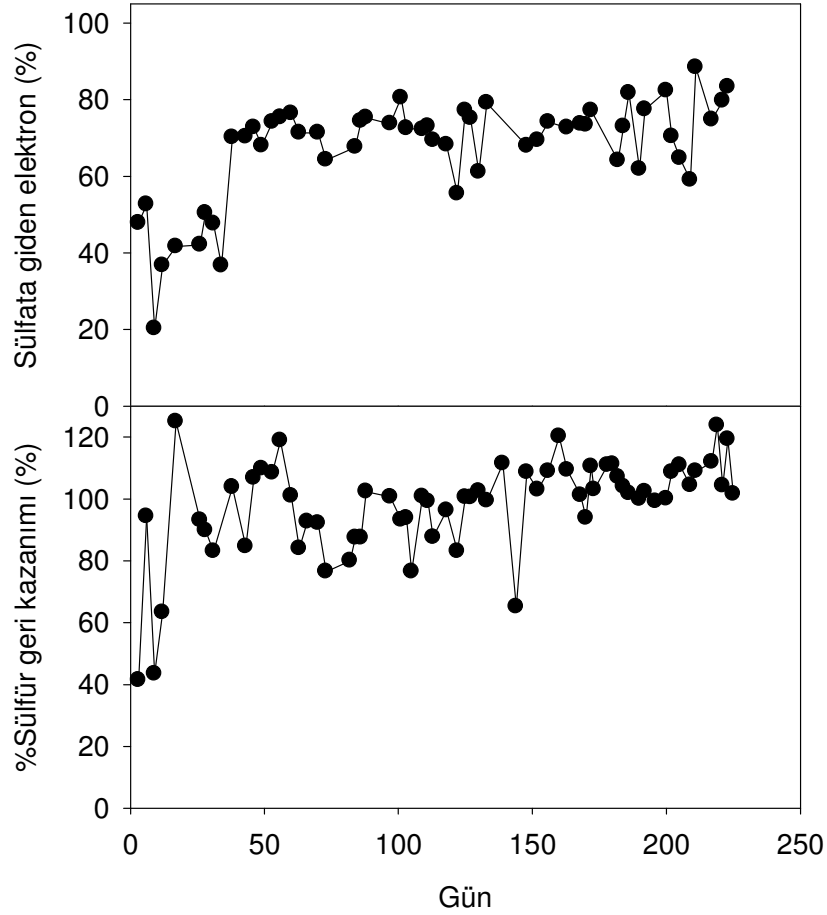
Stabil koşulların elde edilmesini takiben reaktör çıkışındaki ortalama sülfat ve KOİ konsantrasyonları sırasıyla 482 ± 254 mg/L ve 106 ± 50 mg/L dir. Stabil işletme

koşullarında ortalama sülfat giderim hızı yaklaşık olarak 3,75 g sülfat/(L.gün) civarında seyretmiştir. Sülfat ve KOİ giderim verimleri sırasıyla, %76 ve %93 olmuştur (Şekil 5). Sonuç olarak sülfat indirgeyen bakterilerin yüksek arsenik ve demir konsantrasyonlarında dahi etkili bir şekilde çalışabildikleri ve olumsuz etkilenmedikleri sonucuna varılmıştır.

I.periyot boyunca reaktör çıkışında sülfür konsantrasyonu sülfat indirgemeye birlikte artmış ve 50. günden sonra 400-600 mg/L aralığında kalmıştır (Şekil 5).

Organik maddenin oksidasyonu neticesinde üretilen elektronların sülfata akma oranı ve reaktör çıkışında sülfür geri kazanım değerleri Şekil 6'da sunulmuştur. Şekilde görüldüğü üzere reaktör işletiminin ilk günlerinde sülfat indirgemede kullanılan elektron oranı %40 civarındayken işletmenin 50. gününden itibaren bu oran yükselerek %75-80 arasında kalmıştır. Reaktörün stabil olarak işletildiği 50. günden itibaren üretilen elektronların sülfata akış oranı $\%72 \pm 7$ olmuştur.

Benzer şekilde, kükürt için de bir kütle dengesi oluşturularak sülfür geri kazanımıyla üretilmesi gerekli sülfür birbiriyle kıyaslanmıştır. Bu analizde giderilen Fe de hesaba katılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6'da gösterilmiştir. İşletmenin ilk günlerinde değerler salınımlı olsada daha sonra oldukça stabil değerler elde edilmiş olup, işletmenin 50. gününden itibaren sülfür geri kazanım oranı ortalama olarak $\%100 \pm 12$ olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, kükürt kütle dengesi mükemmel uyum vermiştir.

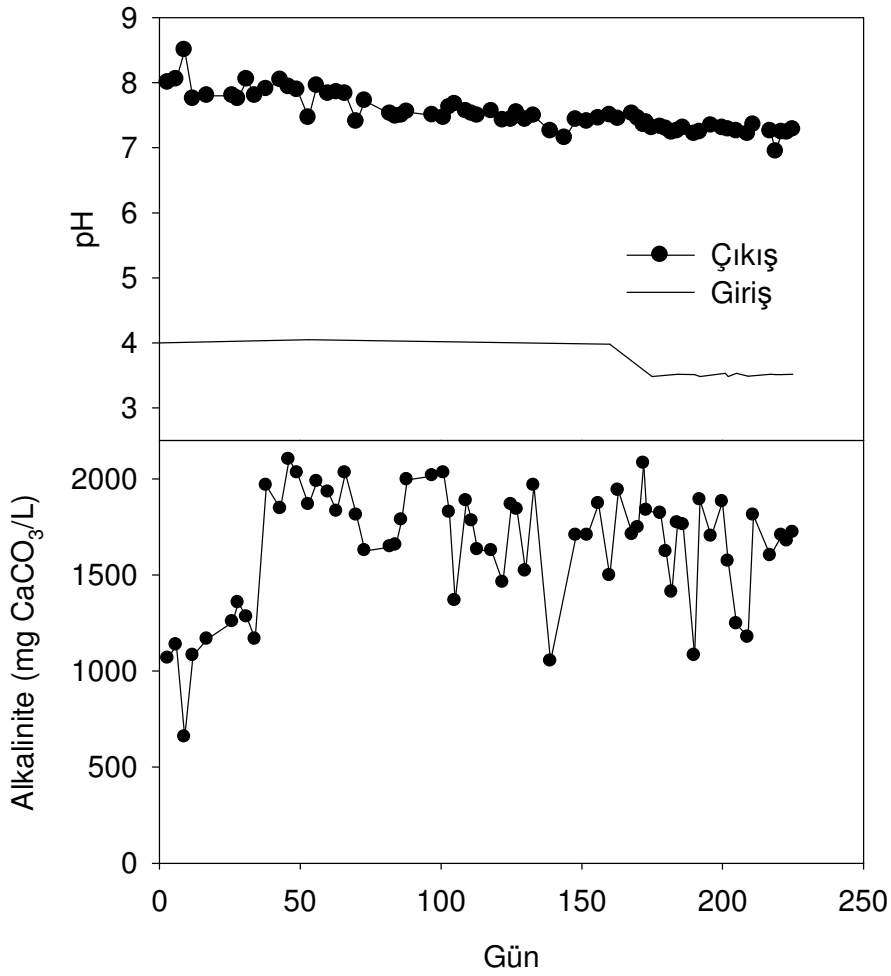


Şekil 6. Reaktör işletimi süresince sülfat indirgeme amacıyla kullanılan elektronların oranı ve kükürt geri kazanım oranları

3.2. Reaktör işletimi süresince pH ve alkalinite değişimi

Reaktör işletimi süresince pH ve alkalinite değişimleri Şekil 7'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, reaktör giriş pH değerininin 3,5-4 olmasına rağmen, sülfat indirgeme sırasında oluşan alkalinite nedeniyle çıkış pH nötral seviyelerde kalmış ve reaktör girişine As ve Fe eklenmesi çıkış pH ve alkalinite konsantrasyonunu önemli ölçüde etkilememiştir. KOİ ve sülfat giderimi verilerine paralel olarak ilk 50 gün süresince reaktör çıkış alkalinite değerleri 1000 mg/L CaCO_3 civarında olmasına rağmen, 50. Günden sonra artmaya başlayarak 1500-2000 mg/L CaCO_3 arasında kalmıştır. Stabil

işletme koşullarının hâkim olduğu 50. günden sonra reaktör çıkışında ortalama pH ve alkalinite değerleri sırasıyla $7,4 \pm 0,2$ ve 1660 ± 350 mg/L CaCO_3 tır. Sonuçlar, sülfat indirgeyen biyoreaktörlerde asidik maden sızıntı sularının kimyasal eklenmeden etkili bir şekilde nötralize edilebildiğini göstermektedir.



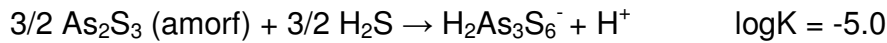
Şekil 7. Reaktör işletimi süresince pH ve alkalinite değişimi

3.3. Reaktör işletimi süresince As ve Fe konsantrasyonlarının değişimi

Reaktör işletimi süresince As ve Fe konsantrasyonlarının değişimi Şekil 8'de gösterilmiştir. Reaktör işletiminin stabil hale ulaşmasının ardından 66.günden 175. güne kadar reaktör girişine sadece As eklenmiş ve konsantrasyon kademeli olarak 20 mg/L'ye

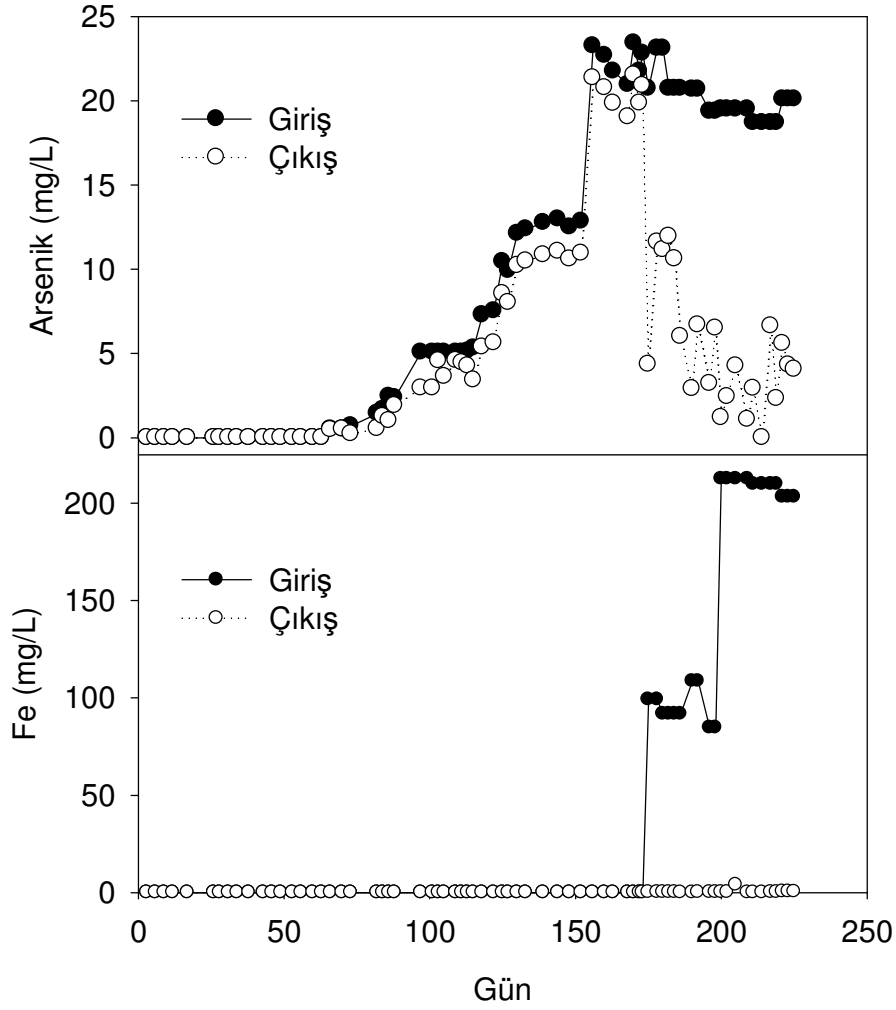
kadar çıkarılmıştır (Tablo 2). Bu süreçte reaktörde belirgin bir arsenik giderimi gözlenmemiş olup, giriş ve çıkış As konsantrasyonları birbirlerine oldukça yakındır (Şekil 8). İşletmenin 175-200 günleri arasında reaktör girişine 100 mg/L Fe(II) eklendikten sonra reaktör çıkışında As konsantrasyonu hızlı bir şekilde düşmüştür. İşletmenin 175-200 günleri arasında reaktör çıkışında ortalama As konsantrasyonu $7,5 \pm 3,5$ mg/L olup, As giderim performansı yaklaşık %63 olmuştur. Çıkıştaki As konsantrasyonunu daha fazla düşürebilmek için işletmenin 200. gününden sonra girişteki Fe konsantrasyonu 200 mg/L'ye çıkarılmıştır. Bu durumda reaktör çıkışındaki ortalama As konsantrasyonu $3,0 \pm 2,0$ mg/L olup, As giderim performansı %85'e yükselmiştir. Görüldüğü gibi girişteki Fe konsantrasyonunun artmasıyla As giderim performansı artış göstermiştir. Reaktörün 100 mg/L Fe(II) ile beslenmesi durumunda çıkış Fe değerleri genel olarak 0,1 mg/L'nin altındayken, Fe giriş konsantrasyonunun 200 mg/L'ye çıkarılmasıyla çıkış Fe değerleri 0,3-0,4 mg/L civarında kalmıştır.

Sonuçlardan da görüldüğü gibi Fe yokluğunda önemli bir As giderimi gözlenmemiştir. Bunun nedeni yüksek sülfür konsantrasyonlarında As'nin çözünmesi ve reaktör ortamının pH'ının nötral seviyelerde olmasıdır. Yapılan çalışmada reaktör ortamında As(V), As(III)'e indirgenmiş ve As_2S_3 oluşmuştur. Fakat reaktörde çözünmüş halde bulunan As_2S_3 'ün çökelek hali, ancak reaktörden alınan numunenin aşağıda belirtilen reaksiyon uyarınca dengenin sola kayması için pH'ının 5 ve altına düşürülmesi sonucunda elde edilebilir. Benzer veriler Newman ve ark. (1997) tarafından da sunulmuş olup, yüksek sülfür konsantrasyonlarında ve pH değerlerinde aşağıdaki reaksiyona göre As_2S_3 'ün tekrar çözünebileceği vurgulanmıştır.



Fakat Fe(II) varlığında As_2S_3 yerine FeAsS oluşabilir ve böylece su ortamından As(III) giderimi mümkün olabileceği vurgulanmıştır (Newman ve ark., 1997). Başka bir çalışmada ise; Teclu ve ark. (2008) kesikli reaktörlerde sülfat indirgeyen bakterilerin 1 ile 5 mg/L As'yi etkili bir şekilde çöktürebildiğini ve biyolojik olarak üretilen FeS'nin As adsorpsiyonunda oldukça etkili olduğunu belirtmiştir. Dolayısıyla, çalışmada As

gideriminin nedeni Fe varlığında, As'nin FeAsS şeklinde çökmesi veya As'nin oluşan FeS çökeleklerince adsorbe edilmesidir.



Şekil 8. Reaktör işletimi süresince pH ve alkalinite değişimi

4. Sonuçlar

Yapılan çalışmada Fe varlığında ve yokluğunda sülfat indirgeyen bakterilerle As(V) giderimi çalışılmıştır. As konsantrasyonunun kademeli olarak 20 mg/L'ye kadar artırılması reaktör performansını olumsuz bir şekilde etkilememiş olup, sülfat ve KOİ giderim performansları, sırasıyla, %76 ve %93 olmuştur. İşletme süresince ortalama

sülfat giderim hızı 3,75 g sülfat/(L.gün) olarak belirlenmiştir. Reaktör girişinde pH değeri 3,5-4,0'de olmasına rağmen sülfat indirgeme sırasında oluşan alkalinite nedeniyle reaktör çıkışında pH değeri 7,5 civarına yükselmiştir. Dolayısıyla, As varlığında sülfat indirgeyen bakteriler yüksek aktivite göstermişlerdir. Fe yokluğunda önemli bir As giderimi gözlenmemiştir. Fakat reaktör girişine 100 mg/L Fe(II) eklenmesi durumunda 20 mg/L As(V)'in yaklaşık %63'ü giderilmiştir. Reaktör girişindeki Fe(II) konsantrasyonun 200 mg/L'ye çıkarılmasıyla As(V) giderim verimi yaklaşık %85'e yükselmiştir. Fe varlığında As gideriminin mekanizması arseniğin FeAsS şeklinde çökmesi veya oluşan FeS'ye adsorplanmasıdır. Bu mekanizmanın daha ayrıntılı bir şekilde araştırılması gerekmektedir.

Kaynaklar

- Battaglia-Brunet F., Crouzet C., Burnol A., Coulon S., Morin S., Joulian C., 2012. Precipitation of arsenic sulphide from acidic water in a fixed-film bioreactor. *Water Res.*, 46, 3923-3933.
- Casiot C., Morin G., Juillot F., Bruneel O., Personne J.C., Leblanc M., Duquesne K., Bonnefoy V., Elbaz-Poulichet F., 2003. Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage (Carnoules creek, France). *Water Research*, 37, 2929-2936.
- Gault A.G., Cooke D.R., Townsend A.T., Charnock J.M., Polya D.A., 2005. Mechanisms of arsenic attenuation in acid mine drainage from Mount Bischoff, western Tasmania. *Science of the Total Environment*, 345, 219-228.
- Herrera P., Uchiyama H., Igarashi T., Asakura K., Ochi Y., Ishizuka F., Kawada S., 2007. Acid mine drainage treatment through a two-step neutralization ferrite-formation process in northern Japan: Physical and chemical characterization of the sludge. *Minerals Engineering*, 20, s1309-1314.
- Newman, D.K., Beveridge, T.J., Morel, F.M., 1997. Precipitation of arsenic trisulfide by *Desulfotomaculum auripigmentum*. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, s.2022-2028.
- Recio-Vazquez L., Garcia-Guinea J., Carral P., Alvarez A.M., Garrido F., 2011. Arsenic mining waste in the catchment area of the Madrid detrital aquifer (Spain). *Water Air Pollt.*, 214, s307-320.
- Teclu D., Tivchev g., Laing M., Wallis M., 2008. Bioremoval of arsenic species from contaminated waters by sulphate-reducing bacteria. *Water Research*, 42, s. 4885-4893.
- Williams M., 2001. Arsenic in mine waters: an international study. *Environmental Geology*, 40, s267-278.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 109Y374
Proje Başlığı: Asidik Maden Sızıntı Sularının Geçirgen Reaktif Bariyerler (Yerinde Arıtım) ve Anaerobik Perdeli Reaktörler (Dışarıda Arıtım) Kullanarak Arıtımı
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Proje Yürütücüsü: Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA Araştırmacı: Prof. Dr. Sinan UYANIK
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü, Göztepe-İstanbul
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK ve Yanan Kalkınma Bakanlığı
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15.02.2011-15.02.2013
Öz (en çok 70 kelime) Sülfidojenik AMS arıtımı amacıyla, çeşitli reaktör alternatifleri (örneğin, anaerobik perdeli reaktör, akışkan yataklı reaktör, elementel kükürt dolgulu reaktör ve anaerobik dolgu yataklı reaktör) incelenmiştir. Özellikle Cr(VI) ve As gibi ağır metallerin giderimine odaklanılmıştır. Metal giderim verimlerinin genellikle %99'un üzerinde olup, üretilen alkalinite ile giriş pH değerlerinin asidik değerlerden (2,0-3,0)'den nötral değerlere kadar yükseltilmesi sağlanmıştır. Sonuç olarak; sülfidojenik biyoprosesler; Cr(VI), Fe ve As içeren AMS arıtımı için başarılı şekilde kullanılabilir.
Anahtar Kelimeler: Sülfat indirgeme, asidik maden sızıntı suları, krom, arsenik, sülfür, ağır metal
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet ☐ Gerekli Değil ☒ Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: 1. Sahinkaya E, N. Dursun, B. Ozkaya, A.H. Kaksonen, "Use of landfill leachate as a carbon source in a sulfidogenic fluidized-bed reactor for the treatment of synthetic acid mine drainage" Minerals Engineering-Accepted 2. Sahinkaya E., M. Altun, S. Bektas, K. Komnitsas, "Bioreduction of Cr(VI) from acidic wastewaters in a sulfidogenic ABR" Minerals Engineering, 32, 38-44 (2012). 3. Sahinkaya E., A. Kilic, M. Altun, K. Komnitsas, P.N.L. Lens, "Hexavalent Chromium Reduction in a Sulfur Reducing Packed-Bed Bioreactor " Journal of Hazardous Materials, 219-220, 253-259 (2012). 4. Kostas K., Bazdanis G., Bartzas G., Zaharaki D., Sahinkaya E., "Prevention of groundwater contamination in waste disposal sites using composite reactive barriers" Protection and restoration of the environment XI, Thessaloniki, Greece, (3-6 July 2012). 5. Basdanis G., Komnitsas K., Sahinkaya E., Zaharaki D., "Removal of heavy metals from leachates using permeable reactive barriers filled with reactive organic/inorganic mixtures" Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics, Skiathos island, Greece (June 19-24, 2011)