

**SÜLFAT İNDİRGEYEN BAKTERİLERLE KROM VE  
ARSENİĞİN YÜKSEK-HIZLI BİYOREAKTÖRLERDE  
ARITIMI**

**BIOTREATMENT OF CHROMIUM AND ARSENIC USING  
SULFATE REDUCING BACTERIA IN HIGH-RATE  
BIOREACTORS**

**Müslüm ALTUN**

**Prof. Dr. F. Sema BEKTAŞ**

**Tez Danışmanı**

**Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA**

**Tez İkinci Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

**DOKTORA TEZİ**

olarak hazırlanmıştır.

2013

**Müslüm ALTUN**'un hazırladığı "**Sülfat İndirgeyen Bakterilerle Krom ve Arseniğin Yüksek-Hızlı Biyoreaktörlerde Arıtımı**" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI** 'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Doç. Dr. Uğur TAMER

Üye (Danışman)

Prof. Dr. F. Sema BEKTAŞ

Üye

Prof. Dr. Serap ŞENEL

Üye

Doç. Dr. Çiğdem ARPA ŞAHİN

Üye

Doç. Dr. Lokman UZUN

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

# ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

.../.../2013

Müslüm ALTUN

## ÖZET

# SÜLFAT İNDİRGEYEN BAKTERİLERLE KROM VE ARSENİĞİN YÜKSEK-HIZLI BİYOREAKTÖRLERDE ARITIMI

**MÜSLÜM ALTUN**

**Doktora, Kimya bölümü**

**Danışman: Prof. Dr. F. Sema BEKTAŞ**

**İkinci danışman: Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA**

**Haziran 2013, 115 sayfa**

Bu çalışmada, demir varlığında ve yokluğunda asidik karakterli atıksulardan krom ve arsenik türlerinin sülfidojenik koşullarda çalıştırılan yüksek hızlı biyoreaktörlerde giderimi araştırılmıştır. Krom giderimi anerobik perdeli reaktör (APR)'de, arsenik giderimi ise sabit yataklı kolon reaktörde araştırılmıştır. Dolayısıyla çalışma iki aşamalı olarak yürütülmüştür. İlk aşamada, APR'de sülfat (3500 mg/L), KOİ (2730 mg/L), Cr(VI) (35-200 mg/L), Fe(III) (100 mg/L) içeren yapay asidik atıksuların arıtımı incelenmiştir. Organik madde kaynağı olarak etanol kullanılmış ve çalışma süresince hidrolik alıkonma süresi (HRT) 1 gün olarak sabit tutulmuştur. Cr(VI) derişiminin 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) derişiminin 200 mg/L'ye arttırılması, 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 indirgenmesi sonucunda üretilen alkalinite nedeni ile arttırılmış suyun pH değeri nötrale yakın değerlere kadar (7,3-8,0) yükselerek, indirgenmiş Cr(III)'ün çökmesi kolaylaştırılmıştır. Sülfat indirgeme sonucunda üretilen sülfür ile Cr(VI) tamamen Cr(III)'e indirgenmiştir (giderim verimi >%99,6). Etanol oksidasyonu nedeni ile üretilen elektronların sülfata akış oranı %85,4±13,0 olarak bulunmuştur. 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. Reaktörde oluşan çökelekler üzerinde, x ışını difraksiyonu (XRD), x

ışını floresans (XRF), ikincil elektron mikroskopisi (SEM) ve elektron dağılım spektroskopisi (EDS) 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<sub>x</sub>S<sub>y</sub>) şeklinde çöktüğünü göstermiştir. Ortamdaki bir kısım kromun ise; amorf yapıdaki çökeleğe adsorbe edilmiş olabileceği sonucuna varılmıştır.

İkinci aşamada ise; yukarı akışkanlı sabit yataklı kolon reaktör kullanılarak sülfat (2000 mg/L), KOİ (1560 mg/L), As(V) (0,5-20 mg/L), Fe(II) (100-200 mg/L) içeren asidik atıksuların arıtımı incelenmiştir. Organik madde kaynağı olarak etanol kullanılmış ve çalışma süresince hidrolik alıkonma süresi (HRT) 9,6 saat olarak sabit tutulmuştur. Besin çözeltisine demir eklenmediğinde arsenik giderim oranı önemsiz değerlerde kalmış ve ortalama %8 olmuştur. Reaktördeki nötral/hafif alkali pH ve yüksek sülfür derişimi arseniğin H<sub>2</sub>As<sub>3</sub>S<sub>6</sub><sup>-</sup> şeklinde çözünür halde kalmasını sağlamıştır. Sentetik atıksuya 100 mg/L Fe(II) eklenmesi arsenik giderim oranını artırmış ve %63'e çıkarmıştır. Giriş demir derişiminin 200 mg/L ye çıkarılması arsenik giderim performansını daha da artırmış ve %85'e çıkarmıştır. Arsenik ve demir derişimleri değiştirilmeden başlangıç KOİ derişiminin yarıya düşürülmesi reaktör performansını iyi yönde etkilemiş ve ortalama arsenik giderim oranı %96'ya çıkmıştır. Biyoreaktördeki sülfidojenik aktivite sonucunda çıkış pH ve alkalinite değerleri sırasıyla 7,4 and 1736±239 mg CaCO<sub>3</sub>/L değerlerinde kalmıştır. Etanolden sülfata olan elektron akışı %72±10 olarak belirlenmiştir. Reaktörde sülfat indirgeyen bakterilerin (SİB) faaliyetleri sonucunda oluşan çökeleklerin karakterizasyonu için XRD, XRF, SEM, EDS, termal gravimetri (TG), diferansiyel termal gravimetri (DTG) ve Branuer-Emmet-Teller (BET) yüzey karakterizasyonu analizleri yapılmıştır. Yapılan incelemeler As(V)' in reaktörde As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (orpiment) şekline dönüştüğünü ve büyük olasılıkla FeS<sub>2</sub> üzerine adsorbe olduğunu göstermiştir. Ayrıca reaktördeki bakteri tür tanımlamasının yapılması amacıyla denatüre gradiyent jel elektroforez (DGGE) analizleri yapılmıştır.

Deneysel sonuçlar krom ve arsenik içeren atıksuların ve maden/metalurji endüstrisinde ortaya çıkan asidik atıksuların/sızıntıların sülfat indirgeyen bakterilerle uygun koşullarda arıtılabileceğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Asidik maden suyu, sülfat indirgeme, krom giderimi, arsenik giderimi, metal giderimi, anaerobik perdeli reaktör, yukarı-akışlı sabit yataklı kolon reaktör.

## **ABSTRACT**

# **BIOTREATMENT OF CHROMIUM AND ARSENIC USING SULFATE REDUCING BACTERIA IN HIGH-RATE BIOREACTORS**

**MÜSLÜM ALTUN**

**Doctor of Philosophy, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. F. Sema BEKTAŞ**

**Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA**

**June 2013, 115 pages**

In the present study, chromium and arsenic removal from synthetic acidic wastewater was investigated using high rate bioreactors operated in sulfidogenic conditions in both existence and absence of iron. Chromium and arsenic removal was investigated using anaerobic baffled reactor and up-flow fixed bed reactor, respectively. Hence, the study was conducted in two stages. In the first stage, biotreatment of synthetic acidic wastewater containing Cr(VI) (35–200 mg/L), Fe(III) (100 mg/L) and sulfate (3500 mg/L) was studied in an ethanol supplemented (2730 mg/L COD) anaerobic baffled reactor (ABR) at constant hydraulic retention time (HRT) of 1.0 day. Reactor performance was very high even at low pH (2.5–3.5) and high Cr(VI) concentration (200 mg/L). Sulfate reduction and COD oxidation degrees exceeded 80% and 90%, respectively, in all cases. The alkalinity generated due to the sulfidogenic oxidation of ethanol increased wastewater pH to almost neutral values (7.3–8.0) and facilitated precipitation of Cr(III) compounds. Electron flow from ethanol oxidation to sulfate reduction averaged  $85.4 \pm 13.0\%$ . The produced precipitates were retained in the ABR as a result of its compartmentalized structure and the presence of a sludge blanket acting as filter. XRD, XRF and SEM studies were carried out to identify the type and morphology of the precipitates formed and further elucidate Cr(VI) removal mechanisms. Cr(VI) precipitates as CrO(OH) as well as chromium sulfide

(Cr<sub>x</sub>S<sub>y</sub>). Part of chromium may be also adsorbed in amorphous precipitated phases.

In the second stage of the study, bioremoval of arsenic from synthetic acidic wastewater containing As(V) (0.5-20 mg/L), Fe(II) (100-200 mg/L) and sulfate (2000 mg/L) was investigated in an ethanol fed (780-1560 mg/L COD) anaerobic up-flow fixed bed column bioreactor at constant hydraulic retention time (HRT) of 9.6 h. Arsenic removal rate was negligible when iron was not supplemented to stock solution and averaged 8%. Neutral to slightly alkaline pH and high sulfide concentration in the reactor enabled arsenic to be in the form of dissolved H<sub>2</sub>As<sub>3</sub>S<sub>6</sub><sup>-</sup>. Presence of 100 mg/L iron in wastewater increased arsenic removal efficiency to 63%. Increasing influent iron concentration further to 200 mg/L improved the As removal performance to 85%. Decreasing influent COD to its half value was resulted in further improvement of the As removal efficiency to 96% when iron and arsenic concentrations were still 200 and 20 mg/L, respectively. During the sulfidogenic activity of bioreactor the effluent pH and alkalinity concentration averaged 7.4 and 1736±239 mg CaCO<sub>3</sub>/L. Electron flow from ethanol to sulfate averaged 72±10%. XRD, XRF, TG, DTG, SEM and EDS analysis were carried out in order to identify the precipitate generated during SRB activity. It is assumed that As(V) supplemented to reactor was precipitated in the form of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (orpiment) and adsorbed on FeS<sub>2</sub> within the reactor.

The experimental results prove the high efficiency of the process and its potential application to tackle environmental issues related with acidic wastewaters/leachates generated in the mining and metallurgical industry as well as in chromium and arsenic containing waste disposal sites.

**Keywords:** Acid mine drainage, sulfate reduction, chromium removal, arsenic removal, metal removal, anaerobic baffled reactor, up-flow fixed bed reactor.

## TEŞEKKÜR

En zor ve sıkıntılı zamanlarımda bana moral, güven ve çalışma azmi veren, tez çalışmalarımı ilgili olarak karşılaştığım güçlükleri aşmama yardımcı olmasındaki yönlendirici yaklaşım ve davranışlarından ötürü Sayın Prof. Dr. F.Sema BEKTAŞ'a (tez danışmanı),

Doktora tez çalışmalarımın tamamlanması noktasında değerli bilgi ve deneyimlerinden sonuna kadar faydalandığım ve benden hiçbir yardımını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Erkan ŞAHİNKAYA'ya (tez ikinci danışmanı),

Çalışmanın sonuca ulaştırılmasında tecrübesini paylaşan, yardım ve sıcaklığını esirgemeyen Sayın Dr. İlknur DURUKAN'a,

Deneysel çalışmalarımı tamamladığım Harran Üniversitesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarı çalışanlarına ve Mühendislik Fakültesi Dekanı değerli büyüğüm Sayın Prof. Dr. Bülent YEŞİLATA'ya

Doktora çalışmam süresince bana destek olan ve anlayış gösteren GAP Bölge Kalkınma İdaresi Başkanlığı'nın değerli yöneticilerine ve mesai arkadaşlarıma,

Hayatımın her alanında olduğu gibi doktora çalışmalarım sırasında da benden maddi ve manevi yardımlarını eksik etmeyen değerli aileme,

ve

Kızım, Ayşe Rana ALTUN' a

sevgilerimi sunuyorum.



# İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
ETİK.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Asidik Maden Suları.....	4
2.2. Asidik Maden Sularının İyileştirilme Yöntemleri.....	10
2.2.1. Asidik Maden Sularının Abiyotik Yöntemlerle İyileştirilmesi.....	11
2.2.1.1. Aktif yöntemler.....	11
2.2.1.2. Pasif yöntemler.....	11
2.2.2. Asidik Maden Sularının İyileştirilmesi ve Metal Geri Kazanımı için Kullanılan Sülfat İndirgeme Temelli Biyoprosesler.....	13
2.2.2.1. Pasif yöntemler.....	15
2.2.2.2. Aktif yöntemler.....	18
2.3. Biyojenik Krom ve Arsenik Giderimi ile İlgili Literatür Taraması.....	22
2.3.1. Krom Giderimi.....	22
2.3.2. Arsenik Giderimi.....	31
3. MATERYAL VE METOT.....	38
3.1 Çalışmada Kullanılan Biyoreaktörler.....	38
3.1.1 Anaerobik Perdeli Reaktör (APR).....	38

3.1.2 Yukarı Akışlı Sabit Yataklı Anaerobik Kolon Reaktör .....	40
3.2 Deneysel Koşullar .....	42
3.2.1 Anaerobik Perdeli Reaktörde Krom Giderimi.....	42
3.2.1.1 Kesikli Reaktörlerde Abiyotik Krom Giderimi.....	43
3.2.2 Yukarı Akışlı Sabit Yataklı Kolon Reaktörde Arsenik Giderimi .....	44
3.2.2.1 Arseniğin Biyojenik Demir Sülfür Çökeleşimine Adsorpsiyonu .....	46
3.3 Analitik Teknikler .....	47
3.3.1 Anaerobik Perdeli Reaktörde Krom Giderimi.....	47
3.3.2 Yukarı Akışlı Sabit Yataklı Kolon Reaktörde Arsenik Giderimi .....	48
3.3.2.1 Denatüre gradyant jel elektroforez (DGGE) .....	50
3.3.3 Minerolojik Çalışmalar .....	51
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	52
4.1 Sentetik Asidik Maden Sızıntı Sularının Anaerobik Perdeli Reaktör (APR) Kullanarak Arıtımı: Krom (VI) Giderimi .....	52
4.1.1 Sülfat İndirgenmesi ve KOİ Yükseltgenmesi .....	52
4.1.2 Sülfat İndirgenmesi için Elektron Akışı .....	57
4.1.3 Alkalinite Üretimi ve Krom Giderimi.....	59
4.1.4 Kesikli Reaktörlerde Krom Giderimi .....	69
4.1.5 Minerolojik çalışmalar.....	74
4.2 Sentetik Asidik Maden Sızıntı Sularının Yukarı Akışlı Sabit Yataklı Anaerobik Kolon Reaktörler Kullanarak Arıtımı: Arsenik(V) giderimi .....	82
4.2.1 Sülfat İndirgenmesi ve KOİ Yükseltgenmesi .....	82
4.2.2 Sülfat İndirgenmesi için Elektron Akışı ve Sülfür Geri Kazanımı .....	85
4.2.3 Reaktör İşletimi Süresince pH ve Alkalinite Değişimi .....	86
4.2.4 Reaktör İşletimi Süresince As ve Fe Giderimi .....	87
4.2.5 Arseniğin Biyojenik Demir Sülfür Çökeleşimine Adsorpsiyonu .....	93
4.2.6 Denatüre Gradyant Jel Elektroforez (DGGE) .....	98
4.2.7 Minerolojik Çalışmalar .....	100

5. SONUÇLAR .....	104
KAYNAKLAR.....	106
ÖZGEÇMİŞ .....	115

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. A) Eski bir demir madeni örneği B) Eski bir kömür madeni örneği (Güney Afrika) .....	7
Şekil 2.2. Maden atık suyu arıtma tesisi (Güney Afrika) .....	8
Şekil 2.3. Asidik maden sularının biyolojik ve abiyotik iyileştirme stratejileri.....	10
Şekil 2.4. Asidik maden suyu tarafından kirletilmiş suların pasif, sülfat indirgeme temelli iyileştirme uygulamaları: A) Yüzeyaltına substrat enjeksiyonu, B) geçirgen reaktif bariyerler, C) filtrasyon yatakları, D) anoksik havuzlar, E) anaerobik sulak alanlar .....	16
Şekil 2.5. Anaerobik atıksu arıtımında kullanılan çeşitli sürekli akışlı reaktörler ...	20
Şekil 2.6. Batı Tazmanya'da Bischoff maden sahasında oluşan asidik maden sızıntı sularına ait bazı fotoğraflar .....	34
Şekil 2.7 (A) $As_2S_3$ çökeleği oluşmadan önce ve sonra kesikli reaktöre ait görüntü (B) <i>D. auripigmentum</i> 'un 8 günlük inkübasyondan sonra $As_2S_3$ çöktürdüğünü gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	36
Şekil 2.8. Battaglia-Brunet ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada reaktörde sarı renkli orpiment ( $As_2S_3$ ) birikimi .....	37
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan anaerobik perdeli reaktöre ait resim görüntüsü ..	39
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan anaerobik perdeli reaktöre ait şematik görüntü... 39	
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan yukarı akışlı sabit yataklı anaerobik kolon reaktöre ait resim görüntüsü.....	41
Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan yukarı akışlı sabit yataklı anaerobik kolon reaktöre ait şematik görüntü .....	41
Şekil 4.1. Sülfat ve $KO_1$ derişimlerinin besin çözeltisinde ve Anaerobik Perdeli Reaktörün farklı bölmelerinde işletme süresi boyunca değişimi. ....	54
Şekil 4.2. Anaerobik Perdeli Reaktörde etanol oksidasyonundan oluşan elektronların sülfat indirgenmesine akan yüzdesi .....	58
Şekil 4.3. Anaerobik Perdeli Reaktörde pH, çıkış alkalinite ve çözünmüş sülfür derişimlerinin işletme süresi boyunca değişimi.....	61
Şekil 4.4. Anaerobik Perdeli Reaktörde $Cr(VI)$ derişimlerinin işletme süresi boyunca değişimi.....	62
Şekil 4.5. Anaerobik Perdeli Reaktörde toplam krom derişimlerinin işletme süresi boyunca değişimi.....	63

Şekil 4.6. Anaerobik Perdeli Reaktörde toplam Fe derişimlerinin işletme süresi boyunca değişimi.....	67
Şekil 4.7. Hidrojen sülfür ile pH arasındaki ilişkiyi gösteren diyagram [14] .....	68
Şekil 4.8. Kesikli reaktörlerin sülfür eklemeyen önceki (soldaki) ve sonraki (sağdaki) görünüşleri.....	70
Şekil 4.9. Birinci set kesikli deneylerde Cr(VI), artık sülfür ve pH değerlerinin başlangıç sülfür derişimine göre değişimi.....	71
Şekil 4.10. APR' den alınan numunelerde Cr(VI) ölçümü sırasında meydana gelen renk değişimi .....	71
Şekil 4.11. Kesikli reaktörlerde Cr(VI) indirgenmesi ve oluşan Cr(OH) <sub>3</sub> çökeleği .	72
Şekil 4.12. İkinci set deneylerde, zamana göre Cr(VI) gideriminin araştırıldığı çalışma düzeneği .....	73
Şekil 4.13. İkinci set kesikli kinetik deneylerde Cr(VI), sülfür ve pH değerlerinin zamana göre değişimi .....	73
Şekil 4.14. Çökeleğe ait XRD grafiği (1: Kuartz SiO <sub>2</sub> , 2: kuprit Cu <sub>2</sub> O, 3: zinsit ZnO, 4: guyanait CrO(OH), 5: krom bakır sülfür Cr <sub>2</sub> CuS <sub>4</sub> , 6: kovellit CuS, 7: pirit FeS <sub>2</sub> , 8: kalkopirit CuFeS <sub>2</sub> , 9: sfalerit ZnS) (% 5 a/a kuartz numunede standart olarak kullanılmıştır) .....	75
Şekil 4.15. Kesit yüzeyinden SEM-Backscatter electron (BSE) görüntüleri ve her bir çökeleğe ait EDS analizleri (A) CrO(OH) ve bazı krom sülfürler, (B) CrO(OH) ve bazı krom ve demir sülfürler, (C) CuFeS <sub>2</sub> , FeS <sub>2</sub> ve ZnS, (D) ağırlıklı olarak ZnS, (E) Amorf faz .....	77
Şekil 4.16. Amorf haldeki demir sülfüre ait (a) SEM-backscatter electron (BSE) görüntüsü (b) amorf yapının EDS analizi.....	78
Şekil 4.17. pH 7' de 5 mg/L Cr(VI) ile FeS' ün reaksiyonu sonucunda oluşan çökeleğe ait yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü, (Koyu bölgeler, reaksiyona girmemiş FeS mineralidir).....	80
Şekil 4.18 Reaktör işletimi süresince sülfat, KOİ ve sülfür derişimlerinin değişimi	84
Şekil 4.19. Reaktör işletimi süresince sülfat indirgeme amacıyla kullanılan elektronların oranı ve kükürt geri kazanım oranları .....	85
Şekil 4.20. Reaktör işletimi süresince pH ve alkalinite değişimi.....	86
Şekil 4.21. Reaktör işletimi süresince giriş ve çıkış çözeltilerindeki toplam Fe ve As derişimlerinde meydana gelen değişimler .....	88
Şekil 4.22. As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ve tioarsenik bileşiklerinin pH ve sülfür ile ilişkisini gösteren diyagram.....	89

Şekil 4.23. Periyot II-VI arasında reaktörden alınan sıvı örneğin pH' ının düşürülmesi ile elde edilen orpiment ( $As_2S_3$ ) çökeleği.....	90
Şekil 4.24. Arsenit ve arsenat türlerinin pH değerlerine göre dağılımı.....	93
Şekil 4.25. Biyojenik olarak oluşturulmuş çökeleğe ait resimler.....	95
Şekil 4.26. Biyojenik olarak oluşturulmuş çökeleğin kurutulmasından sonra elde edilen görüntü.....	95
Şekil 4.27. Biyojenik olarak oluşturulmuş çökelek üzerine As(III) ile yapılan adsorpsiyona ait kinetik çalışma (Fe-S: 6 g/L; As(III): 60 mg/L; pH: 7,40; sıcaklık: 25 °C) .....	97
Şekil 4.28. DGGE analizi ile elde edilen bantlardan izole edilen gen dizilerinin görüntüsü .....	98
Şekil 4.29. Çökeleğe ait XRD analizi sonuçları (Q: kuartz $SiO_2$ , A: aragonit $CaCO_3$ , C: kalkit $CaCO_3$ , P: pirit $FeS_2$ , S: sülfür S).....	101
Şekil 4.30. Çökeleğe ait SEM–backscatter electron (BSE) görüntüleri.....	102
Şekil 4.31. Çökeleğe ait TG analizi sonucunda sıcaklıkla % ağırlık değerlerinde meydana gelen değişim .....	102
Şekil 4.32. Çökeleğe ait DTG analizi sonucunda sıcaklıkla % ağırlık değerlerinde meydana gelen değişim .....	103

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: Asidik maden suyu kaynakları .....	6
Çizelge 2.2: Resmi zararlı madde seviyeleri.....	9
Çizelge 2.3: Arsenik giderim yöntemleri .....	32
Çizelge 2.4: Farklı maden sahalarında gözlenen asidik maden sızıntı sularının özellikleri ve arsenik derişimindeki değişmeler .....	33
Çizelge 3.1: Çalışma süresince anaerobik perdeli reaktörün işletim koşulları (Giriş sülfat: 3500 mg/L ve KOİ: 2730 mg KOİ/L).....	43
Çizelge 3.2: Çalışma süresince sabit yataklı reaktörün işletim koşulları (Giriş sülfat: 2000 mg/L) .....	45
Çizelge 3.3: Metal analizleri için kullanılan AAS' ye ait sistem ayarları .....	49
Çizelge 4.1: Anaerobik perdeli reaktörde kararlı koşullarda KOİ yükseltgenme ve sülfat indirgenme performansları .....	55
Çizelge 4.2: Biyolojik olarak Cr(VI) gideren sistemlerin karşılaştırılması .....	66
Çizelge 4.3: Çökeleğe ait kantitatif analiz sonuçları .....	76
Çizelge 4.4: DGGE bantlarındaki DNA dizilerinin BLAST analizleri sonucunda en yakın bakteri türleri .....	99
Çizelge 4.5: Çökelek bileşimi.....	100

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Kısaltmalar

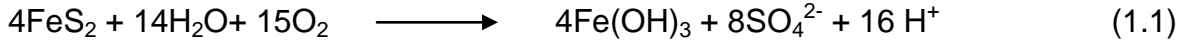
AMS	Asidik Maden (Sızıntı) Suyu
APR	Anaerobik Perdeli Reaktör
SRT	Çamur Alıkonma Süresi
HRT	Hidrolik Alıkonma Süresi
SİB	Sülfat İndirgeyen Bakteriler
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Bikarbonat
H <sub>2</sub> S	Hidrojen Sülfür
FeS <sub>2</sub>	Pirit
FeAsS	Arsenopirit
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Cipsiyum
CrO(OH)	Guyanait
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Orpiment
XRD	X Işını Difraksiyonu
XRF	X Işını Floresansı
SEM	İkincil Elektron Mikroskopisi
EDS	Enerji Dispersif Spektrometresi
TG	Termal Gravimetri
DTG	Türetilmiş Termal Gravimetri
PCR	Polimeraz Zincir Reaksiyonu
DGGE	Denatüre Gradyent Jel Elektroforez
BET	Branuer-Emmet-Teller analiz cihazı



## 1. GİRİŞ

Maden işletmeciliğinde, sülfür minerallerinin işlenmesi, demir ve sülfürün yükseltgenmesine neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak, "asidik maden suyu" (AMS) adı verilen, asidik karakterde, ağır metal ve sülfat içeren atık su meydana gelmektedir. AMS, proses sırasında hava ve suyun sülfür içeren minerallerle (özellikle pirit; FeS<sub>2</sub>) etkileşimi sonucu oluşmaktadır [1,2].

Bu reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir;



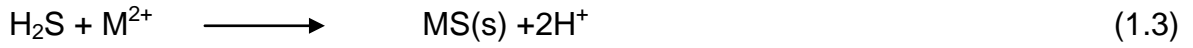
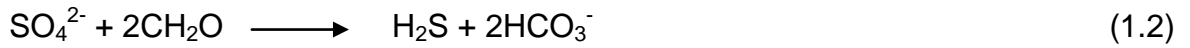
Diğer sülfür mineralleri de benzer şekilde oksitlendiğinden, AMS' lerde Fe' nin yanı sıra, Cu, Fe, Zn, Al, Pb, As, Cd, gibi ağır metallere de yüksek derişimde rastlanmaktadır Dolayısıyla ağır metal içeren söz konusu atık suların, göllere, nehirlere vs. karışması büyük bir kirliliğe neden olmakta, bitkisel ve hayvansal biyotaya büyük zarar verebilmektedir [3].

AMS' de çözülmüş organik karbon içeriği oldukça düşüktür (genellikle <10 mg/L) [4]. Biyolojik indirgenme sırasında H<sub>2</sub>S oluşması için gerekli olan elektron ve karbonun sağlanması için dışarıdan uygun bir karbon kaynağının ortama eklenmesi gerekmektedir. Bu amaçla kullanılabilir karbon ve elektron kaynakları çoğunlukla etanol, laktat, asetat, format ve hidrojenidir [5].

AMS, diğer ağır metallerin yanı sıra yüksek miktarlarda krom ve/veya arsenik türleri içerebilmektedir. Kromun dünya çapında birçok endüstriyel proseste yoğun olarak kullanılması, yer altı/yer üstü sularında ve toprakta kirlenmelere neden olmaktadır. Akut olarak toksik ve kanserojenik olan Cr(VI)'nın kimyasal veya biyolojik yöntemlerle indirgenerek daha az çözünen Cr(III) haline dönüştürülmesi bir detoksifikasyon yöntemi olarak kullanılmaktadır.

Arseniğin ve diğer ağır metallerin, yer altı ve yer üstü sularında yüksek derişimlerde bulunması, insanlar için olduğu kadar diğer yaşayan organizmalar için de ciddi derecede sorunlar teşkil etmektedir [6]. Söz konusu kirletici, kimyasal ve/veya biyolojik yollarla giderilebilmektedir. Arseniğin mikroorganizmalar aracılığı ile biyolojik giderim mekanizması üç şekilde gerçekleşebilir; (i) hücre dışı toplanim/çökme, (ii) hücre yüzeyi adsorpsiyonu veya kompleksleşmesi, (iii) hücre içi toplanim [7].

AMS'nin arıtılması için kimyasal ve biyolojik olmak üzere iki ana yöntem uygulanmaktadır. Son yıllarda, AMS ve yüksek derişimde ağır metal içeren atık suların arıtımında, geleneksel kimyasal yöntemlere alternatif olarak, sülfat indirgeyen biyoreaktörlerin kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır [8-10]. Karbon ve elektron kaynağı olarak basit yapıllı organik bir bileşimin kullanılmasıyla, sülfat, mikrobiyal olarak sülfüre (H<sub>2</sub>S) indirgenmekte ve oluşan sülfürle ağır metaller çok az çözünen çökelekler oluşturmaktadırlar. Üstelik indirgenme sırasında oluşan bikarbonat, aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi atık su ortamının pH' nı yükseltmektedir:



Sonuç olarak bu yöntemle, tek bir reaktör kullanılarak, atık su içeriğindeki sülfat ve metal(ler) ortamdan uzaklaştırılmakta, daha nötral değerlerde pH elde edilmekte ve metal geri kazanımı mümkün kılınabilmektedir [11].

Literatürde AMS arıtımında sülfat indirgeyici "askıda büyüme" [12-15] ve "bağlı büyüme" [11,16] biyoprosesleri ile "biyofilm" gibi düşük hidrolik alıkonma süresinde (HRT) yüksek arıtım oranları gösteren biyoreaktörlerin kullanımına rastlanılmaktadır.

Anaerobik perdeli reaktörler (APR), yukarı akışkanlı anaerobik çamur yataklı reaktörlerin, çeşitli bölmelere (perdelere) ayrıldığı, modifiye edilmiş şeklidir. Reaktörler perdelerle ayrılarak kısmen piston akış koşulları elde edilebileceği gibi, anaerobik proseslerde doğal bir faz ayrımı elde edilmiş olur. Reaktörün ilk bölmelerinde ağırlıklı olarak fermentatif ve asetojenik bakteriler bulunurken, son bölmelerinde metanojenik bakteriler baskın hale geçer. Böylece, her iki mikroorganizma türü için kendiliğinden en uygun büyüme koşulları gelişir. Dolayısıyla, tek bir bölme içerisinde çok basamaklı bir arıtım sistemi elde edilmiş olur. APR'de meydana gelebilecek düşük ve yüksek akış hızlarında, bakterilerin ortamdan uzaklaştırılması en aza indirilerek, herhangi bir ayarlamaya gerek kalmadan aktif biyolojik sabit materyaller olarak kalmaları sağlanır. Biyokütle akışı, çeşitli bölmelerden geçmeye zorlanarak, alıkonma süresi uzatılmıştır [8]. Çeşitli bölmelere paylaştırılan biyolojik aktif çamur sayesinde, mikroorganizmanın sert

çevresel koşullardan (düşük pH, yüksek metal derişimi vs.) daha az etkilenmesi sağlanmaktadır [17].

Sabit yataklı biyoreaktörlerde biyokütle, partiküller üzerine immobilize edilir. Bu partiküller destek materyali olarak görev alırlar ve sıvı ile beraber hareket etmezler. Sabit yataklı reaktörlerin inşası ve işletmesi kolay olmakla beraber madde transferi sırasında engellemeler meydana gelebilir. Sistemin çalıştırılması sırasında göz önünde bulundurulması gereken parametreler, reaktör içerisinde meydana gelebilecek basınç azalmaları ve kolon boyutlarının reaksiyon hızlarına olan etkisi şeklinde sıralanabilir. Sabit yataklı reaktörde substrat; aşağı, yukarı yönlü ve geri dönüşümlü olarak reaktöre verilebilir. Substrat akış hızının reaksiyon hızını etkilediği durumlarda geri dönüşümlü sistem kullanılır. Bu şekilde akış hızı ayarlanarak istenilen reaksiyon hızlarına ulaşılabilir. Endüstriyel uygulamalarda ise yukarı yönlü sistem, aşağı yönlü sistemden daha fazla tercih edilir. Bunun sebebi akışın aşağı yönlü olması durumunda reaktör içerisindeki destek materyalinde sıkışma meydana gelmesi, böylelikle homojen bir akış elde edilememesidir [18].

Sunulan çalışmada, asidik maden suyunun simüle edildiği besin çözeltisinde bulunan yüksek derişimlerdeki krom ve arsenik, sülfat indirgeyen bakterilerin (SİB) aktiviteleri sonucunda sırasıyla anaerobik perdeli reaktörde (APR) ve anaerobik yukarı akışkanlı sabit yataklı kolon reaktörde mezofilik koşullarda giderilmeye çalışılmıştır. Farklı derişimlerdeki demirin krom ve arsenik giderimine olan etkisi incelenmiştir. Reaktörlerde meydana gelen ağır metal gideriminin SİB tarafından enzimatik mi yoksa kimyasal yollarla mı olduğu araştırılmıştır. Reaktör ortamında sülfidojenik koşullarda oluşan, ağır metallerin gideriminde önemli rol üstlenen ve nötral pH' larda oldukça kararlı olan demir sülfür bileşiği ile ilgili adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır. Reaktörle yapılan çalışmalar sonlandırıldıktan sonra reaktör ortamından elde edilen aktif çamur ve çökelek karışımı örnekleri ile XRD, XRF, TG, DTG, SEM ve EDS analizleri yapılmış, böylelikle ağır metallerin giderim mekanizması açıklanmaya çalışılmış ve oluşan çökeleklerin karakterizasyonu yapılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Asidik Maden Suları

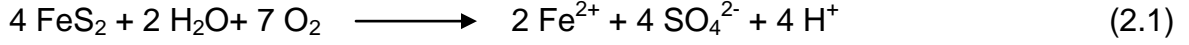
Madencilik faaliyetleri sonucunda altın, bakır, nikel, alüminyum, çinko vb içeren belirli mineraller asidik maden sularına sebep olurlar ve bu durum suyollarına ve biyoçeşitliliğe uzun dönemli zararlar verebilir. Bunun yanı sıra metal madencilik endüstrisi tarafından oluşturulan atıksular, insan sağlığına ve ekolojiye çok ciddi etkileri olan siyanür ve ağır metaller gibi büyük miktarda zehirli maddeler içerebilirler [19].

Maden işletmeciliği, oksijen ve suyun yer altındaki derin jeolojik çevre ile temasa geçerek indirgenmiş halde bulunan minerallerin yükseltgenmesine sebep olur. Yükseltgenme, söz konusu mineraller yüzeye çıkartıldığında da meydana gelir. En çok bulunan indirgenmiş mineral ailesini ise kükürtlü mineraller oluşturur. Birçok sülfid mineral çeşidi vardır ve bunlardan en önemlisi demir sülfürlerdir. Kükürt minerallerinin su ve oksijen varlığındaki yükseltgen koşullara maruz bırakılması durumunda asidik ve sülfat yönünden zengin içerikli maden suları oluşur. Asidik maden sularındaki (AMS) metal kirliliği ise, yükseltgenen kükürt mineralinin çeşidine ve miktarına veya kayalarda bulunan gang minerallerinin tipine bağlıdır.

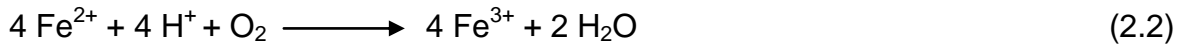
FeS<sub>2</sub> (pirit), disülfid grubunun en önemli üyesi olduğu kadar yer kürede en fazla bulunan kükürtlü mineral olma özelliğine sahiptir ve birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır [20]. Son zamanlarda FeS<sub>2</sub> ile yapılan araştırmalar daha çok yükseltgenme kimyası ile ilgilidir. Piritin yükseltgenmesi hidrometalurji, kömür bilimi, elektrokimya, yoğunlaşmış madde fiziği, maden mühendisliği, mineral işlemeciliği, toprak bilimi ve jeoloji gibi birçok disiplin için önem arz etmektedir [21-23]. Madencilik ve mineral endüstrisinin son zamanlarda karşılaştığı en büyük problem, piritin yükseltgenmesi ile ilgilidir. Bu durum asidik maden suları veya asidik kaya sularının oluşmasına sebep olmaktadır. Asidik maden/kaya suları; atıklarda, yüzey toprağında bulunan kükürt minerallerinin yükseltgenmesi veya madencilik ve mineral işlemeciliği operasyonları sonucunda kükürt minerallerinin açığa çıkması sonucu oluşan düşük pH'a sahip sızıntılar olarak tanımlanmaktadır [24]. Söz konusu AMS probleminin önemi, kükürt minerali içeren birçok temel metal, kıymetli metal, uranyum ve kömür içerikli maden yataklarının cevher veya çevredeki atık kaya tabakaları halinde bulunmasından kaynaklanmaktadır [25]. Söz konusu cevher ve madenlerin işlenmesinden hemen sonra kükürt mineralleri

suya ve havaya maruz kalarak çok hızlı bir şekilde yükseltgenmektedir. Buradaki yükseltgenmenin *Thiobacillus ferrooxidans* adlı asidofilik bakteri tarafından katalizlendiği bilinmektedir [26].

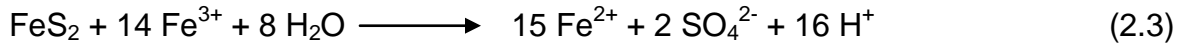
MS<sub>2</sub> şeklindeki kükürtlü minerallerin yükseltgenmesi sırasında ortama proton salınır. Pirit yükseltgenmesi aşağıdaki reaksiyon ile açıklanabilir [27].



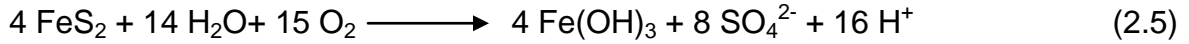
Oluşan Fe<sup>2+</sup> daha sonra aşağıdaki reaksiyona göre Fe<sup>3+</sup>'e yükseltgenir ve bu sırada proton tüketilir.



Meydana gelen Fe<sup>3+</sup>, sonradan daha fazla piritin yükseltgenmesi için elektron alıcı olarak davranabilir veya hidroliz olabilir. Aşağıda belirtilen söz konusu reaksiyonlara göre her iki durumda da ortama tekrar daha fazla proton verilir.



Meydana gelen reaksiyonlarla ilgili genel ifade aşağıdaki şekildedir.



Diğer kükürtlü mineraller de piritte benzer şekilde yükseltgenerek ortama proton ve sülfat salarlar. Fakat MS şeklindeki metal-sülfürler ortama proton salmazlar. Bu durum aşağıdaki reaksiyonda (sfalerit yükseltgenmesi) gösterilmiştir.



Ortama verilen protondan kaynaklanan asidik koşullar, ortamda daha fazla metal oksidinin ve karbonatın çözünmesini sağlar.

AMS' de asit oluşma oranını belirleyen faktörler aşağıdaki şekilde sıralanmıştır:

- pH
- Sıcaklık
- Gaz fazındaki oksijen içeriği (eyer doygunluk %100' den az ise)
- Su fazındaki oksijen derişimi
- Suyun doygunluk derecesi
- Fe<sup>3+</sup> ün kimyasal aktivitesi

- Açığa çıkan metal sülfidlerin yüzey alanı
- Asit oluşumu için gerekli kimyasal aktivasyon enerjisi
- Bakteriyal aktivite

Aşağıdaki tabloda ise birincil ve ikincil olarak ikiye ayrılmış AMS oluşum kaynakları gösterilmektedir.

Çizelge 2.1: Asidik maden suyu kaynakları

Birincil kaynaklar	İkincil Kaynaklar
Maden kaya yığını	Çamur havuzu giderimi
Atık göleti/havuzu/rezervuarı	Kaya parçaları
Yer altı ve açık madencilik çalışmaları	Yüksek derişimli gider rezervuarları
Pompananan veya doğal olarak tahliye olan yer altı suyu	Stoklamalar
Rehabilite alanlarına taşınmış yüzey topraklarında meydana gelen sızıntı	Yol kenarlarında bulunan yüksek derişimdeki saçılmalar/dökülmeler
Yollarda, barajlarda vs. dolgu materyali olarak kullanılan kaya	Acil durum havuzları

AMS oluşumundan sonra ortamda kalkerli materyallerin olmaması durumunda üretilen asit maden atıklarını ve yüzeydeki ağır metalleri çözer. Daha sonra oluşan zehirli çözelti yağmur suyu veya eriyen karla çevreye yayılır ve canlılara zarar verir. AMS, atık kaynağının yapısına bağlı olarak yüksek derişimlerde sülfat, demir, kurşun, bakır, nikel, çinko veya gümüş içerir ve genellikle pH 7,0' ın oldukça altındadır. AMS' nin özellikleri madenden madene farklılıklar gösterir ve genellikle maden atıksularındaki metal derişimi ve asidite, düzenleyici standartların birkaç katı büyüklüktedir. Eğer AMS toplanmadan ve rehabilite edilmeden çevreye bırakılırsa, kontrolsüz bir şekilde yer altı sularını ve yerel su kaynaklarını kirletebilir bitkilere, vahşi yaşama ve balıklara çok ciddi zararlar verebilir [28].

Güney Afrika, kendisi ve diğer ülkeler için stratejik öneme sahip birçok minerale sahiptir. Söz konusu ülkede gerçekleştirilen madencilik faaliyetleri dünyada yapılan faaliyetler içerisinde en ileri ve teknolojik olarak en yüksek düzeydedir. Güney Afrika'da çevresel etkileri yönetmenin temel amacı madencilik atıksuyu kalıntılarını en aza indirmek için ölçümler ve düzenlemeler tasarlamaktır. Şekil 2.1(A)'da

Güney Afrika'da terk edilmiş eski bir metal fabrikası gösterilmektedir [29]. Bu fabrikadaki madencilik faaliyetleri 1980'lerde bitmesine rağmen hala önemli derecede asidik karakterli su çevreye yayılmaktadır. Burada pirit içeriği, su kirliliğinin en büyük kaynağıdır. Pirit hava ile temas halindeyken sülfirik asit oluşumuna sebep olur ve oluşan asidik su maden çalışmalarını sonucu ortaya çıkan tuzları ve ağır metalleri çözer. Koyu kırmızı-kahve renkli ve pH'ı 2,5 olan su alanda hala yer almaktadır.



Şekil 2.1. A) Eski bir demir madeni örneği B) Eski bir kömür madeni örneği (Güney Afrika)

Güney Afrika' da bulunan ve Şekil 2.1(B)' de gösterilen terk edilmiş kömür madeninde ise, önceden yer altında yapılmış madencilik faaliyetlerinin sonucu çöken obrukta biriken atık su, yer altı ve yer üstü sularını kirletmekte ve su kalitesini etkilemektedir [29]. Burada bulunan kömür tabakaları, pirit ile bağlantılıdır ve oluşan atık su yerel suyollarına dâhil olur. Söz konusu atık su yüksek toplam çözünmüş katı (TDS) içeriğine ve düşük pH'ya sahiptir. Atık suyun yüzey ve çevresine ve ekosistemine karışmaması için birçok baraj inşa edilmiştir.

Sonuç olarak bütün madenler sonunda kapatılır ve eğer atık su kontrol edilmezse asitleşerek ekolojik sisteme katılabilir. Eski maden ocakları için çevresel etkileri en aza indirmenin yolu, suyun çevreye karıştığı yerde bir atık su arıtma veya desalinasyon tesisi kurmaktır. Şekil 2.2'de Güney Afrika' da bulunan bir maden işletmesine ait bir atık su arıtma tesisi gösterilmektedir. Söz konusu tesis atık suyu; içme, endüstriyel veya tarımsal kullanım standartlarına uygun hale getirir.



Şekil 2.2. Maden atık suyu arıtma tesisi (Güney Afrika)

Çevresel etkileri bakımından asidik maden suyu (AMS) göçünün kontrol edilmesi, kaynakta engellenmesi veya en aza indirilmesi çok önemlidir. Su, kirleticiler için temel dolaşım aracıdır ve sonuç olarak AMS göçünün kontrol edilmesi su akışının kontrol edilmesine bağlıdır. Suyun, asit oluşumunun olduğu bölgeye girişi aşağıdaki şekillerde kontrol edilebilir:

- Yüzey suyunun yönünün kirlilik kaynağı sahaya girmeden saptırılması
- Yer altı suyunun kirlilik kaynağı sahaya olan sızıntısını önlemek
- Hidrolojik su kaynaklarının etkilenmiş alana olan sızıntısının önlenmesi
- Asit üreten atıkların kontrollü olarak yerleştirilmesi

AMS rehabilitasyonu için geleneksel yöntem, ortam pH değerinin demir yükseltgeyen bakterilerin eşik değerlerinin üzerine, bir alkalinite kaynağı kullanarak çıkartmak, böylelikle asit oluşum hızını düşürmek prensibine dayanmaktadır. Bu durumun aşağıda belirtilen faydaları vardır:

- Asiditenin giderilmesi
- pH' ın yükselmesi
- Ağır metallerin giderilmesi
- Yeteri kadar kalsiyum eklenmesi sonucu oluşan kalsiyum sülfat sayesinde, sülfat gideriminin gerçekleşmesi

Maden atık sularının kalitesi ve izlenmesi ile ilgili düzenleme ve statüler gün geçtikçe daha da bağlayıcı olmakta fakat hükümetten hükümete farklılıklar



göstermektedir. Örneğin, Kanada Metal Maden Sıvı Atıkları Düzenlemeleri ve Rehberinde, Çizelge 2.2'de belirtilen metal maden işletmeciliği proses atık suyunda resmi olarak izin verilen zehirli madde ve pH seviyeleri gösterilmiştir [30].

Çizelge 2.2: Resmi zararlı madde seviyeleri

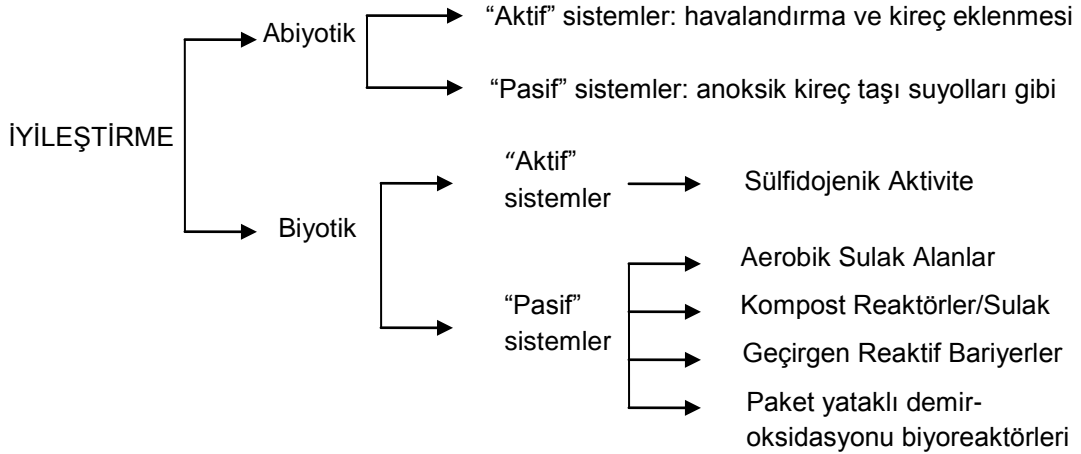
Madde/pH	Maksimum aylık aritmetik ortalama derişim	Kompozit örnekte bulunan maksimum derişim	Örnek alıcıda (grab sampler) bulunan maksimum derişim
Arsenik (mg/L)	0,5	0,75	1,0
Bakır (mg/L)	0,3	0,45	0,6
Kurşun (mg/L)	0,2	0,30	0,4
Nikel (mg/L)	0,5	0,75	1,0
Çinko (mg/L)	0,5	0,75	1,0
Toplam askıda madde (TSM) (mg/L)	25,0	37,5	50
Radyum-226 (pCi/L)	10,0	20,0	30,0
pH	6,0	5,5	5,0

Çeşitli bölgesel Temiz Su Kanunları, çevre ile ilgili kurumların, su kirliliğine sebep olabilecek endüstriyel operasyonlara ve madencilik faaliyetlerine ek standartlar dayatmasına izin verir. Bölgesel düzenleyici rehberler, standartlar ve çeşitli parametreler için kabul edilebilir tahliye seviyelerini belirlerler. Söz konusu parametreler; kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam askıda katı madde, sülfür, pH ve akut toksisite (LC<sub>50</sub>) ölçümleridir. Aylık biyoesey (bioassay) balık toksisite testi de gereklidir. Eğer test sonucu atık suyun akut toksik olduğunu gösterirse o zaman krom, siyemit, cıva, kurşun, çinko, nikel ölçümlerinin gerekli olduğu bir araştırma gerekebilir [30].

## 2.2. Asidik Maden Sularının İyileştirilme Yöntemleri

Asidik maden suları (AMS) oluşumunun kaynağında engellenmesi birçok açıdan oldukça zor bir süreçtir. Bu nedenle, madencilik atıksu kaynaklı kirleticilerin suya karışarak nehirleri ve çevreyi kirletmesinin önlenmesi için sıklıkla kullanılan yöntem, zararlı etkilerin en aza indirilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu amaç, sıklıkla ve geleneksel olarak "aktif" ve "pasif" yöntemlerle gerçekleştirilir. Aktif yöntemler daha çok alkali materyallerin AMS'yi nötralize etmesi ve metal çöktürmesi amacı ile sürekli olarak ortama verilmesi olarak bilinir. Pasif yöntemler ise doğal veya yapay sulak alan ekosistemleridir. Pasif sistemlerin bakım ve işletme maliyetleri aktif yöntemlere kıyasla düşük olurken, ilk etaptaki kurulum zorluğu ve maliyetleri yüksek olabilir.

Şekil 2.3'te incelenebileceği üzere AMS' nin iyileştirilmesi için kimyasal ve biyolojik olmak üzere iki ana yöntem uygulanmaktadır.



Şekil 2.3. Asidik maden sularının biyolojik ve abiyotik iyileştirme stratejileri [31]

Bu yöntemler aşağıda ayrıca açıklanmıştır.

## **2.2.1. Asidik Maden Sularının Abiyotik Yöntemlerle İyileştirilmesi**

### **2.2.1.1. Aktif yöntemler**

Asidik karakterli atıksuların aktif yöntemlerle giderilmesi en çok, kimyasal veya nötralize edici reaktiflerin kullanımı ile gerçekleştirilmektedir [32]. Alkali metaryallerin AMS' ye eklenmesi ortam pH' ını yükseltir ve birçok metalin hidroksit veya karbonatları şeklinde çökmesini sağlar. Sonuç olarak demir bakımından zengin olan ve rehabilite edilen AMS' nin kimyasına bağlı olarak diğer metallerin de içerisinde bulunduğu bir çamur elde edilir. Çok çeşitli nötralize edici reaktifler bulunmaktadır. Bunlar; kalsiyum oksit, sönmüş kireç, kalsiyum karbonat, sodyum hidroksit ve magnezyum oksit/hidroksittir. Söz konusu maddeler maliyet ve verimlilik açısından farklılıklar göstermektedir. Örneğin sodyum hidroksit, kireçten yaklaşık 1,5 kat daha verimli olmasına rağmen 9 kat daha pahalıdır. Sülfat, ortama kalsiyum içerikli bileşiklerin verilmesiyle  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gypsum) şeklinde uzaklaştırılabilir. Her ne kadar aktif kimyasal yöntemlerle yüksek verimlilikte giderim yapılırsa da, söz konusu yöntem, yüksek işletme maliyetleri ve bertaraf edilmesi gereken yığın halindeki çamur nedeniyle olumsuzluklar göstermektedir. Ortama alkali reaktiflerin eklenmesiyle oluşan zengin demir içerikli çamur oldukça yüksek hacimdedir ve ortalama % 2-4 katı içeriği vardır.

Aktif kimyasal yöntemler AMS arıtımı için temel ve düşük teknolojiye yaklaşımlar olarak kalsa da, işletmenin verimliliğinin artırılması ve üretilen çamur miktarının azaltılmasına yönelik çeşitli girişimler vardır. Örneğin, reaktiflerin kontrollü pH' ta çoklu-adımlarla ortama verilmesi arsenik ve molibden gibi AMS' yi oluşturan bazı bileşenlerin birbirinden seçici olarak ayrılmasını sağlar [33]. Çeşitli flokülasyon reaktifleri, çökeleklerin toplanmasını artırır ve böylelikle ayrışma havuzunda daha rahat giderim sağlanır.

### **2.2.1.2. Pasif yöntemler**

Asidik maden sularına (AMS) alkalinite eklenmesi yöntemine alternatif oluşturan yöntemlerden biri de anoksik kireç taşı suyollarıdır. Bu yöntemin amacı bir taraftan AMS' ye alkali madde eklerken diğer taraftan demiri indirgenmiş halde tutmak ve böylelikle demirin yükseltgenip kireç taşı üzerine hidroksitleri şeklinde çökmesini (armouring) engellemektir. Ters durumda, üzeri demir çökelekleri ile kaplanmış kireç taşıdan dolayı iyileştirme verimi oldukça düşük olacaktır. Suyolu içerisinde karbondioksit üzerindeki kısmi basınç artırılarak kireç taşının çözünmesi

hızlandırılır ve sonuç olarak alkalinite yükseltilir. Böyle bir durumda üretilen alkalinite açık bir sistemde üretilene göre 5 kat daha fazla olabilir [34]. Teorik olarak anoksik kireç taşı suyolları kullanılarak yapılan arıtım, çok fazla bakım gerektirmediğinden, söz konusu yöntem AMS arıtımında "pasif" yöntem olarak adlandırılır. Bu yöntemle atık su, içerisine kireç taşı yerleştirilmiş, hava ve su sızdırmayan ve genellikle üzeri kil giydirme kaplı plastik borulardan yapılmış su yolunda ilerlemeye zorlanır.

Her ne kadar anoksik kireç taşı suyolları, yapay kompost sulak alanlardan daha ucuz olsa da, söz konusu yöntem bütün AMS'lerin iyileştirilmesi için kullanılamamaktadır. AMS'nin çok fazla 3 değerlikli demir ve alüminyum içermesi durumunda, kısa sürede güzel sonuçlar elde edilse de daha sonraları kireç taşı üzerinde oluşan hidroksit çökelekleri, yapımı 6 ay gibi sürelerle varan kanalın geçirgenliğini azaltır ve dolayısı ile sistem performansını kötü yönde etkileyebilir. Bir diğer problem ise, AMS önceden havalandırılmış ise ortaya çıkmaktadır. Bu durumda atık suyun kireç taşı su yoluna gönderilmeden önce içerisindeki demirin çözülmüş oksijenden dolayı çökmesini engellemek amacıyla bir ön anoksik havuzdan geçirilmesi gereklidir. Bu ön havuzda çözülmüş oksijen miktarı azalır, böylelikle demirin indirgenmiş şekilde kalarak kireç taşları üzerine çökmesi engellenir. Bir diğer problem de, su yolu içerisinde demir ve mangan karbonat jelleri oluşması durumunda ortaya çıkar. Çünkü söz konusu jellerin oluşması kireç taşlarının uygun bir şekilde çözünmesini engellemektedir [35].

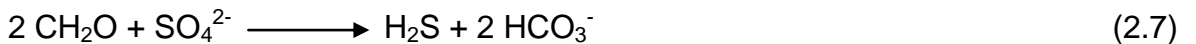
Anoksik kireç taşı suyolları genel olarak pasif sistemlerde tek başına kullanılmak yerine aerobik ve/veya kompost sulak alanlarla beraber kullanılır. Söz konusu yöntemin düşük verimlilikte çalıştığı rapor edilen sulak alanlarla beraber kullanılması, su kalitesini önemli ölçüde artırmaktadır [34].

### 2.2.2. Asidik Maden Sularının İyileştirilmesi ve Metal Geri Kazanımı için Kullanılan Sülfat İndirgeme Temelli Biyoprosesler

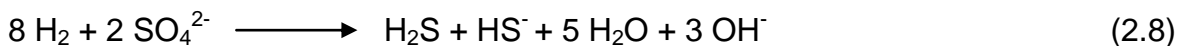
Dünyada AMS arıtımı için en fazla kullanılan aktif yöntemlerden biri olan kimyasal nötralizasyon ve metallerin hidroksitleri şeklinde çöktürme işleminin, yüksek kimyasal giderleri, verimsiz sülfat giderimi ve bertaraf edilmesi gereken büyük hacimli çamur gibi problemleri vardır [3,36]. Ayrıca, metallerin sülfür şeklinde çöktürülmesinin hidroksitleri şeklinde çöktürülmesine göre çok büyük üstünlükleri olduğu gösterilmiştir. Bu üstünlükler; daha az çıkış atık su metal derişimi, daha iyi kıvamlaşmış özellikteki metal içerikli çamur ve değerli metallerin geri kazanımı potansiyeli şeklinde sıralanabilir [37,38]. Fakat AMS'nin aktif kimyasal yollarla sülfür çökeleği oluşturarak giderimi üzerine çok fazla çalışma yapılmamıştır. Bunun sebebi muhtemelen gerekli kimyasalların çok pahalı olmasıdır [39,40].

AMS'nin arıtımı ve metal geri kazanımı için kullanılacak alternatif biyolojik sistemlerin geliştirilmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Birçok biyolojik süreç, metallerin çeşitli şekillerde atık sulardan giderimini sağlamaktadır. Bunlar, biyosorpsiyon, hücre içi alım ve birikme, kompleksleşme, yükseltgenme ve indirgenme, uçuculaştırma ile kombine edilmiş metilasyon ve hücre dışı çöktürme şeklinde sıralanabilmektedir [41]. Aynı zamanda alkalinite ürettiği veya asidite tükettiği için AMS'nin nötralizasyonunda önemli roller oynayan çeşitli biyolojik prosesler de vardır [4]. Bunlar; fotosentez, denitrifikasyon, amonifikasyon, metanojenesis ve son olarak demir ve sülfat indirgenmesidir [42-44].

Sülfat indirgeme yöntemi ile yapılan iyileştirme işlemi, AMS'de bulunan metal, sülfat ve asiditeyi kombine bir şekilde giderdiği için gelecek vaat etmektedir. Son dönemlerde, atık su arıtımında sülfat indirgeme uygulamaları baskın adım olarak çok büyük ilgi görmeye başlamıştır. Söz konusu uygulama, sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) tarafından aşağıdaki reaksiyona göre biyolojik hidrojen sülfür ve alkalinite üretme prensibine dayanmaktadır.



Burada  $\text{CH}_2\text{O}$ , elektron kaynağı olarak kullanılacak maddeyi işaret etmektedir. Eyer sülfat indirgenmesi için elektron kaynağı olarak hidrojen kullanılırsa aşağıdaki reaksiyona göre ortama hidroksit verilir.



Sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) tarafından üretilen hidrojen sülfür aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği üzere metallerle az çözünen çökelekler oluştururlar.



Burada  $\text{M}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , bazı durumlarda ise Cr, As veya Ag' dir.

Sülfidojenik ortamda yapılan metal giderimi sırasında ortama proton salınır ve böylelikle ortamın asiditesi artış gösterir. Asiditeyi azaltmak için daha fazla sülfat indirgenmelidir. Elektron verici maddelerin sülfidojenik aktivite sonucunda yükseltgenmesi ile oluşan bikarbonat veya hidroksit (Reaksiyon 2.7 ve 2.8) atık suyun asiditesini aşağıdaki reaksiyonlara göre nötralize eder [45-46].



Sülfat indirgeme temelli atık su arıtımında çeşitli elektron kaynaklarının kullanımına gereksinim vardır. Bunun sebebi sülfat ve metal içeren atıksulardaki düşük organik madde derişimidir. Sülfat indirgeme temelli biyoproseslerin uygulanmasında sülfat indirgeyen bakterilerin (SİB) ihtiyaç duyduğu elektronları karşılamak için dışarıdan eklenen organik maddelerin sistem maliyeti üzerine çok büyük etkisi vardır. Seçilecek organik substratın seçimi çeşitli kriterlere bağlıdır; a) SİB' in eklenen substratı kullanabilmesi, b) Substratın uygulanacak aktif veya pasif yöntemeye veya reaktör tipine elverişli olması, c) proses girişinde indirgenmesi gereken sülfat derişimine ve üretilen birim  $\text{H}_2\text{S}$  için gerekli olan substratın maliyeti, d) substratın yeterli miktarda bulunabilmesi, e) substratın ihtimal dahilinde tam olarak bozunmaması durumunda çevreye verilebilecek zarar [47]. SİB' ler kompleks organik maddelerin anaerobik bozunması sonucunda açığa çıkan  $\text{H}_2$ , karboksilik asit, alkoller, bazı şekerler ve aromatik bileşikleri elektron kaynağı olarak yükseltgeyebilirler. Biyopolimerlerin doğrudan kullanılması nadiren meydana gelir. Organik substratın tam olarak yükseltgenmesi sırasında  $\text{CO}_2$  açığa çıkarken, bazı durumlarda yükseltgenme tam olarak gerçekleşmez ve asetat gibi son ürünler oluşur. Yükseltgenmenin tam olarak gerçekleşmemesi asetil koenzim A' ya ait mekanizmanın bulunmamasına bağlıdır. Asidik maden suyu arıtımında asetatın yükseltgenmesi çok önemlidir. Çünkü bu sayede ortama  $\text{HCO}_3^-$  verilmekte ve asidik karakterli su nötralize edilmektedir [48].

Mikrobiyal sülfat indirgenmesi ile ilgili uygulamalar ilk defa 1960' larda önerilmeye başlanmıştır [49]. Daha sonraları AMS' nin iyileştirilmesi için SİB temelli pasif giderim sistemleri ve aktif biyoreaktörler geliştirilmeye başlanmıştır. Yakın zamandan itibaren ise biyojenik hidrojen sülfürün kullanım alanı, biyohidrometalurjik işlem sularındaki metallerin giderimi ve geri kazanımı için genişletilmiştir.

#### **2.2.2.1. Pasif yöntemler**

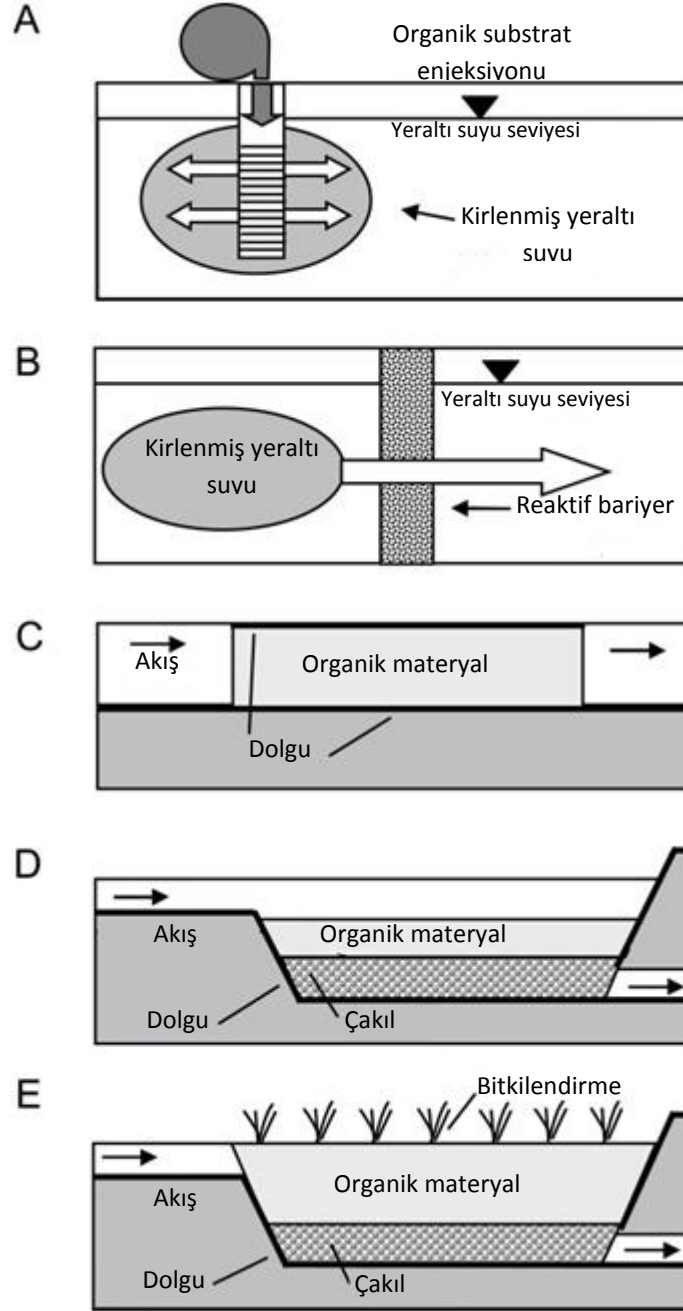
Asidik maden suyu (AMS) tarafından kirletilmiş yeraltı sularının pasif, SİB temelli arıtımı, mikrobiyal aktivitenin yer altı akiferlerine substrat enjeksiyonu veya geçirgen reaktif bariyerler yolu ile uygulanması sonucunda gerçekleşir. Yüzeysel sularının pasif arıtımı ise, filtreleme yatakları, anoksik havuzlar ve sulak alan sistemleri ile gerçekleştirilir. Söz konusu uygulamalar aşağıda açıklanmış ve Şekil 2.4' te gösterilmiştir [50-52].

**Substratın yüzey altına enjeksiyonu veya yerleştirilmesi:** Yöntem, sülfat indirgeme aktivitesinin artırılması için AMS tarafından kirletilmiş yer altı suyuna organik substratın sondaj kuyuları kullanılarak enjekte edilmesi prensibine dayanmakta ve Şekil 2.4(A)'da gösterilmektedir. Groudev ve arkadaşları [50] Bulgaristan' da Burgaz bakır madeni yakınlarında söz konusu yöntemi kullanarak yaptıkları çalışmada, asetat bakımından zengin atığın ve amonyum fosfatın yer altı suyuna enjekte edilmesiyle SİB aktivitesinin arttığını ve biyojenik olarak üretilen  $H_2S$ ' in  $U^{6+}$ 'yı  $U^{4+}$ 'e indirgediğini, ayrıca Cu, Zn, Pb, Mo ve Mn' yi çöktürerek ortamdan uzaklaştırdıklarını rapor etmişlerdir.

**Geçirgen reaktif bariyerler:** Bariyerler, yer altındaki suyun akış yönünü kesecek şekilde yerleştirilen ve üzerinde reaktif materyaller barındıran yapılardır ve Şekil 2.4(B)'de gösterilmiştir [53]. AMS tarafından kirletilmiş atıksu bariyerlerden geçerken, SİB' ler sülfatı indirgemek için gerekli olan elektron kaynağını bariyerlerden elde ederler. Bariyerlere organik maddenin yanı sıra  $Fe^0$  da eklenebilir. Çünkü  $Fe^0$  korozyonu, ortamdaki oksijeni tüketir ve sülfatın daha verimli indirgenerek sülfür üretmesini ve oluşan sülfürün de metallerle az çözünen çökelekler oluşturmasını sağlar.

**Filtrasyon yatakları:** Söz konusu yataklar, yer altı sularının iyileştirilmesinde kullanılan geçirgen reaktif bariyerlerin yüzey suları için kullanılan şeklidir ve Şekil 2.4(C)'de gösterilmiştir [54]. Maden yataklarındaki su kanallarına düşenen elektron

kaynağı organik maddelerin SİB büyümesini ve aktivitesini artırması prensibine dayanır.



Şekil 2.4. Asidik maden suyu tarafından kirletilmiş suların pasif, sülfat indirgeme temelli iyileştirme uygulamaları: A) Yüzeyaltına substrat enjeksiyonu [50], B) geçirgen reaktif bariyerler [53], C) filtrasyon yatakları [54], D) anoksik havuzlar [55], E) anaerobik sulak alanlar [56,57]



**Anoksik havuzlar:** Anoksik havuzlar, organik substrat eklenmiş su havzalarıdır ve Şekil 2.4(D)' de gösterilmiştir. Bu havzalar, örneğin, anoksik kireç taşı kanalları ile beraber kullanılarak oksijen derişiminin düşürülmesi, Fe<sup>3+</sup>'nin Fe<sup>2+</sup>'ye indirgenmesi ve Al<sup>3+</sup> çöktürülmesi işlemlerini gerçekleştirebilir [55].

**Sulak alanlar:** Sulak alanlar bir süredir AMS tarafından kirletilmiş suların kalitesini artırmak için düşük maliyetli uygulamalar olarak tanınmaktadır [56,57]. Son 20 yıl içerisinde yapılmış sulak alanlar, deneysel konsept tasarımlardan tam ölçekli büyük yapılara doğru evrilmiştir ve maden atık sularındaki sülfatın, metallerin ve radyoaktif maddelerin gideriminde kullanılmışlardır. Söz konusu yöntem özellikle Amerika Birleşik Devletleri' nde çok popüler olmuş ve sadece Appalchia' daki maden sahalarında yüzlerce sulak alan inşa edilmiştir. Sulak alanlarda gerçekleşen reaksiyonlar oldukça karmaşıktır. Burada su kalitesi, askıda kalan maddelerin seyreltilmesi ve filtrelenmesi, adsorpsiyon, kompleksleşme, iyon değişim ve metal alımı ve son olarak indirgenme/yükseltgenme mekanizmalı çöktürme işlemlerini barındıran birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemden etkilenir [58,59]. Sulak alanlar aerobik ve anaerobik olarak işletilebilirler. Anaerobik yöntemde SİB' ler kullanılabilir. Aerobik yöntemdeki amaç, demir ve diğer metallerin yükseltgenmesi ve hidroliz olmasıdır. Böylelikle çöken metaller hapsolme yoluyla ortamdaki uzaklaştırılmakta ve hidroliz sonucunda da proton açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan protondan dolayı asidite oluşmakta bu nedenle söz konusu yöntem, net alkali suların iyileştirilmesinde kullanılır. Sulak alan üzerine ekilen bitkiler ise; hem estetik duygularla, hem de suyun akışının kontrol edilmesi, düzenlenmesi ve erozyon olmaması amacı ile ekilir. Metal birikiminden dolayı alıkonma süresi düşebileceğinden, bir süre sonra katı materyalleri barındıran ortamın değiştirilmesinde fayda vardır. Yeraltına organik substrat ve kireç taşının yerleştirildiği sulak alanlar ise anaerobik veya kompost sulak alanlar olarak adlandırılır ve Şekil 2.4(E)' de gösterilmiştir. Burada mikrobiyal aktivite ve kireç taşı çözünmesi sonucunda alkalinite üretilir ve demir ve sülfatın indirgenmesi önemli bir basamaktır. Oluşan H<sub>2</sub>S, ortamdaki metali çöktürür. Metan oluşumu ve amonifikasyon gibi mikrobiyal aktiviteler de AMS'nin nötralizasyonuna katkıda bulunabilir [60]. Sulak alan üzerindeki bitkilendirme ise, yeraltındaki mikroorganizmalar için sürekli bir elektron ve besin kaynağı olması için yapılır.

### 2.2.2.2. Aktif yöntemler

Literatürde yapılan çalışmalarda biyolojik sülfat indirgenmesi için tasarlanan bir çok reaktör çeşidi olduğu görülmektedir [46,60,61]. Bu reaktörler; kesikli reaktörler, sıralı kesikli reaktörler, sürekli karıştırmalı tank reaktörler, anaerobik kontakt prosesler, anaerobik perdeli reaktörler, anaerobik filtreler, akışkan yataklı reaktörler, gaz yükseltmeli reaktörler, yukarı akışlı çamur yataklı reaktörler, anaerobik melez reaktörler ve membran biyoreaktörlerdir. Söz konusu reaktör çeşitlerine ait çizimler Şekil 2.5' te gösterilmiştir.

Sürekli beslemeli reaktör tasarımının, çamur alıkonma süresi/hidrolik alıkonma süresi (SRT/HRT) üzerine önemli etkileri vardır. Bir işlemdeki besleme oranı, daha çok reaktördeki biyokütlenin alıkonma süresiyle belirlenir. İşlem kararlılığı ve düşük çamur üretimi için yüksek çamur veya biyokütle alıkonma sürelerinin elde edilmesi önemlidir. Düşük hidrolik alıkonma süresi (HRT) ise, reaktör hacmini küçültür ve böylelikle masrafı azaltır.

**Sürekli karıştırmalı tank reaktör (CSTR) ve anaerobik kontakt prosesi:** Sürekli karıştırmalı tank reaktörler (Şekil 2.5(A)) aktif biyokütlenin yıkanmasına maruz kalırlar. Biyokütle alıkonma süresinin artırılması için, reaktör içinde sedimentasyon sistemleri ve katyonik flokülantlar kullanılmaktadır. Anaerobik kontakt prosesinde (Şekil 2.5(B)) ise, bir önceki prosesin verimlilik açısından daha geliştirilmiş şeklidir. Burada reaktör çıkışındaki çözelti içerisinde bulunan aktif biyokütle süzüntüden ayrılır ve tekrar reaktöre gönderilerek (SRT/HRT) oranı artırılır [62]. SİB' lerin reaktör çıkışında tekrar geri kazanılması noktasında, sedimentasyon, flokülasyon, santrifüj ve manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır [63,64].

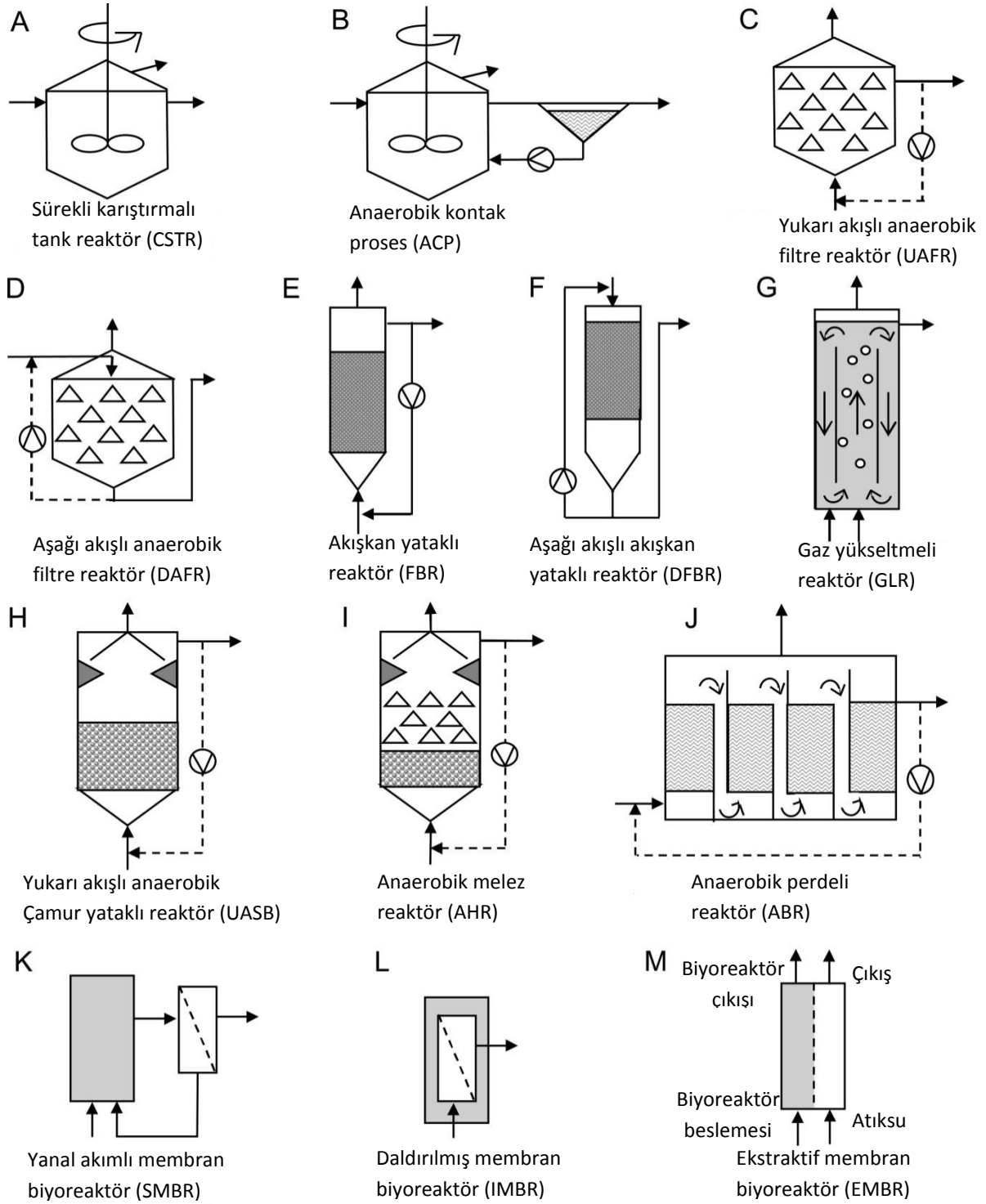
**Anaerobik filtre reaktörler:** Birçok hareketsiz biyoreaktör çeşidine karşı yükselen bir ilgi söz konusudur. Filtre reaktörlerde, biyokütle dolgu materyal üzerine biyofilm şeklinde tutturulabildiği gibi, dolgu yarıklarında bağlanmadan da alıkonabilir (Şekil 2.5(C,D)). Reaktör, yatay, yukarı ve aşağı akışlı şekilde çalıştırılabilir [65-67].

**Yukarı ve aşağı akışlı akışkan yataklı biyoreaktörler:** Akışkan yataklı reaktörlerde kanallaşma ve tıkanma sorunları, inert biyokütle taşıyıcısının geri çevrilen su ile akışkan hale getirilmesi şeklinde önlenir (Şekil 2.5(E)). Akışkan yataklı reaktörlerin biyokütleyi verimli şekilde alıkoyduğu ve yüksek kütle transferine ve reaksiyon oranlarına sahip olduğu rapor edilmiştir. Biyokütle taşıyıcısının türü, biyokütle derişimini ve reaktör dolum oranını önemli ölçüde

etkiler. Taşıyıcı materyal olarak, demir parçacıkları, demir tozu ile kaplanmış suni polimer granülleri, ponza taşı parçacıkları, gözenekli cam kürecikler, karbon tozları ve silikat mineralleri kullanılabilir. Akışkanlaştırılmış taşıyıcı yüzey biyofilm oluşumu için yüksek yüzey alanlarına sahiptir. Söz konusu reaktörün birim hacimdeki sülfat indirgeme oranının ve taşıyıcı materyal yüzey alanının anaerobik filtre reaktörlere kıyasla daha büyük olduğu rapor edilmiştir. Akışkan yataklı reaktörler, atıksulardaki metal, asidite ve sülfatın kombine bir şekilde giderimi için önemli reaktör tipleridir. Çünkü meydana gelen geri-akış, reaktör içerisine giren yüksek derişimdeki çözeltiyi seyreltir [68].

**Gaz kaldırma reaktörü:** Yüksek kütle transferi ve iyi karıştırmaya olanak sağlar (Şekil 2.5(G)). Genellikle yükselen ve alçalan kolonlara sahiptir. Gaz yükselen kolono alt tarafından verilir. Kolonlar arasında meydana gelen gaz yoğunluğu farkı, reaktör içerisindeki sıvının devir dayımı için gerekli gücü sağlar. Biyokütle taşıyıcısı varlığında ve yokluğunda çalıştırılabilirler [69].

**Yukarı akışlı çamur yataklı reaktör:** Reaktörün çalışması, granüler çamurun iyi çökme özelliğine sahip olması prensibine dayanır (Şekil 2.5(H)). Biyokütle granülasyonundan dolayı, taşıyıcı materyale ihtiyaç duyulmaması, reaktörün başlangıçtaki maliyetlerini azaltır. Bununla beraber fazla miktarda biyogaz üretilmesi ve oluşan gazın toplanması için gerekli teçhizatlar maliyeti artırabilir. Daha da önemlisi, metan üreten mikroorganizmalar aynı substrat için sülfat indirgeyenlerle yarışabilirler. Bu durum birim eklenen substrat başına üretilen H<sub>2</sub>S ve alkalinitenin azalmasına yol açar [62].



Şekil 2.5. Anaerobik atıksu arıtımında kullanılan çeşitli sürekli akışlı reaktörler [62-73]

**Anaerobik hibrit reaktör ve anaerobik perdeli reaktör:** Anaerobik hibrit reaktör, çamur yataklı reaktör ile filtre reaktörün kombinasyonundan oluşur (Şekil 2.5(I)). Burada granül halindeki çamur reaktörün altında ve üzerinde biyokütle bulunan dolgu materyali ise reaktörün üst kısmında bulunur. Steed ve arkadaşları çamur yataklı, filtre ve hibrit reaktörlerini çıkış metal ve çamur derişimi bakımından kıyasladığında, hibrit reaktörün mükemmel sonuçlar verdiğini rapor etmiştir [70]. Çamur yataklı reaktörün başka bir modifiye edilmiş şekli ise anaerobik perdeli reaktörlerdir (Şekil 2.5(J)). Burada giriş atıksuyu, bölümlere ayrılmış birden fazla reaktör içerisinde seyahat etmeye zorlanarak biyokütle alıkonma süresi artırılır. Perdeli reaktörler yüksek sülfat derişimli ve bazı durumlarda metal içerikli atıksuların gideriminde kullanılmışlardır. Ayrıca sülfat, metal ve asiditenin birlikte giderilmesi (concomitant) çalışmaları kullanılmışlardır [70-72].

**Membran biyoreaktör:** Son yıllarda membranların biyoreaktörlerde kullanılmasına büyük ilgi vardır. Bunlar arasında biyokütle ayırma membranı en fazla çalışılan çeşididir. Burada, biyokütlenin askıda büyütüldüğü reaktör ile membran reaktör filtrasyon sistemi bir arada kullanılmaktadır. Söz konusu membran Şekil 2.5(K)' de görüldüğü gibi ana reaktörün dışında (external) veya Şekil 2.5(L)' de görüldüğü üzere reaktör içerisine (internal) yerleştirilebilir. Şekil 2.5(M)' de görülen ekstraktif membran biyoreaktörler ise, sülfat indirgeyen bakterilerle (SİB) atıksuyun direk temasını önlemek amacı ile kullanılmıştır. Reaktörde metal içeren atıksu seçici geçirgen membranın bir tarafından geçirilirken mikrobiyal kültür membranın diğer tarafında sabit bir şekilde yer almaktadır. Membran bir tarafta üretilen  $H_2S$ ' in diğer tarafa geçerek metalleri çöktürmesine izin verir. Bu arada membran, atıksu içerisinde bulunan hiçbir yüklü türün SİB' in bulunduğu tarafa geçmesine izin vermez, böylelikle SİB' ler atıksuda bulunabilecek zehirli metallere, yüksek tuzluluktan ve pH' tan etkilenmezler [73].

## 2.3. Biyojenik Krom ve Arsenik Giderimi ile İlgili Literatür Taraması

### 2.3.1. Krom Giderimi

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 [74,75]. Elektrokaplama işleminde kullanılan yüksek krom derişimi ve sülfat içeren asidik suların alıcı ortamı kirleterek, canlı ve cansız çevreye büyük zarar verdiği bilinmektedir [76].

Otomotiv ve deri işleme endüstrisi en iyi bilinen ve fazla miktarda krom kullanan önemli sektörlerdir. Otomotiv sektöründe kullanılan Cr(VI), metalik bileşenleri korozyona karşı korumak amacı ile daha çok yüzey iyileştirilmesi ve kaplaması işlemlerinde kullanılır. Avrupa'da yıllık araba üretimi 60 milyon civarındadır ve söz konusu endüstride kullanılan altı değerlikli toksik kromun, üç değerlikli daha az toksik kromla yer değiştirmesi, daha az anti-korozyon özelliğe sahip olma, daha düşük su direnci ve yüksek üretim maliyetleri gibi nedenlerden ötürü mümkün olmamaktadır [77]. Deri işlemeciliğinde kullanılan krom ise, dünya krom ticaretinin % 30' una karşılık gelmektedir [78]. Burada ise krom, deriye son halini vermek amacı ile ham derideki kolajenlerin çapraz bağlanmasında kullanılır. Dolayısı ile, söz konusu sektörler çok yüksek miktarda krom ve organik madde içeren atık proses suları üretirler.

Kromun yükseltgenme basamağı  $-2$  ile  $+6$  arasında değişiklik gösterse de, genel olarak Cr(VI) ve Cr(III) en baskın türleridir [75]. Kanserojenik, teratojenik ve toksik etkilere neden olduğu düşünülen altı değerlikli krom, doğada hareketli olma eğilimi göstermektedir [79, 80]. Bu sebeplerden dolayı Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından içme suyundaki maksimum kirlilik sınırı  $50 \mu\text{g/L}$  olarak belirlenmiştir. Güçlü bir yükseltgen olan Cr(VI), sadece  $\text{CrO}_3$  (kromik asit),  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (kromil klorür) ve  $\text{CrO}_4^{2-}$  (kromat) gibi oksijen türleri şeklinde bulunur. Buna karşın krom(III) hidroksit ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ), özellikle nötral pH'larda daha sınırlı bir çözünürlüğe, bunun sonucu olarakta doğada daha az hareketliliğe sahiptir. Bu durum Cr(III)' ün vücuda biyolojik olarak alınmasını da büyük ölçüde engellemiştir. Cr(III)' ün eser miktarlardaki derişimi insanoğlunun beslenmesi için hayati önem taşıırken, bitkiler tarafından yüksek derişimlerde 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 [81-83].

Ağır metallerin toksik etkileri, hücrede hayati iyonların yer değiştirmesi ile enzim, polinükleotit ve besin taşıma sistemlerine ait fonksiyonel grupların engellenmesi şeklinde olabilir. Bu durum, enzimlerin inaktive olmasına ve denatürasyonuna, hücrenin membran geçirgenliğinin etkilenmesine, DNA, sinir, ciğer ve kemik gibi yapıların zarara uğratılmasına sebep olur. Zararsız son ürünlere dönüştürülebilen organik bileşiklerden farklı olarak, ağır metaller bozunamazlar. Bununla beraber hareketli halde ve toksik olan metaller, hareketsiz ve daha az toksik şekillere dönüştürülebilirler [84].

Çevresel sistemlerde, sıfır değerlikli demir ( $Fe^0$ ), iki değerlikli demir ( $Fe^{2+}$ ) [74,81-83] ve çözünmüş sülfür ( $HS^-$ ), Cr(VI)'nın indirgenmesinde kullanılabilir [85]. Her ne kadar günümüze kadar çalışılmış ve sıklıkla kullanılan kimyasal yöntemler (ters osmoz, iyon değişim, membran filtrasyonu ve elektrodializ) etkili olsa da, bu yöntemlerin dezavantajı; kimyasalların pahalılığı, uzun zaman gerektirmesi, işlem sonrasında büyük miktarda çamur oluşması ve bu çamurun belirli bir alanda depolanması zorunluluğudur. Cr(VI)'nın sülfidojenik koşullarda indirgendiği gösterilse de, literatürde özellikle devamlı beslenen sistemle, bu konuda yapılmış sadece bir kaç çalışma vardır [76,86]. Sülfat indirgeme sonucu üretilen ve güçlü indirgeyici olan hidrojen sülfür ( $H_2S$ ), deniz ortamındaki Cr(VI)'nın indirgenmesinden de sorumludur [85].

Cr(VI)'nın mikrobiyal yollarla indirgenmesi, kromun giderilmesi için kullanılan potansiyel yöntemlerden biridir [76]. Bununla beraber, uzun temas süresi boyunca kullanılan yüksek derişimlerdeki Cr(VI), bakterilere karşı toksik etkiye bulunabilir. Lee ve arkadaşları [83], krom içeren sedimentlerden izole edilen bakterilerin yüksek derecede Cr(VI) indirgeme potansiyeline sahip olduğunu göstermişlerdir. Hidrojen temelli denitrifikasyon yapan membran biyofilm reaktörde, nitrat giderimine ilave olarak eş zamanlı krom indirgeme çalışılmış ve krom derişiminin 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 yükseltilecek 7,5-9,0 arasına getirildiğinde maksimum çökme ve giderim meydana gelmiştir [87].

Yukarıda yapılan açıklamalar ışığında son yıllarda dünyada, ağır metallerin mikrobiyal yöntemlerle indirgenmesine (microbial mediated reduction/precipitation) ve akabinde çöktürülerek ortamdaki ayrılmasına büyük ilgi gösterilmektedir. Yakın zamana kadar sülfat indirgeyen bakterilerle (SİB) yapılan çalışmalar, sulfidojenik reaktörlerin *ex situ* olarak arıtımı üzerine kısıtlanmışken, daha sonraları bu durum ortadan kalkmış ve yapay sulak alan, geçirgen reaktif bariyerler gibi pasif sistemler kullanılarak atıksuların *in situ* olarak arıtımı gerçekleştirilmeye başlanmıştır [88].

SİB tarafından sülfat zengin ortamda anaerobik proses sonucu üretilen çözünmüş sülfür, kolay bir şekilde ağır metallere bağlanabilir ve mikroorganizmaya daha az toksik etkide bulunan metal sülfürler gibi çözünmeyen çökelekler oluşturabilir. Fakat bunun için uygun elektron verici ve karbon kaynağına ihtiyaç duyarlar [89].

Ağır metal içeren atıksuların çözünmüş karbon kaynağı çok düşük ve genellikle 10 mg/L' den daha azdır. Bu yüzden biyogenik sülfür üretimini sağlamak amacıyla uygun bir karbon ve elektron kaynağının atıksuya eklenmesi gereklidir [8,60]. SİB' ler, çeşitli organik maddeleri elektron alıcı olarak oksitlemek üzere, son elektron alıcı olarak sülfatı kullanarak hidrojen sülfüre indirgeme yeteneğine sahip olan anaerobik mikroorganizmalardır. Burada kritik olan ve üzerinde dikkatle durulması gereken konu, yüksek miktarlarda ağır metal içeren atıksuların sülfat indirgeme prosesi ile giderilmesi durumunda, uygun elektron verici kaynağın seçimidir. Karbon/elektron kaynağı seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar; biyobozunabilirlik, ucuzluk ve bulunabilirlik şeklinde sıralanabilir [9]. Genel olarak SİB' ler, düşük molekül ağırlıklı organik bileşikler elektron verici kaynağı olarak kullanılırlar. Anılan organik bileşikler arasında laktat, özellikle laboratuvar ölçekli deneylerde en fazla kullanılmaktadır. Fakat laktatın gerçek ölçekte kullanımının çok fazla operasyonel maliyete yol açacağı düşünülmektedir [90]. Literatürde yapılan çalışmalarda, özellikle yüksek maliyet noktasında avantaj sağlamak ve aynı zamanda atıkları bertaraf etmek amacı ile kanalizasyon çamuru, odun parçaları, hayvansal atıklar, bitkisel kompostlar ve tarımsal atıklar gibi organik madde içeren atıklar, SİB faaliyetleri için alternatif karbon/elektron kaynağı olarak kullanılmıştır [91]. Buna karşın, kaynak sıkıntısı ve güvencesi, atıkların heterojenliği, lignoselülozik malzemeler gibi düşük seviyede biyobozunabilen tarımsal atıklar, KOİ'nin ikinci salınımı, patojenler ve kantitatif mekanizmaların kurulmasındaki zorluk gibi nedenler, söz konusu maddelerin elektron kaynağı olarak kullanılmasını



zorlaştırmaktadır [91,92]. Bu sebeple organik substrat kaynağı olarak sıvı şekilde kullanılabilen karboksilik asit ve alkol gibi alternatif bileşikler bu amaçla test edilmiştir [9]. Geniş yelpazeye sahip elektron kaynakları arasında etanol elektron verici kaynağı olarak en fazla ilgi çekendir. Bunun sebebi, kolay bulunabilmesi, düşük maliyeti ve yenilenebilir enerji kaynaklarından bile elde edilebilmesidir [93]. SİB tarafından etanol kullanılarak yapılan etkili sülfat indirgeme, birçok kişi tarafından çalışılmıştır [2,90].

Atıksu ortamında sıklıkla, krom ile birlikte bulunabilen organik maddelerin üç muhtemel kaynağı vardır;

- a) çeşitli işletmelerde kromla birlikte bulunabilecek organik maddeler (örn: deri işlemeciliği),
- b) giderim sırasında mikrobiyal büyümeyi desteklemek amacı ile biyoreaktörlere atılan besin fazlası,
- c) biyoreaktör ortamında mikrobiyal biyokütle tarafından üretilen organik yapıdaki metabolik ürünler.

Yukarıda belirtilen açıklamalar ışığında göz önünde bulundurulması gereken önemli bir durum da, reaktör ortamında bulunacak organik maddelerin ve ortam pH'ının Cr(III) çözünürlüğüne olan etkisidir. Remoundaki ve arkadaşları [94] tarafından yapılan bir çalışmada, Cr(III)'ün ortam pH'sının 4,5'ten küçük olduğu durumlarda  $Cr^{3+}_{(aq)}$  ve  $Cr(OH)^{2+}$ , pH'ın 7,0 ile 10,0 arasında olduğu durumlarda genellikle  $Cr(OH)_3$  ve daha yüksek pH' larda ise çözünebilir polihidroksil türleri şeklinde ( $Cr(OH)_4^-$ ,  $Cr_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Cr_3O_4(OH)_4^{3-}$ ,  $Cr_4(OH)_4^{5+}$ ,  $Cr_2O_2(OH)_4^{2-}$ ) olduğu gösterilmiştir. Araştırmanın devamında, biyoreaktör ortamında kullanılabilen organik asitlerin (asetat, okzalit, sitrat, askorbat), amino asitlerin (alanin, aspartik asit), proteinlerin (albumin, kazain) ve mikrobiyal besin ortamının (maya özütü, peptonlar, besin suyu) Cr(III)'ün çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, yukarıda bahsedilen bileşiklerden her birinin veya karışımlarının, Cr(III)'ün tek başına iken çöktüğü pH'lardaki saf çözeltilere eklenmesi durumunda, Cr(III) çözünürlüğünü arttırdığı gözlenmiştir. Bu artış, özellikle organik madde ve Cr(III) oranlarının (ağırlıkça) sırasıyla 10:1 olduğu durumda çok fazla değilken, 100:1 olduğu durumlarda oldukça belirgin hale gelmiştir. Çözünme, büyük olasılıkla Cr(III)'ün kimyasal koordinasyon ve stereokimyasal özelliklerinden

kaynaklanmaktadır. Atıksu veya biyoreaktör ortamında yapılan çalışmalarda ise, Cr(III) ün organik maddeye kıyasla fazla olması veya birbirlerine denk olmaları durumunda, çözünürlük davranışında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Fakat organik maddenin Cr(III)' ten 10 kat fazla olması durumunda, çözünürlükte artış gözlenmeye başlanmıştır. Dolayısı ile giderim sistemi konfigürasyonları, biyoreaktör çıkış suyunda çok fazla organik kalıntı olmayacak şekilde ayarlanmalıdır.

Asetatın, termofilik ve mezofilik şartların her ikisinde de geçerli olmak üzere, sülfidojenik koşullarda düşük yükseltgenme hızından dolayı reaktör ortamında birikebileceği birçok defa rapor edilmiştir [16]. Asetat yükseltgenmesi, sülfidojenik ortamda metal giderimi için çok büyük öneme sahiptir. Asetatın yükseltgenmesi ile ortamda bikarbonat alkalinitesi oluşur ve oluşan alkalinite atıksuyun asiditesini gidererek ortam pH' ını yükseltir. Bu nedenle, düşük asetat yükseltgenmesi, düşük miktarda sülfür ve alkalinite oluşumuna sebep olacaktır. Birçok ağır metalin nötral pH civarında sülfür ile az çözünen çökelekler (MeS<sub>x</sub>) oluşturarak çözüldükten ayrıldığı hesaba katıldığında, oluşan alkalinitenin ve asetat yükseltgenmesinin önemi ortaya çıkmaktadır. Düşük asetat yükseltgenmesinin diğer bir dezavantajı, çıkış suyunda KOİ kalıntılarının kalması ve sülfat indirgenmesi için daha az elektronun oluşmasıdır. Asetatın ortamda düşük pH' ta ve yüksek derişimde birikmesi, reaktör performansı için inhibitör etkisi de gösterebilir [95].

Şahinkaya ve arkadaşları [16] tarafından yapılan bir araştırmada, SİB' in 8 °C ve 65 °C sıcaklıklarda, paralel işletilen akışkan yataklı reaktörlerdeki asetat kullanım verimi incelenmiştir. 8 °C de buzdolabında işletilen reaktör, etanol (350 mg/L), demir (60 mg/L) ve sülfat (1500 mg/L) ile belirli bir süre beslendikten sonra diğer parametreler sabit tutulmak kaydıyla karbon kaynağı olarak sadece asetat verildiğinde, reaktör ortamında asetat yükseltgenmesi, sülfat indirgenmesi ve çözülmüş sülfür oluşumu gözlenmemiştir. Bu sırada çıkış suyunda ölçülen demir derişimi 20 kat artmıştır. Bu durum, SİB' in asetatı tek başına düşük sıcaklıkta elektron kaynağı olarak kullanamadığını göstermektedir. Aynı koşullarda giriş çözültisine asetat yerine tekrar etanol verilmesiyle beraber, biyoreaktör kendini yedi gün gibi kısa bir sürede toparlamış ve % 23 civarında sülfat giderimi gerçekleştirmiştir. Bu sırada çıkış suyundaki demir miktarı ölçülebilir değerlerin altına inmiş ve asetat giderimi % 28' ler civarına çıkmıştır. Fakat asetat giderimi ile sülfat

indirgenmesinin stokiyometrik miktar olarak eşleştirilememesi, ortamda asetatı yükseltgeyen başka mikroorganizmaların olduğunu göstermiştir. Yukarıda yapılan açıklamalar, 8 °C de işletilen reaktör performansı için asetat yükseltgenmesinin kısıtlayıcı adım olduğunu göstermektedir. 65°C de çalıştırılan akışkan yataklı reaktörle yapılan deneylerde ise, giriş suyuna elektron kaynağı olarak sadece asetat verilmesi, 8°C' de işletilen reaktörün aksine, asetat giderimini engellememiştir. 670 mg/L asetat ve 1500 mg/L sülfatın giriş suyuna eklenmesiyle, sırasıyla % 52 ve % 24 lük giderimler gerçekleştirilmiştir. Literatürde yüksek sıcaklıkta yapılan benzer çalışmalarda, asetat gideriminin çok az veya hiç olmadığı rapor edilmiştir. Söz konusu çalışmada elde edilen yüksek asetat veriminin, muhtemelen termofilik mikroorganizmaların daha önceden asetat, laktat ve etanol içeren ortamda zenginleştirilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Anaerobik ortamda sülfat indirgenmesi sonucu oluşan hidrojen sülfür daha sonra Cr(VI)' yı Cr(III)' e indirger. Cr(VI)'nın indirgenmesi amacıyla SİB' lerin kullanılmasının en önemli avantajlarından biri, bikarbonatın üretilmesi sonucunda ortam pH' ının yükselmesi ve çökmeyi kolaylaştırmasıdır [90].

Cr(VI)' yı enzimatik olarak indirgeyen birçok mikroorganizma vardır [96]. Tucker ve arkadaşları, çözülmüş kromun *Desulfovibrio desulfuricans* tarafından enzimatik yolla indirgenildiğini belirtmiştir. Başka bir çalışmada Sitokrom c<sub>3</sub>' ün, kromatın *Desulfovibrio vulgaris* tarafından indirgenmesinden sorumlu olduğu belirtilmiştir [97]. Fude ve arkadaşları [86] tarafından yapılan bir çalışmada, içerisinde SİB' in baskın olarak bulunduğu bir bakteri konsorsiyumunun 2500 mg/L' ye kadar olan yüksek Cr(VI) derişimini tolere edebildiği gösterilmiştir. Lojou ve arkadaşları [98], *Desulfuromonas acetoxidans* ve *D. Vulgaris* mikroorganizmaları tarafından gerçekleştirilen metal indirgeme aktivitesinin polihem c-tip sitokrom tarafından yönetildiğini önermişlerdir. Benzer mekanizmaların SİB biyofilmleri için de geçerli olabileceği vurgulanmıştır. Kromat gideriminde bazı mikroorganizma türlerinin çözülmüş enzim kullanabileceği de birçok araştırmacı tarafından vurgulanmıştır.

Membran temelli biyofilm reaktörler (MTBR), atıksu ve metal gideriminde birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır [99-101]. Chung ve arkadaşları [87] yaptıkları çalışmada, denitrifikasyon (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; birincil olarak elektron kabul eden) yapan, elektron kaynağı olarak H<sub>2</sub>' yi kullanan MTBR ile Cr(VI) giderimi sağlamıştır. Kromatın ototrofik gideriminde H<sub>2</sub>' nin, diğer organik elektron verici kaynaklardan

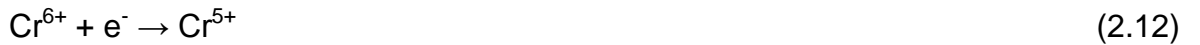
daha ucuz ve daha az toksik olması, çıkış suyunda kalıntı bırakmadığı için bakterinin yeniden büyümesini veya oksijen ihtiyacını engellemesi ve son olarak % 100' e yakın verimlilikte tüketilebilir olması gibi nedenlerden ötürü ideal olduğu vurgulanmıştır.

Cheung ve Gu [102] tarafından yapılan kesikli deneylerde, metal içeren deniz sedimenti çamurundan elde edilen bakteri konsorsiyumundan izole edilen SİB' lerin, anaerobik koşullarda nispeten yüksek miktarlarda Cr(VI)' yı (0,6 mM) 168 saat içerisinde enzimatik olarak % 98,5 oranında indirgeyebildiğini ve az çözünen Cr(III) çökeleklerini oluşturduklarını belirtmişlerdir. Araştırmanın devamında, son elektron alıcıları olarak sülfat ve kromatın bulunduğu ortamda meydana gelen Cr(VI) gideriminin, yalnız kromat olan ortama kıyasla çok daha hızlı olduğu vurgulanmıştır. Bu durumda, aynı koşullardaki giderim 288 saat gibi nispeten daha uzun bir sürede gerçekleşmiştir. Yüksek ısı işleme maruz bırakılmış ölü SİB bakterileri ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları ise, 0,75 mM Cr(VI) içeren çözeltinin, 264 saatlik bir inkübasyon süresi sonunda bile ancak % 30' unun giderilebildiğini göstermiştir. Söz konusu bakteri için temel giderim mekanizmasının adsorpsiyon olmadığı açıklığa kavuşturulmuştur.

Enzimatik yollarla atıksulardan Cr(VI) gideren mikroorganizmalarla yapılan çalışmalar söz konusu giderimin aşağıda belirtilen bölümlerde gerçekleştiğini önermektedir [103-105]:

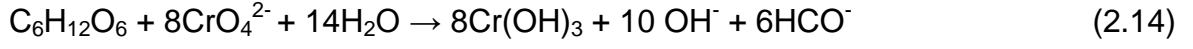
- a) kromun hücre yüzeyine bağlanması,
- b) kromun hücre içerisine translokasyonu,
- c) Cr(VI)' nın Cr(III)' e indirgenmesi.

Son bölümde meydana gelen indirgenme iki alt reaksiyondan oluşur. Bunlar;



Giderimin enzimatik yollarla olması durumunda, ortamda oluşacak çözünmüş sülfürün indirgeyebileceği Cr(VI) olmayacak, çünkü zaten mikroorganizma tarafından Cr(VI), Cr(III)' e indirgenmiş olacaktır. Bu durum reaktör ortamında H<sub>2</sub>S ve Cr(III) birikmesine neden olup, redoks potansiyeli (E<sub>h</sub>) değerinde hızlı bir düşüşe yol açacaktır.

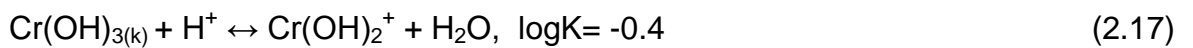
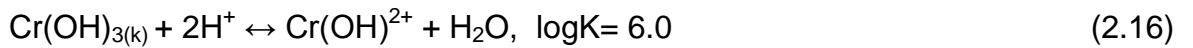
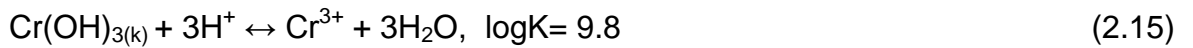
Literatürde, anaerobik koşullarda, kromun mikrobiyolojik olarak giderildiği ve glikozun elektron kaynağı olarak kullanıldığı bir çalışmada gerçekleşen giderim mekanizması aşağıda gösterilmiştir [106].

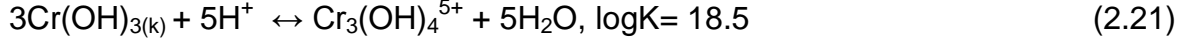
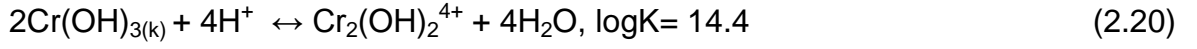
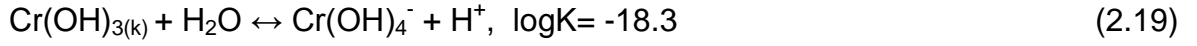


Kimyasal giderim ise, anaerobik koşullarda sülfat indirgenmesi sonucu oluşan çözünmüş sülfürün ortamda bulunan metali giderdiği, dolaylı yoldur.

Fude ve arkadaşları [86] tarafından yapılan araştırmada, bir elektrokaplama tesisi atık çamurundan elde edilen ve yüksek derecede krom derişimlerine dirençli olan SİB konsorsiyumu ile Cr(VI) indirgenme mekanizması araştırılmıştır. Bu amaçla önceden inkübe edilmiş olan mikroorganizma aşılammış ve aşılammamış tüplere  $Na_2MoO_4$  (sodyum molibdat) son derişimi 20 mM olacak şekilde eklenmiştir. Molibdat, mikroorganizmaların sülfat indirgemesi sırasında inhibitör olarak davranır. Söz konusu eklemenin sonucu olarak molibdatın, mikroorganizma tarafından yapılan aktif indirgeme işlemini durduracağı ve ortamdaki sülfürden kaynaklanan Cr(VI) gideriminin aktif bakteriyel bir proses sonucu mu, yoksa abiyotik proses ile mi olacağı araştırılmıştır. Molibdatın eklenmesinden ötürü büyümeyen/çoğalmayan SİB'lerin inkübe (37 °C de 20 saat) edilmesinden sonra alınan çözelti örnekleriyle yapılan krom ölçümü, aşı yapılmamış paralel deneydeki krom miktarı ile benzer çıkmıştır. Bu durum, sözkonusu mikroorganizmayla yapılan krom gideriminin enzimatik olmadığını ispat etmiş ve oluşan sülfürün kimyasal ve dolaylı bir mekanizma ile ortamdaki kromu giderdiği gösterilmiştir. Aynı araştırmacı tarafından yapılan çalışmada, gama ışını ile öldürülmüş mikroorganizmalarla yapılan deneyler, ölü hücrelerin ve/veya reaktör ortamının üretilen sülfürden bağımsız olarak çok az da olsa Cr(VI) gideriminde (biosorption) bulunabildiğini, fakat yüksek miktarda giderim için aktif indirgeme kapasitesine sahip canlı hücrelerin gerekli olduğu tespitinde bulunulmuştur.

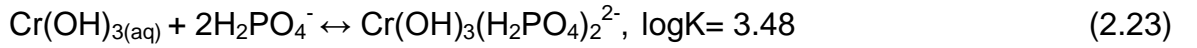
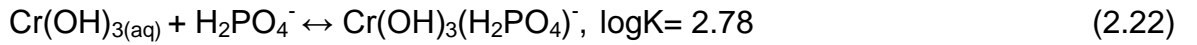
Cr(III)'ün, aşağıda belirtilen reaksiyonlar ve denge sabitleri (25 °C) kullanılarak farklı pH'larda elde edilen Cr(III)-Hidroksit kompleksleri [107];





Chung ve arkadaşları [87] tarafından yapılan çalışmada, farklı pH' lardaki Cr(III) çözünürlüğü yukarıda bahsedilen reaksiyonlar (Reaksiyon 2.15-2.21) temel alınarak, pH 2,0-12,0 arasında incelenmiştir. Sonuç olarak Cr(III)' ün çözünürlüğünün pH  $\leq 7$  olduğunda belirgin şekilde artış gösterdiği belirtilmiştir.

Cr(III) reaktör ortamında fosfat, sülfat, nitrat, florat, sitrat ve diğer bazı organik ligantlarla kompleks oluşturabilir [108]. Cr(III)' ün ortamda fosfat bulunurkenki çözünürlüğü, tek başına olduğundan aşağıda belirtilen reaksiyonlar [107] uyarınca nispeten daha yüksektir.



Cr(III)' ün çözünürlüğünde fosfatla oluşturduğu kompleksten dolayı pH 6-10 arasında çok az bir yükselme olması, Cr(III) çözünürlüğünün baskın kontrolünün hidroksit iyonları tarafından belirlendiğini göstermektedir.

### 2.3.2. Arsenik Giderimi

Arsenik, yer kabuğunda doğal olarak bulunan bir elementtir. Çevrede yüksek derişimlerde bulunan arsenik, hem doğal hem de insan kaynaklı olabilmektedir. Dünyada birçok ülkede (Hindistan, Bangladeş, Batı Bengal, vb.) yaşayan milyonlarca insan içme sularında bulunan yüksek arsenik derişimlerinden dolayı arsenik zehirlenmesine maruz kalmaktadır. İçme suyunda bulunan yüksek arsenik, deri lezyonları, deri ve diğer kanserler ile kardiyovasküler, solunum ve nörolojik düzensizliklere yol açabilmektedir. Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (EPA), insan sağlığına olan olumsuz etkisinden dolayı arseniğin içme suyundaki maksimum kontaminasyon düzeyini, 2006 yılında 50 µg/L' den 10 µg/L' ye düşürmüştür [109]. Türkiye' nin batısında arsenik içeren (20-3000 µg/L) doğal sulardaki miktar, maksimum kontaminasyon düzeyinden çok fazladır. Yer altı sularında bulunan yüksek arsenik, daha çok borat birikintilerinden ve toprakta bulunan arsenik içerikli komplekslerden kaynaklanmaktadır [110].

Arsenik doğada çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunabilir fakat doğal sularda en fazla inorganik oksijen anyonları halinde, As(III) ve As(V) değerliklerinde bulunur. Çok az da olsa organik içerikli arsenik şekilleri de özellikle yüzey sularında bulunabilmektedir. Yer altı ve yüzey sularında pH 4,0-10,0 arasında As(III) nötral haldeyken, As(V) negatif yüklü olarak bulunur. Bu yüzden sulu çözeltilerdeki As(III), As(V)' ten daha az verimlilikte giderilebilmektedir [111].

Arsenik içerikli suların giderimi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. EPA' nın, arsenik giderimi için yayınladığı çeşitli teknolojiler, Çizelge 2.3' te gösterilmektedir [112].

Madencilik ve metalurji endüstrisindeki atıksuların sıklıkla yüksek miktarda birçok metal veya yarı metali (As, Fe, Al, Cd, Co, Cu, Ni, Zn, vb) yanı sıra, 30 g/L' ye kadar sülfat içerir. Altın ve bazı metal cevherlerinin işlenmesi sırasında, arsenik içeren cevher ve gang minerallerinin yükseltgenmesi sonucu arsenik serbest kalmakta ve oluşan AMS suyuna karışarak yer altı ve yüzeysel suların kirlenmesine yol açmaktadır. Birçok durumda söz konusu atıksuların gideriminde kireç nötralizasyonu kullanılır. Sülfat, cipsiyum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) şeklinde giderilirken, arsenik demir hidroksitlerle beraber çöktürülür. Diğer metaller ise hidroksitleri şeklinde çöktürülerek ortamdaki uzaklaştırılır. Uygulanan yöntem basit olmakla beraber çok fazla miktarda değersiz tehlikeli atığın oluşmasına neden

olur. Yüksek miktarda arsenik ve metal atık içeren çamur, bertaraf edilmek amacıyla geniş alanlara konulduğunda ise, oluşan sızıntı sularının çevreye zarar verme riski çok yüksektir.

Çizelge 2.3: Arsenik giderim yöntemleri [112]

Giderim Yöntemleri	Maksimum Giderim (%)
İyon değişim	95
Aktif alümina	90
Ters ozmoz	>95
Modifiye edilmiş koagülasyon/filtrasyon	92
Modifiye edilmiş kireç yumuşatması	80
Elektrodiyaliz	85

Kirlenmemiş suda doğal olarak bulunabilecek arsenik derişimi 1-10 µg/L arasında değişirken, madencilik aktivitelerinin olduğu birçok bölgede arsenik derişiminin 100-5000 µg/L değerlerine kadar yükselebileceği rapor edilmiştir. 34 adet maden sahasından alınan asidik maden sızıntı sularının karakterizasyonu Çizelge 2.4' te sunulmuştur [113].

Birçok maden sahasında oldukça yüksek derişimlerde As bulunmuş olmakla birlikte en yüksek değer 72 mg/L gibi çok yüksek bir derişimle 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 derişimi hakkında da bilgi sunmaktadır. Çizelge 2.4' te görüldüğü üzere, ne pH ne de redoks potansiyeli, maden sahasındaki As derişimleri ile doğrudan ilişkilendirilebilmektedir. pH' nın etkisi dolaylı olup, yüksek pH değerlerinde Fe gibi metallerin doygunluğu değişebilmekte ve As ile birlikte çökebilecek duruma gelebilmektedir.



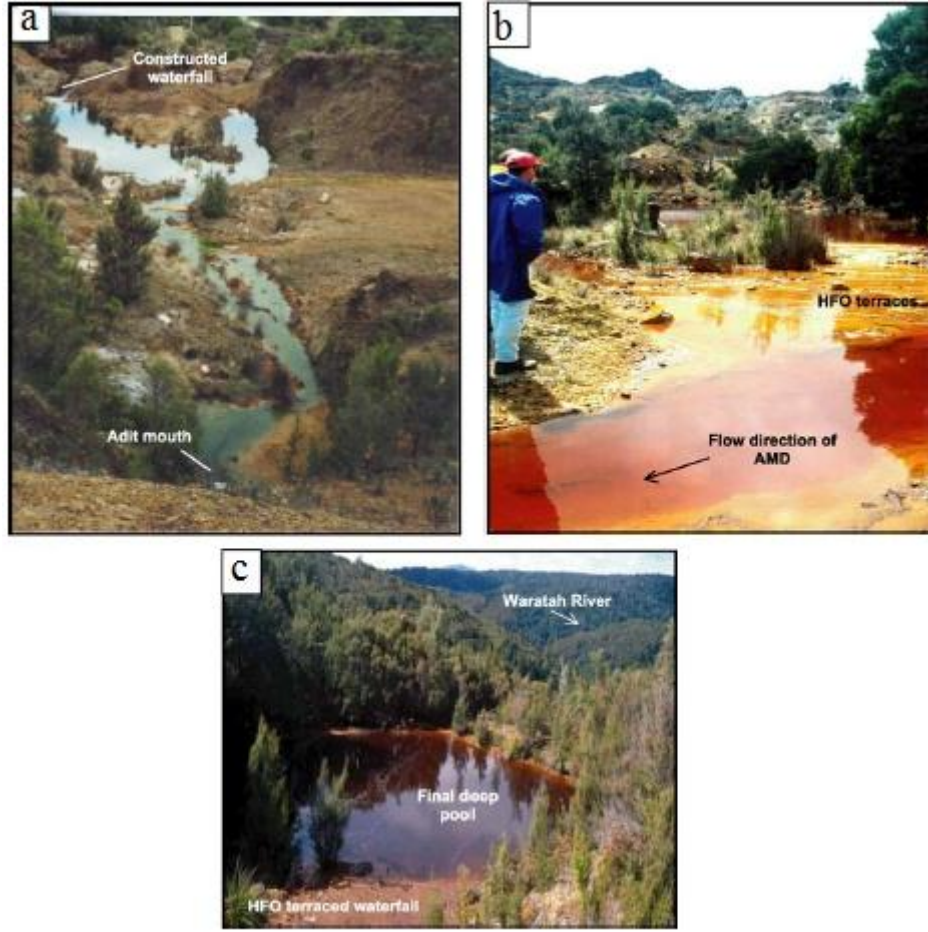
Çizelge 2.4: Farklı maden sahalarında gözlenen asidik maden sızıntı sularının özellikleri ve arsenik derişimindeki değişmeler [113]

Ülke	Maden	As (µg/l)	As <sup>3</sup> (% total)	pH	Eh (mV)	Fe (mg/l)	Cu (µg/l)	SO <sub>4</sub> (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	
Thailand	Lucky Hill	713	93	7.1	135	<1	<10	2
	Tai Ton	320	<5	6.3	410	<1	<10	
	Ron Phibun*	5114	39	6.6	366	0.02	91	39
	To Mo	410	11	5.7		<1		
Luzon (Philippines)	Pin Yo	306	<5	7.1		<1		
	Santo Tomas II	5	<5	2.7	630	373	25,419	4698
	Antomok	25	60	10.0	100	0.04	9656	1219
Palawan (Philippines)	Dizon	63	<5	2.1	692	434	98,964	5326
	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	
Argentina	Shamva	325	<5	3.5	530	25.5	145	
	Iron Duke	72,000	3	0.52	634	132,909	20,087	355,425
	Colo-Colo, S. Juan	140	50	8.47	196	0.01	<3	211
Ecuador	Mendoza (various)	24		8.1	336	0.08	<3	370
	Ponce Enriquez	430		8.1	342	0.16	7277	109
Brazil	Nambija	90		7.1	270	0.98	3	172
	Portovelo	1200		6.9		<1	27	
	Passagem*	1700	56	7.8	209	0.08	<3	5
	Morro Velho <sup>c</sup>	7300	50	9.0	35	0.05	1820	1038

Fe ve As derişimi yüksek olan maden sızıntı sularının akışı sırasında 50 m ile 5 km arasında Fe'nin oksitlenerek çöktüğü ve bu sırada As ile birlikte çökme nedeniyle arsenik derişiminde %90-99 arasında giderimler olabileceği gözlenmiştir. Fe oksidasyonu sonucunda oluşan götit, demir hidroksit, Schwertmanit gibi demir oksitler arseniği adsorplayarak sıvı fazdan uzaklaştırabilmektedir [113].

Gault ve arkadaşları [114] tarafından yapılan çalışmada ise; Batı Tazmanya'da Bischoff maden sahasında oluşan asidik maden sızıntı sularında pH değerinin 2,3 olduğu As ve demir derişimlerinin ise sırasıyla 2,5 mg/L ve 800 mg/L olduğu

vurgulanmıştır. Oluşan asidik maden sızıntı sularına ait bazı resimli görüntüler Şekil 2.6' da sunulmuştur.



Şekil 2.6. Batı Tazmanya'da Bischoff maden sahasında oluşan asidik maden sızıntı sularına ait bazı fotoğraflar [114]

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 [115].

Son yıllarda, Madrid akiferinden alınan ve içme suyu amacıyla kullanılan suda yüksek derişimlerde arsenik belirlenmiştir. Recio-Vazquez ve arkadaşları [116] tarafından yapılan çalışmada içme sularındaki yüksek arsenik derişiminin sadece doğal nedenlerden olmadığı ve antropojenik etkilerin de önemli olduğunu ortaya koymuştur. Yapılan çalışmada, birçok bölgede doğal arsenopirit (FeAsS)'in aslında pegmatit ve kuartz damarlar tarafından kaplandığı belirlenmiştir. Fakat madencilik aktiviteleri sonucunda parçalanarak hava ile temasa geçebilecek hale getirilen arsenopirit içeren maden atıklarının bilinçsizce atılması sonucunda atmosfere ve

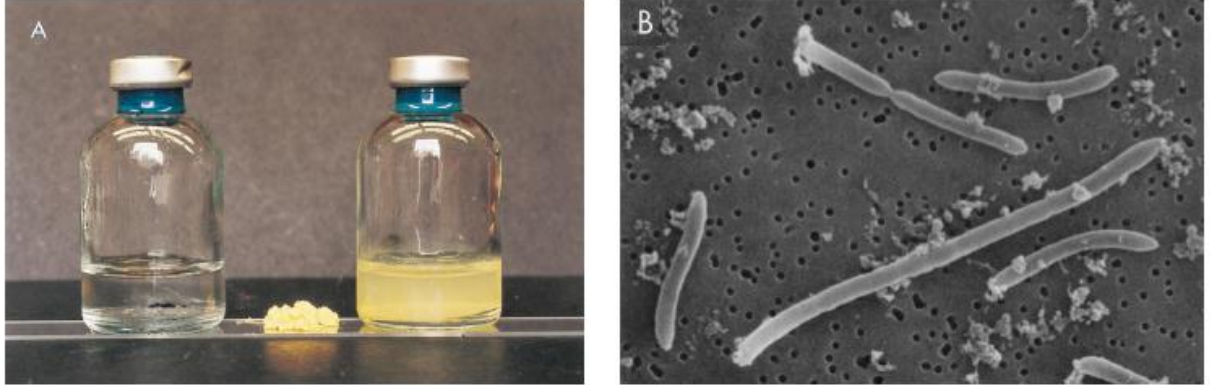
yağışlara maruz kalan kayaçlardan arseniğin biyolojik liç ile sızdığı belirlenmiştir. Bu atıklardan alınan numunelerde XRF analizleri yapılarak atığın; 1173 mg/kg bakır, 347 mg/kg kurşun, 113702 mg/kg arsenik içerdiği tespit edilmiştir. Bölgedeki arsenopirit nedeniyle oluşabilecek asidik maden sızıntı suyundaki arsenik derişimini tahmin etmek amacıyla yapay olarak farklı derişimlerde Fe(III) içeren asidik su ile arsenopirit temas ettirilmiştir. Burada Fe(III) yükseltgen olarak davranmakta ve arseniği serbest bırakmaktadır. Kullanılan arsenopirit %45,4 As, %34,4 Fe ve %20,3 S içermektedir. Yapılan çalışmada 70-80 saat arasında 0,5 M Fe(III) 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 derişimlerdeki arseniğin içme sularını kirletebileceği 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 derişimlerinin ise, sırasıyla, 1-3,5 mmol/L (75-262 mg/L) ve 20-40 mmol/L (1120-2240 mg/L) olduğu belirtilmiştir [117]. Benzer birçok çalışmada asidik maden sızıntı sularının düşük pH ve yüksek derişimlerde demir ve arsenik içerebileceği vurgulanmıştır.

Dünyada birçok özel sektör ve kamu kurumu ortak bir prensip doğrultusunda ilgili teknolojilerin geliştirilmesine katkı sunmaya çalışmışlardır. Söz konusu prensip; SİB' ler tarafından biyolojik olarak üretilmiş H<sub>2</sub>S' in birçok metali sülfürleri şeklinde çöktürerek ortamdaki uzaklaştırmasıdır. Kolay, çevreci ve ucuz olan söz konusu yöntemle arseniğin sülfürlü bileşikleri şeklinde ortamdaki uzaklaştırılması, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> için ağırlıkça % 60' a kadar arsenik giderimi anlamına gelmektedir.

Sülfat indirgeyen bakterilerle AMS' den arsenik giderimi üzerine oldukça sınırlı sayıda çalışma mevcuttur [118-120]. Newman ve arkadaşları [118] tarafından yapılan çalışmada; *Desulfotomaculum auripigmentum*' un kesikli reaktörlerde As(V)' i As(III)' e, sülfatı da sülfüre indirgediği belirlenmiştir. Böylece ortamda As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> oluşmuştur. Genel kanı olarak As(V)' in As(III)' e indirgenmesiyle elementin mobilitesinin arttığı kabul edilir. Fakat ortamda sülfür bulunması durumunda oldukça kararlı bir çökelek olan As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (orpiment) oluşarak ortamdaki arseniğin giderilmesi sağlanır. Yapılan çalışmanın devamında kesikli deneylerde As(V) ve

sülfatın indirgenmesiyle sarı renkli orpiment ( $As_2S_3$ )' in gözlemlendiği rapor edilmiş olup Şekil 2.7' de bu oluşum ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 2.7 (A)  $As_2S_3$  çökeleği oluşmadan önce ve sonra kesikli reaktöre ait görüntü  
(B) *D. auripigmentum*'un 8 günlük inkübasyondan sonra  $As_2S_3$  çöktürdüğünü gösteren taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

Benzer şekilde, Battaglia-Brunet ve arkadaşları [120] 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) derişimi 100 mg/L de tutulmuştur. Reaktör çeşitli alıkonma 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 üretilmiştir. Organik elektron verici kaynağı olarak kullanılan gliserinin nispeten az yükseltgenmesinin sonucu olarak daha az alkalinite üretilmiş ve reaktör pH değeri nötral seviyelerin altında kalarak 5 olmuştur. Bu durumda, hem reaktör pH' nın daha asidik olması ve hem de düşük sülfür derişiminden dolayı reaktörde arsenik giderimi oldukça yüksek olup % 100' e yakın giderimler elde edilmiştir. Reaktör içerisinde Şekil 2.8' de gösterildiği gibi sarı renkli  $As_2S_3$  (orpiment) birikimi gözlenmiştir. Aynı çalışmada reaktör, elektron kaynağı olarak hidrojenle beslenmeye başlanınca reaktör çıkışında arsenik derişimi önemli derecede artmış ve giriş arsenik derişiminden 3 kat daha fazla arsenik derişimleri reaktör çıkışında ölçülmüştür. Bunun nedeni reaktör içerisinde artan sülfürün önceden çökmüş orpimenti çözmesi ve çeşitli tioarsenit bileşiklerinin oluşmasıdır.



Şekil 2.8. Battaglia-Brunet ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada reaktörde sarı renkli orpiment ( $As_2S_3$ ) birikimi [120]

Yapılan çalışmada elektron kaynağı olarak gliserin kullanıldığında, düşük sülfat indirgeme aktivitesi yüzünden reaktör pH' ı düşük kalmakta ve asetat birikmesi görülmektedir. Bunun sebebi besin pH değerinin asetatın pKa' sına yakın olması da (4,4-5) olabilir. Ortamda engelleyici miktarda asetat birikmesi olduğunda, bakteriler daha fazla gliserol yükseltgeyememektedir. Asetat, sülfat indirgeme işleminde potansiyel bir engelleyicidir. Bu durumda ortamda düşük pH ve sülfür derişimleri elde edilebilmektedir. Sülfat indirgeyenler için mükemmel bir elektron kaynağı olan  $H_2$  kullanıldığında ise, ortamdaki asidite harcanmakta, pH yükselmekte ve SİB aktivitesinin artmasından dolayı sülfür derişimi yükselmektedir. Asetojenler tarafından ortamdaki  $H_2$  ve  $CO_2$  kullanılarak asetat oluştuğu düşünülmektedir. Battaglia-Brunet ve arkadaşları tarafından sülfat indirgeyen koşullarda arsenik giderimi çalışılmış olmakla birlikte asidik maden sızıntı suları içerisinde yüksek derişimlerde kendiliğinden bulunan demir gibi diğer metallerin giderim üzerindeki etkisi incelenmemiştir.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Çalışmada Kullanılan Biyoreaktörler

Yapılan çalışmada sürekli sistem olarak çalışan iki adet biyoreaktör kullanılmıştır. Bunlardan birincisi, Cr(VI) giderimi için kullanılan anaerobik perdeli reaktör (APR), diğeri ise As(V) giderimi için kullanılan yukarı akışlı sabit yataklı anaerobik kolon reaktördür.

##### 3.1.1 Anaerobik Perdeli Reaktör (APR)

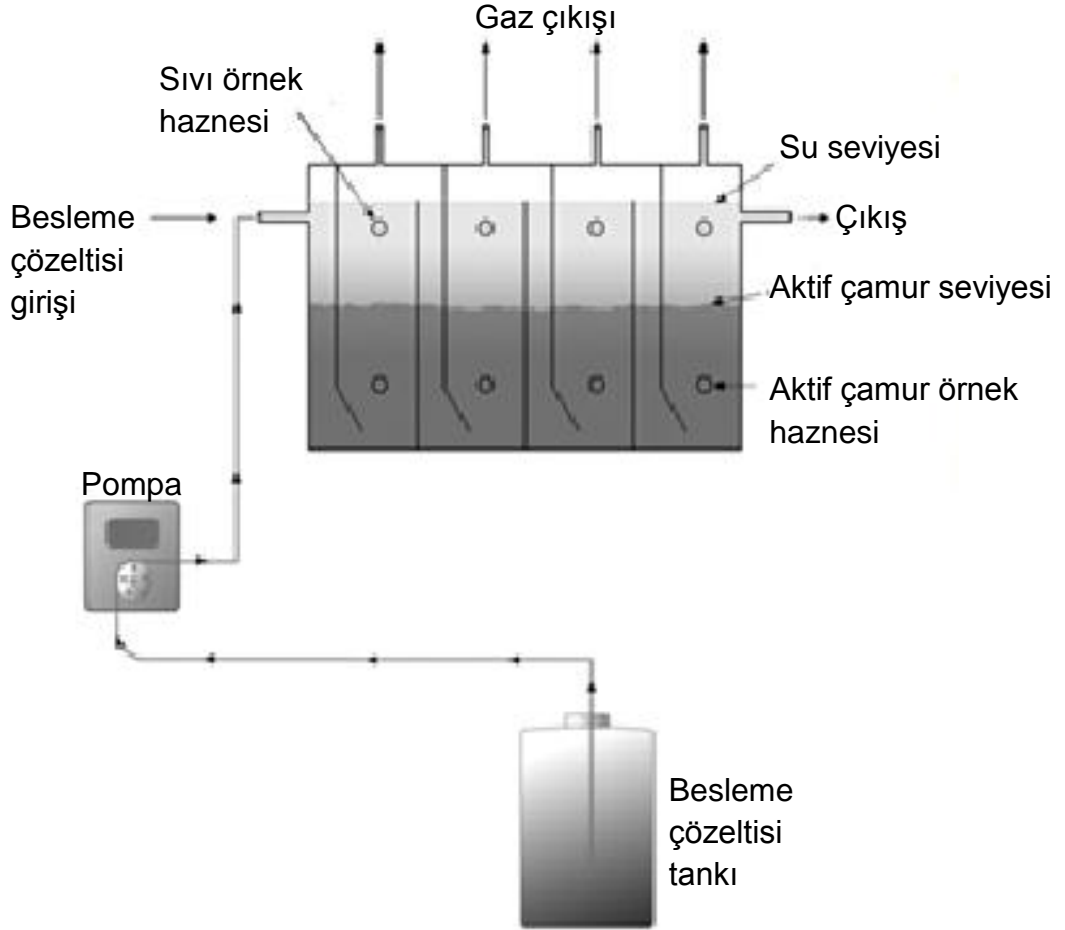
Çalışmada kullanılan APR (uzunluk: 0,56 m, genişlik: 0,1 m ve derinlik: 0,36 m) toplam hacmi 20 L olan her biri aşağı ve yukarı yönde akış yollarına sahip 5,0 L lik dört bölmeye dikey perdelerle ayrılmış laboratuvar ölçekli bir reaktördür. Reaktörde kullanılan akış yollarının aktif çamur ile birleştiği yerlerde 45° lik açı vardır. Buradaki eğim, her bir bölmedeki besleme suyunun, sülfat indirgeyen bakterilerle (SİB) etkili bir şekilde karışmasını ve uzun temas sürelerinin elde edilmesini sağlamaktadır. Reaktördeki her bir bölmede, aktif çamur ve sıvı örnek alınmasına izin veren ikişer adet örnek alma haznesi bulunmaktadır. Bunun yanı sıra ortamda oluşması veya birikmesi muhtemel gazları tahliye etmek amacı ile her bir bölmede birer adet gaz tahliye haznesi bulunmaktadır. Reaktörde bulunan bütün hazneler, anaerobik koşulları sürdürmek amacı ile hava almayacak şekilde sıkıca kapatılmıştır. Her bir bölmedeki hidrolik alıkonma süresi (HRT), reaktörün toplam hidrolik alıkonma süresinin dörtte birine eşittir. HRT, çözeltinin bir biyoreaktör içerisinde geçirdiği ortalama süredir ve biyoreaktör hacminin, giriş çözeltisi debisine oranı ile elde edilir. Çalışmada kullanılan APR' ye ait resim görüntüsü ve şematik şekli sırası ile Şekil 3.1 ve 3.2' de gösterilmiştir.

Reaktördeki her bir bölmenin yaklaşık olarak yarısı aktif çamur ile kaplı olduğundan, HRT hesaplamaları çamur hacmi (10 L) üzerinden yapılmıştır. Reaktör, krom giderimi amacı ile kullanılmaya başlanmadan önceki iki yıl boyunca farklı araştırmalar için kullanılmış ve aktif çamur, Gaziantep ilinde faaliyet gösteren tam kapasiteli bir atıksu arıtma tesisinden elde edilmiştir [12,121]. Reaktör, 32±3°C'de tutulan sıcaklık kontrollü bir odada işletilmiştir.





Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan anaerobik perdeli reaktöre ait resim görüntüsü



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan anaerobik perdeli reaktöre ait şematik görüntü

### 3.1.2 Yukarı Akışlı Sabit Yataklı Anaerobik Kolon Reaktör

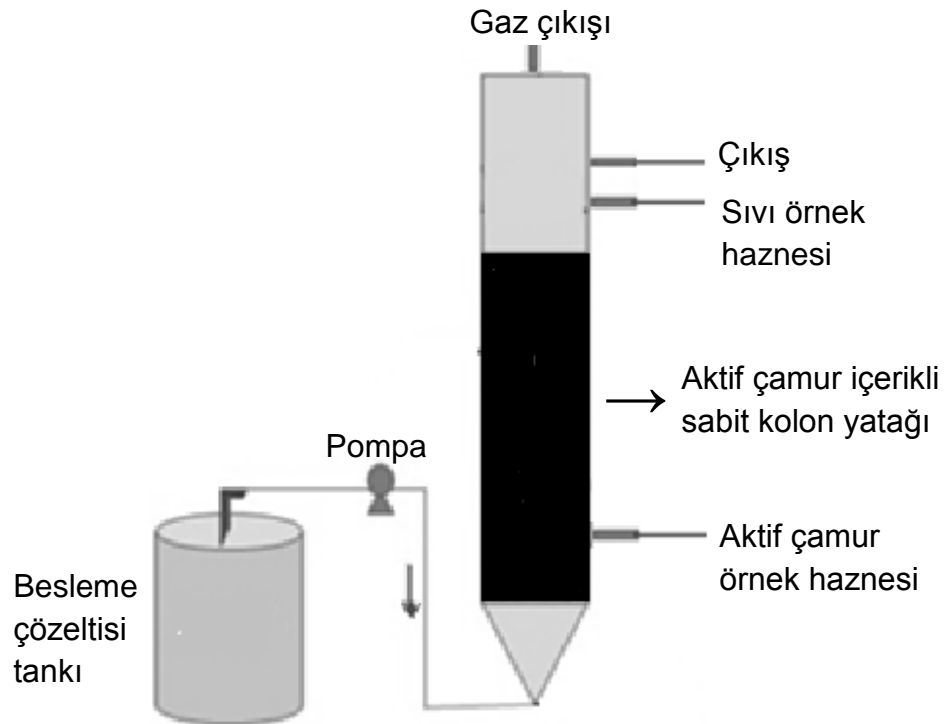
Laboratuvar ölçekli ve toplam hacmi 600 mL olan cam kolon sabit yataklı reaktör olarak kullanılmıştır. Taşıyıcı ve destek malzemesi olarak 1-1,5 mm çapında ticari olarak elde edilen kaya parçaları kullanılmıştır. Kaya parçaları reaktörde kullanılmadan önce yüzeyinde bulunabilecek muhtemel organik maddelerden arındırılmak için % 10' luk  $\text{HNO}_3$  çözeltisi ile 24 saat boyunca muamele edilmiş, ardından saf suyla yıkanmış ve kurutulmuştur. Reaktördeki sabit yatak hacmi 400 mL olup, HRT hesabında yatak hacmi esas alınmıştır. Reaktörde, olası birikmiş gaz çıkışına, sıvı ve aktif çamur örneği alınmasına olanak sağlayan çıkış hazneleri bulunmaktadır. Reaktörün anaerobik koşullarda işletilmesini sağlamak için bütün hazneler hava ile temas etmeyecek şekilde sıkıca kapatılmıştır. Çalışmada kullanılan yukarı akışlı sabit yataklı anaerobik kolon reaktöre ait resim ve şematik görüntüler, sırası ile, Şekil 3.3 ve 3.4' te gösterilmiştir.

Çalışmada reaktöre verilen aşı (inoculum) bir önceki çalışmada kullanılan APR' nin, sülfat giderim performansı en yüksek ve çökmüş metal kirliliği az olan üçüncü bölmesinden elde edilmiştir. Aşılama işleminin yapılmasından sonra reaktör bir hafta süre ile zenginleştirme amacı ile kesikli olarak çalıştırılmış daha sonra yukarı akışlı sürekli sisteme geçilmiştir. Kolon, istenmeyen fototrofik bakteri büyümesini engellemek amacı ile alüminyum folyo ile sarılmıştır. Reaktörün bulunduğu ortam, mikroorganizmaların mezofilik şartlarda yüksek aktivite göstermeleri için  $30\pm 2^\circ\text{C}$ 'de tutulmuştur.





Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan yukarı akışlı sabit yataklı anaerobik kolon reaktöre ait resim görüntüsü



Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan yukarı akışlı sabit yataklı anaerobik kolon reaktöre ait şematik görüntü

## 3.2 Deneysel Koşullar

### 3.2.1 Anaerobik Perdeli Reaktörde Krom Giderimi

Deneysel olarak kullanılan APR' nin performansı, asidik maden suyunun taklit edildiği sentetik asidik atıksu ile beş ayrı periyottan oluşan 200 günlük bir süre boyunca beslenmiştir (Çizelge 3.1). Çalışma boyunca reaktöre pH'ı 7,0 (Periyot I) ile 2,5 (Periyot V) arasında değişen, içerisinde mikro ve makro besinlerin (56 mg/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 110 mg/L NH<sub>4</sub>Cl; 11 mg/L askorbik asit ve 50 mg/L et özütü) ve sülfatın (3500 mg/L) bulunduğu sentetik atıksu verilmiştir. Etanol (2730 mg/L KOİ) elektron ve karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Sülfat ve etanol çalışma boyunca sabit değerlerde tutulmuş ve KOİ/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oranı 0,78 olarak belirlenmiştir. Çalışma süresince besleme çözeltisi içerisinde kendiliğinden kaynaklanabilecek KOİ giderimi, metal çökmesi ve sülfat indirgenmesi gibi durumları minimize etmek için besleme çözeltisi 4 °C de buzdolabında tutulmuştur. Bütün çalışma boyunca sentetik atıksu reaktöre alıkonma süresi 1,0 gün olacak şekilde peristaltik pompa kullanılarak verilmiştir.

APR' nin performansı çalışma süresince, beş ayrı periyotta değerlendirilmiş ve ilk olarak etanol oksitleyerek sülfat indirgeyen bakterileri zenginleştirmek için reaktör, 3500 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> içeren fakat Cr(VI) veya başka ağır metal içermeyen alkali (pH: 7,0-7,5) besin çözeltisiyle beslenmiştir (Periyot I, gün 0-65). Daha sonra reaktör performansı, Periyot II-IV arasında kademeli olarak artırılan (30-200 mg/L) farklı Cr(VI) derişimlerinde incelenmiş ve bu süre zarfında besin çözeltisi pH' ına müdahale edilmemiştir (Çizelge 3.1). Fakat besin çözeltisine çalışma boyunca artırılarak eklenen krom, çözünürken ortama verdiği protondan dolayı, besin çözeltisi pH' ını bir miktar düşürmüştür (Reaksiyon 3.1).



Son olarak reaktör performansı, demirin krom giderimine olan etkisini araştırmak amacı ile Cr(VI) ve Fe(III) varlığında nispeten daha asidik pH değerlerinde (pH 2,5-3,5) incelenmiştir. Reaktörün daha asidik koşullarda işletilmesinin sebebi, besin ortamında bulunan Fe(III)' ün Fe(OH)<sub>3</sub> şeklinde çökelek oluşturmasının önüne geçmek ve aynı zamanda reaktörün çalışma ve işlerlik sınırlarını zorlayarak söz konusu pH' lardaki performansını incelemektir. Sentetik atıksu hazırlanırken Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O eşit miktarda sülfat verecek şekilde kullanılmıştır.

Cr(VI) ve Fe(III) sırasıyla  $K_2Cr_2O_7$  ve  $FeCl_3$  şeklinde eklenmiştir. Ağır metal içeren çözeltiler taze hazırlanarak besin çözeltilisine eklenmişlerdir. Çalışmada ağır metaller için verilen derişim değerleri elementel düzeydedir. Çalışmada elde edilen bütün veriler en az iki defa tekrarlanmış olup ortalama değerler sunulmuştur. Çalışmada kullanılan bütün kimyasallar Merck (Almanya) firmasından sağlanmıştır.

Çizelge 3.1: Çalışma süresince anaerobik perdeli reaktörün işletim koşulları (Giriş sülfat: 3500 mg/L ve KOİ: 2730 mg KOİ/L)

Parametre	Periyot				
	I	II	III	IV	V
Gün	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

Çalışma süresince; alkalinite, pH, KOİ, sülfat, Cr(VI) ve çözünmüş sülfür (besin çözeltilisinde ölçülmedi) ölçümü için ortalama haftada üç defa besin çözeltisi ve her bir APR bölmesinden numuneler alınmıştır. Ayrıca, reaktör girişi ve her bir bölmeden alınan numunelerle haftada bir defa toplam Cr ve Fe ölçümleri yapılmıştır. Bütün ölçümler en az iki defa tekrarlanmış olup ortalama değerler verilmiştir.

### 3.2.1.1 Kesikli Reaktörlerde Abiyotik Krom Giderimi

APR' de yapılan deneyler sonucunda meydana gelen Cr(VI) gideriminin biyolojik olmayan (abiyotik) doğasını araştırmak, söz konusu giderimin mikroorganizma tarafından enzimatik olarak mı yoksa kimyasal yollarla mı gerçekleştirildiğini göstermek ve Cr(VI) giderim hızını araştırmak amacı ile iki ayrı setten oluşan kesikli deneyler yapılmıştır. Bu amaçla, 150 mL hacimli şişelerde hazırlanan 100 mL' lik Cr(VI) çözeltilerine (kontrol çözeltisi; Cr(VI): 95,76 mg/L, pH: 4,8) çözünmüş sülfür içeren çözeltiden (Sülfür çözeltisi;  $HS^-$ : 905,3 mg/L, pH: 7,48) 0, 3, 7, 10, 15, 20, 30 ve 50 mL eklenmiştir. Söz konusu çözelti APR' nin sülfür miktarı yüksek ve metal kirliliği düşük olan 3. bölmesinden alınmış, dikkatlice ve vakit kaybetmeden kesikli reaktörlere eklenmiştir. Bu sırada herhangi bir sülfür kaybının olmaması için

şırınga kullanılarak reaktörden alınan çözeltiler, ucuna takılan iğne yardımıyla şişelere plastik kapakları açılmadan eklenmiştir. Reaksiyondan önce her bir şişe içerisindeki oksijenin giderilmesi için 10 dakika süreyle şişelerden azot gazı geçirilmiş ve ağzı hava almayacak şekilde plastik kapakla kapatılmıştır. Paralel kesikli reaktörlerle 30°C de karıştırılarak (200 rpm) yapılan 24 saatlik deneyden sonra, reaktör ortamından alınan numuneler filtrelenmiş (0,45 µm) ve pH, çözülmüş sülfür ve Cr(VI) ölçümleri yapılmıştır.

Çalışmanın daha sonraki kısmında yapılan kesikli deney seti ise, yukarıda anlatılan paralel deneyler sonucunda belirlenen ideal koşullarda, fakat daha büyük reaktörde (1 L) gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada kurulan reaktörlerle aynı içerikte hazırlanan ikinci setteki reaktörün farkı, daha büyük olması nedeniyle farklı zamanlarda numune alınmasına izin vermesi ve böylece Cr(VI) giderim hızının tespit edilebilmesidir. 1 L' lik reaktörde hazırlanan 91,69 mg/L Cr (VI) çözeltilisine (10 dakika azot gazı geçirildikten sonra) 100 mL 928,34 mg/L (APR reaktörü 3. Bölüm, pH:7,47) sülfür eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı kullanılarak farklı sürelerde (0, 1, 2, 5, 7, 10, 13, 16, 20, 30, 40, 50, 63 ve 90 dak) pH, çözülmüş sülfür ve Cr(VI) ölçümleri yapılmıştır.

### **3.2.2 Yukarı Akışlı Sabit Yataklı Kolon Reaktörde Arsenik Giderimi**

Sabit yataklı reaktörde As(V) giderimi dokuz farklı periyottan oluşan 245 günlük bir süre boyunca araştırılmıştır (Çizelge 3.2). Reaktör çalışma boyunca sabit kalmak üzere 2000 mg/L sülfat ile beslenmiştir. Sülfat kaynağı olarak kullanılan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O eşit miktarlarda sülfat vermek üzere kullanılmıştır. Besleme çözeltilisine (pH:3,5-5,0) çalışma süresince mikro ve makro besinler eklenmiştir (56 mg/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 111 mg/L NH<sub>4</sub>Cl; 11 mg/L askorbik asit, 50 mg/L et özütü). Fakat çalışmanın II. periyodundan itibaren besin çözeltilisine askorbik asit eklenmemiştir. Bunun sebebi askorbik asitin arsenik türleştirmesi ile ilgili çalışmalarda aşırı asidik koşullarda ön-indirgen reaktif olarak kullanılmasıdır. Besin çözeltilisine askorbik asit konulmaması ve besin çözeltilisi pH' ının aşırı asidik olmayan 3,5-5,0 gibi değerlerde tutulması, As(V)'in besin çözeltilisinde kararlı halde kalmasını sağlamıştır. Çalışma boyunca karbon ve elektron kaynağı olarak etanol (1560 mg/L KOİ) kullanılmış (KOİ/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 0,78), sadece son periyotta KOİ değeri yarıya (780 mg/L KOİ) indirilmiştir. Biyoreaktörün işletim koşulları Çizelge 3.2' de gösterilmiştir. Reaktör girişinde istenen As(V) derişimlerinin elde edilebilmesi için

sodyum arsenat ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır (Periyot II-IX). Bununla beraber istenen Fe(II) derişimlerinin elde edilebilmesi için reaktör girişine  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ilave edilmiş (Periyot VII-IX), giriş sülfat değerinin sabit (2000 mg/L) tutulması için Fe(II) bileşğinden kaynaklanan sülfat hesaba katılmıştır. Çalışmada verilen As ve Fe değerleri her zaman elementel temeldedir. As(V) için çalışma derişimleri belli aralıklarda hazırlanan ve buzdolabında ( $+4^\circ\text{C}$ ) bekletilen stok çözeltilerden (1000 mg/L) istenilen miktarda seyreltme yapılarak elde edilmiştir. Fe(II) çözeltileri ise her zaman taze olarak hazırlanmış ve besin çözeltilisine eklenmeden önce besin ortamı pH' ı asidik yapılmıştır. Çalışmada elde edilen bütün veriler en az iki defa tekrarlanmış olup grafik ve çizelgelerde ortalama değerler verilmiştir. Çalışmada kullanılan bütün kimyasallar Merck (Almanya) firmasından tedarik edilmiştir.

Çizelge 3.2: Çalışma süresince sabit yataklı reaktörün işletim koşulları (Giriş sülfat: 2000 mg/L)

Parametre	Periyot								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Gün	0-66	66-82	82-97	97-125	125-156	156-175	175-200	200-227	226-245
HRT (saat)	9.6	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	20
Giriş Fe (II) (mg/L)	0	0	0	0	0	0	100	200	200
Giriş pH	4	4	4	4	4	4	3.5	3.5	5
Giriş KOİ (mg/L)	1560	1560	1560	1560	1560	1560	1560	1560	780

İlk periyotta; sülfat indirgeyen mikroorganizmaların zenginleşmesi için biyoreaktör, herhangi bir ağır metal içermeyen ve organik madde kaynağı olarak etanol içeren sentetik atıksu ile beslenmiştir. Periyot II-VI arasında girişteki As(V) derişimi kademeli olarak artırılmış (0,5-20 mg/L) ve bu sırada giriş pH değeri 4,0' da sabit tutulmuştur. Daha sonra As(V) derişimi Periyot VI' dan çalışmanın sonuna kadar 20 mg/L de sabit bırakılmıştır. Periyot VII-IX arasında, demirin arsenik giderim

performansına olan etkisini incelemek ve asidik maden suyunu taklit etmek amacıyla, Fe(II) giriş derişimleri, sırasıyla 100 mg/L ve 200 mg/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Son periyotta ise As(V) ve Fe(II) derişimleri sırası ile 20 ve 200 mg/L de sabit bırakılmış ve giriş KOİ değeri yarıya indirilmiştir. Buradaki amaç çözülmüş sülfür derişimindeki değışimin, As(V) giderimi üzerine etkisini incelemektir. Periyot VII ve VIII' de giriş pH değeri bir miktar daha düşürülerek 3,5' e ayarlanmıştır. Fakat son periyotta reaktörde, SİB'lere verilen KOİ değerinin azaltılmasından kaynaklanabilecek performans düşüklüğünü nispeten tolere etmek amacı ile besin pH değeri pH 5,0' a çıkarılmıştır. Besin pH değerleri HCl kullanılarak ayarlanmıştır. Bütün çalışma boyunca reaktör için alıkonma süresi (HRT: 9,6 saat) olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Çalışma süresince besin parametrelerinin kontrolü için giriş çözeltilerinden haftada bir defa, reaktör ortamındaki pH, çözülmüş sülfür, alkalinite, KOİ, sülfat, toplam As ve Fe ölçümleri için ise çıkış çözeltilerinden alınan numuneler haftada üç defa analiz edilmiştir. Besin çözeltileri, reaktör işletimi süresince istenmeyen kendiliğinden gerçekleşebilecek KOİ giderimlerini ve muhtemel çökmeleri azaltmak amacı ile buzdolabında (+4°C) tutulmuştur. Çalışma süresince reaktör, mezofilik sülfat indirgeyen bakterilerin yüksek verimlilikte faaliyet göstermelerini sağlamak için sıcaklık kontrollü odada (32±2 °C) uygun değer koşullarda tutulmuştur.

### **3.2.2.1 Arseniğin Biyojenik Demir Sülfür Çökeleğine Adsorpsiyonu**

Çalışmada reaktör dışında biyojenik Fe-S çökelekleri oluşturulmuş ve arseniğin oluşturulan çökeleğe olan ilgisi incelenerek, adsorpsiyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla ilk olarak, SİB faaliyeti sonucunda oluşan biyojenik sülfür, Fe(II) ile reaktör dışında reaksiyona sokulmuş ve Fe-S çökelekleri elde edilmiştir. Demir ve çözülmüş sülfürün hava ile temas ederek oksitlenmesinin azaltılması amacıyla reaksiyonun gerçekleştiği ortamdan (balonjoje) önceden 10 dakika süreyle azot gazı geçirilmiş ve sıkıca kapatılmıştır. Deneylerden önce, sülfür kaynağı olarak kullanılan reaktör, demir ve arsenik metalleri verilmeden pH 6,0' da bir süre çalıştırılmıştır. Şekil 3.3' te gösterilen sabit yataklı kolonun üst kısmında biriktirilen ve yüksek sülfür derişimine sahip çözelti, ucuna uzun plastik hortum takılan şırınga yardımı ile alınarak vakit kaybettirilmeden balonjojede önceden doygun olarak hazırlanmış Fe(II) çözeltilerine yavaş bir şekilde eklenmiştir. Bu şekilde oluşturulan

Fe-S içerikli çözeltiler balonjojede biriktirilmiş, bir süre sonra oluşan süzöntü dekante edilmiş ve geriye kalan kısım vakumlu etüvde (55 °C) 2 gün süreyle kurutulmuştur.

Çalışmanın ikinci aşamasında, oluşturulan Fe-S çökelekleri kullanılarak 250 mL' lik erlende karıştırmalı ortamda (400 rpm) ve oda sıcaklığında (25°C) As(III) adsorpsiyonu kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. As(III) çözeltisi, sodyum arsenit ( $\text{NaAsO}_2$ ) kullanılarak 1000 mg/L' lik stok çözeltiden seyreltilerek taze olarak hazırlanmıştır. Arsenik çözeltisini tamponlamak amacı ile 7,5 mL' lik disodyum hidrojen fosfat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) çözeltisi kullanılmış ve pH, NaOH yardımı ile 7,40' a ayarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları için 60 mg/L As(III) içeren erlene son derişimi 6 g/L olacak şekilde Fe-S çökeleği eklenmiş ve 2, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 300, 510, 1140 ile 1440. dakikalarda 10' ar mL'lik numuneler alınarak filtrelenmiş (0,20  $\mu\text{m}$ ) ve atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde herhangi bir girişim olmaması için her ölçümde kullanılan filtre ve şırınga yenisi ile değiştirilmiştir.

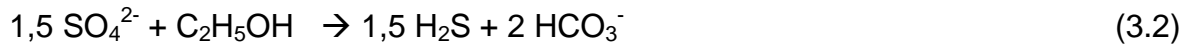
### **3.3 Analitik Teknikler**

#### **3.3.1 Anaerobik Perdeli Reaktörde Krom Giderimi**

Çözelti halindeki numuneler; sülfat, çözünmüş sülfür, Cr(VI) ve KOİ analizlerinden önce Hettich Rotofix 32 cihazında santrifüj edilmiştir (3000 g, 10 dak) ve ardından filtrelenmiştir (0,45  $\mu\text{m}$ ). Toplam sülfür analizi için spektrofotometrik yöntem kullanılmış olup, bu amaçla Shimadzu UV-1601 spektrofotometre kullanılarak Cord-Ruwisch (1985) tarafından önerilen standart metoda göre ölçüm yapılmıştır. Sülfat analizi için standart yöntem olan  $\text{BaCl}_2$  ile bulanıklaştırma metodu kullanılmıştır (APHA, 2005). KOİ ölçümü, mikrosindirme ve sonrasında gerçekleştirilen titrasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (APHA, 1999). KOİ ölçümlerinde, öncelikle numuneler derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile asitlendirilerek pH 2' nin altına indirilmiş ve yaklaşık 5 dakika süreyle  $\text{N}_2$  geçirilerek ortamdaki  $\text{H}_2\text{S}$  uzaklaştırılmıştır. Alkalinite ölçümü belirli miktardaki filtrelenmemiş numunelerin pH değerinin 0,1 M HCl ile pH'nın 4,5' e kadar titre edilmesine dayanan yöntem ile ölçülmüştür (APHA, 2005). Çözünmüş Cr(VI) difenil karbazid yöntemi kullanılarak ölçülmüştür (APHA, 1999). Toplam metal derişimi ölçümleri için, ilk olarak numuneler metal çökeleklerini çözmek amacıyla derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile pH yaklaşık 1,0 oluncaya kadar asitlendirilmiş ve daha sonra biyokütle ve diğer partiküllerden

arındırmak için 0,45 µm membran filtreden geçirilmiştir. Toplam krom ve demir derişimleri ICP-OES (Perkin Elmer Optima 5300) ile ölçülmüştür. Çalışmada gerçekleştirilen her bir analiz en az iki defa tekrarlanmış olup ( $n \geq 2$ ), bütün ölçümler için ortalama değerler ve standart sapmalar verilmiştir.

Reaktörde sülfat indirgeyen bakterilerin faaliyetleri neticesinde gerçekleşen etanol yükseltgenmesinden sülfat indirgenmesine doğru olan elektron akışı, mikroorganizma üretimi için kullanılan organik madde ihmal edilerek; 1,00 mg sülfat indirgenmesi için 0,67 mg KOİ' ye ihtiyaç olduğu düşüncesinden yola çıkılarak hesaplanmıştır:



Aşağıda gösterilen eşitlik (Eşitlik 3.1) elektron akışı hesaplamaları için kullanılmıştır [12];

$$\% \text{ Elektron akışı} = 100 \frac{0.67(\text{SO}_{4,0} - \text{SO}_{4,e})}{(\text{COD}_0 - \text{COD}_e)} \quad (\text{Eşitlik 3.1})$$

Burada;

$\text{SO}_{4,0}$  ve  $\text{SO}_{4,e}$ : sırasıyla, giriş ve çıkış sülfat derişimleri (mg/L), KOİ ve KOİ<sub>e</sub>: sırasıyla, giriş ve çıkış KOİ derişimleri (mg/L).

### 3.3.2 Yukarı Akışlı Sabit Yataklı Kolon Reaktörde Arsenik Giderimi

Çalışmada sabit yataklı reaktör ile gerçekleştirilen deneyler sırasında, APR ölçümlerinde olduğu gibi besin çözeltilisinden haftada bir defa, reaktör çıkışından haftada üç defa numune alınarak reaktör performansı belirlenmiştir. Reaktörden alınan numunelerle gerçekleştirilen sülfat, KOİ, çözünmüş sülfür, As ve Fe ölçümlerinden önce numuneler santrifüj (10 dak., 3000 g) edilmiştir (Hettich Rotofix 32). Toplam sülfür, sülfat, alkalinite ve KOİ ölçüm yöntemleri ile KOİ yükseltgenmesi neticesinde üretilen elektronların sülfata akış oranının hesaplanması, Bölüm 3.3.1'de anlatılan standart metotlara ve eşitliğe göre gerçekleştirilmiştir.

Yukarı akışkanlı reaktörle yapılan çalışmalarda üretilen sülfür için bir kütle dengesi kurularak, giderilen sülfat ve ağır metal derişimleri de göz önüne alınarak sülfür



geri kazanımı Eşitlik 3.2'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır. Metal için harcanan sülfür,  $As_2S_3$  olduğu varsayılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Sülfür Geri Kazanımı (\%)} = \frac{\text{(Ölçülen Sülfür (mmol))}}{\text{(Giderilen Sülfat (mmol)) - Metal Çöktürmek için Kullanılan Sülfat (mmol)}} \quad (\text{Eşitlik 3.2})$$

Reaktör girişi ve çıkışındaki toplam arsenik ve demir analizleri AAS ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla alevli veya elektrotermal atomlaştırıcı ünitelerine sahip PerkinElmer (ABD) model AAnalyst 800 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır. Besin çözeltilisindeki As ve Fe ölçümlerinden önce her iki metal için boş çözelti olarak et özütü,  $KH_2PO_4$  ve  $NH_4Cl$  (sırasıyla 250, 280 ve 555 mg), 50 mL deiyonize suda çözülerek hazırlanmıştır. Standart ve boş çözelti pH'ı HCl (Sigma-Aldrich, Almanya) ile 3,5-4,0 düzeyine çekilmiştir.

Toplam As ölçümleri için ışık kaynağı olarak elektrotsuz boşalım lambası 193,7 nm dalgaboyunda, lamba akımı üretici firmanın önerilen değerlerinde olacak şekilde uygulanmıştır. Ölçümlerde arsenik derişimine göre cihazın alevli veya elektrotermal 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, elektrotermal atomlaştırıcıda, inert argon gazı kullanılmış ve elektrotsuz As lambası ile zemin düzeltmesi olarak Zeemann manyetik alan düzeltme metodu kullanılmıştır.

Demir ölçümlerinde alevli-AAS kullanılmıştır. Bunun sebebi numune çözeltilerindeki demir derişimlerinin alevli-AAS' nin çalışma aralığında olmasıdır. Çizelge 3.3' te AAS ile yapılan metal analizlerine ilişkin detaylı sistem parametreleri yer almaktadır. Bütün analizler en az üç defa tekrarlanmış olup, ortalama ve standart sapma değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.3: Metal analizleri için kullanılan AAS' ye ait sistem ayarları

Elementler	Parametreler				
	Yöntem	Dalgaboyu (nm)	Slit genişliği (nm)	Lamba tipi	Lamba akımı (mA)
As	F-AAS/ ET-AAS	193,7	0,7	Elektrotsuz Boşalım	300
Fe	F-AAS	248,3	0,2	Oyuk katod	30

### 3.3.2.1 Denatüre gradyant jel elektroforez (DGGE)

DNA, üretici firmanın talimatları doğrultusunda PowerSoil DNA izolasyon kiti (MoBio) ile özütlenmiştir. Özütlenen DNA örnekleri -20 °C' de saklanmıştır. Herhangi bir işleme tabi tutulmamış DNA örnekleri polimeraz zincir tepkimesi (PCR) için kalıp olarak kullanılmıştır.

Mikroorganizma (*Escherichia coli*) 16S rRNA gen sekansının 341-926 numaralı nükleotid pozisyonlarına tekabül eden fragmanlar, DGGE' deki DNA fragmanlarının erime davranışını stabilize etmek üzere 5' ucuna bir GC takılmış olan bir ileri primer GC-BacV3f (5'-CCT ACG GGA GGC AGC AG-3') ve bir geri primer 907r (5'-CCG TCA ATT CMT TTG AGT TT-3') ile amplifiye edildi [148]. PCR amplifikasyonu aşağıdaki program kullanılarak Thermocycler T3000 (TECHNE) ile yapıldı; 95 °C'de 5 dk süren başlangıç denatürasyonu ardından 94 °C' de 30 s' lik 30 denatürasyonu çevrimi, 50 °C' de 1 dk' lık primer tavlama ve 72 °C' de 2 dk' lık primer uzatma ve 72 °C'de 1 dk nihai uzatma. PCR ürünlerinin varlığı % 1' lik agaroz jel elektroforezi ve DGGE analizi öncesi yapılan etidiyum bromür boyaması ile konfirme edildi. DGGE, D-CODE System (BioRad, Hollanda) ile yapıldı. 45 ml' lik PCR numuneleri TAE (40 mM Tris, 20 mM asetik asit, 1 mM EDTA, pH 8.3) içindeki % 6' lik (a/h) poliakrilamid jel (akrilamid:bisakrilamid stok çözeltisi, Sigma-Aldrich) içinde % 40 ila 60 arasında değişen bir gradyende (%100 denatürasyon ajanı 7 M üre ve % 40 formamid içerir) gerçekleştirildi. Elektroforez 60 °C'de 100 V' da 16 saat yapıldı. Elektroforezin ardından jel bir SYBR altın çözeltisi (TAE içerisinde 100 µl/L) ile 30 dakika yıkandı ve Vilber Lourmat Quantum St4 jel belge sisteminde fotoğraflar alındı. DGGE jellerindeki bantlar bir jilet ile alındı ve 200 µl' lik viallere yerleştirildi. DNA 20 µl su içerisinde seyreltildi ve 4 °C' de gece boyunca tutuldu. Elue edilmiş DNA BacV3f (GC'siz) ve 907r primerleri ile yapılan PCR reaksiyonlarında yukarıda tarif edilenle aynı PCR programı ile birlikte şablon olarak kullanıldı. Saflaştırılmış ürünlerin sekanslanması REFGEN' de (Ankara, Türkiye) yapıldı.

### 3.3.3 Minerolojik Çalışmalar

APR ve sabit yataklı reaktörlerde gerçekleştirilen çalışmalar neticelendirildikten sonra, reaktörlerden (APR için birinci bölme) elde edilen ve içerisinde metal çökelekleri barındıran aktif çamur örneği etüvde 60 °C de 48 saat süreyle kurutulmuştur. Bu amaçla elde edilen çökelekler, X-ışını difraksiyon (XRD), X-ışını floresans (XRF), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji ayırmal X-ışını spektroskopisi (EDS) yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş, morfolojisi ve bileşimi araştırılmıştır.

XRD analizleri, Cu tüp kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Bruker D8 Advance difraktometre: tarama aralığı; 3°-70° 2θ, adım (step); 0,03°, ölçüm zamanı; 4s/adım). Kalitatif analizler Diffracplus Software (Bruker AXS) ve PDF database kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kantitatif analizler için Rietveld metodu kullanılmıştır.

XRF analizleri için Bruker-AXS type S2 Range enerji ayırmal spektrometre kullanılmıştır. SEM ve EDS analizleri için kullanılacak numuneler epoksi reçine içerisine yerleştirilmiş ve analizden önce parlatılmıştır. İkincil ve geri saçılma elektron görüntüleri ise JEOL-6380LV (Tokyo-Japonya) cihazı kullanılarak elde edilmiştir (elektron hızlandırma potansiyeli: 20 kV ve akım: yaklaşık 10 mA).

Ayrıca, sadece sabit yataklı reaktörden elde edilen çökeleklerle termalgravimetri (TG) ve diferansiyel termal gravimetri (DTG) analizleri yapılmıştır. Bunun için Perkin Elmer Termogravimetrik Analizör TGA6 (maksimum ısıtma sıcaklığı 950 °C, 10 °C/dk, nitrojen oranı (purge) of 60 mL/dk).

Sabit yataklı reaktörden elde edilen çözünmüş sülfür kullanılarak reaktör dışında biyogenik olarak elde edilen demir sülfür çökeleğinin yüzey alanını belirlemek amacıyla BET analizi yapılmış, bunun için Quadrosorb SI, otomatikleştirilmiş yüzey alanı ve gözenek boyutu analizörü (Quantochrome instruments) kullanılmıştır.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Sentetik Asidik Maden Sızıntı Sularının Anaerobik Perdeli Reaktör (APR) Kullanarak Arıtımı: Krom (VI) Giderimi

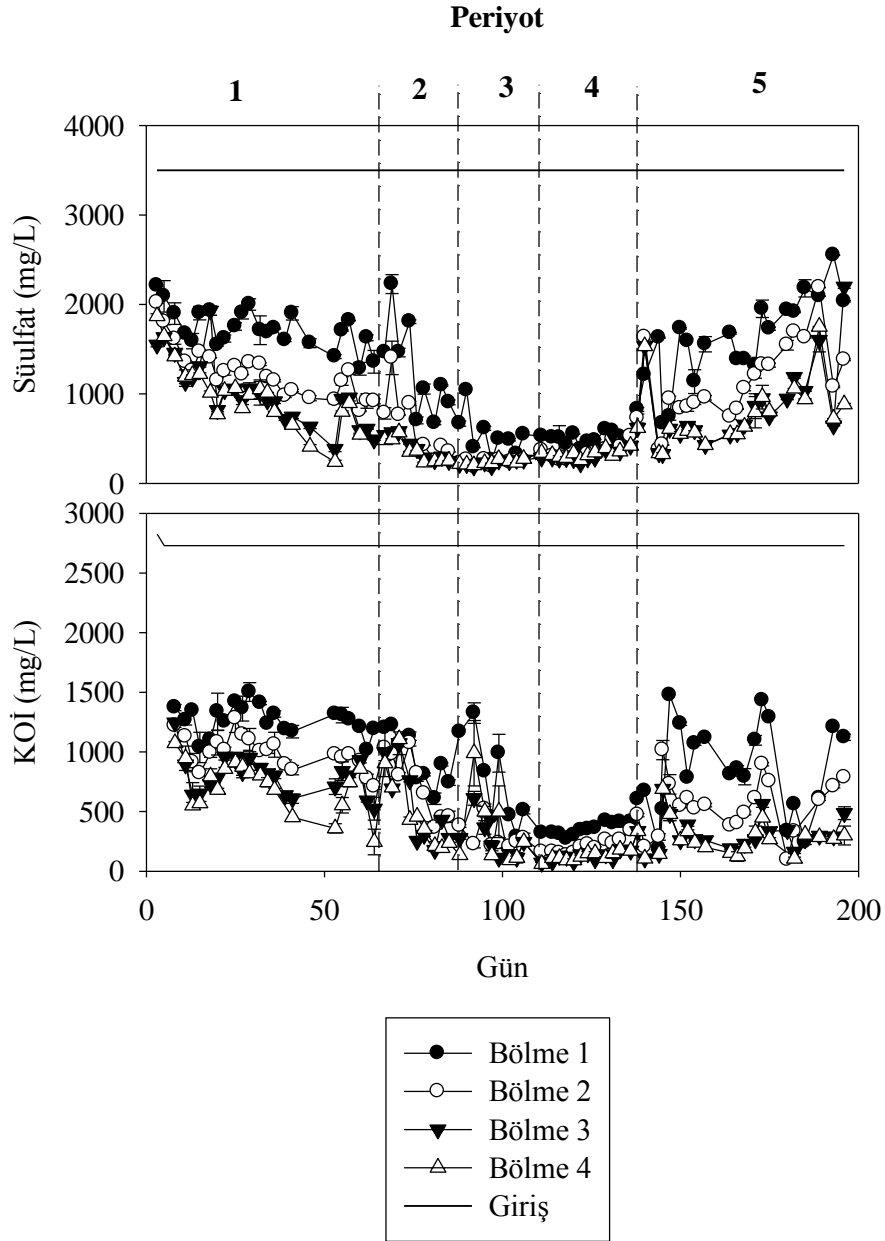
#### 4.1.1 Sülfat İndirgenmesi ve KOİ Yükseltgenmesi

Sülfat indirgeyen bakteriler, anaerobik şartların hakim olduğu, elektron kaynağının (hidrojen gazı veya organik madde) ve sülfatın bulunduğu her yerde yaygın olarak bulunabilirler. Sülfat bakımından zengin koşullarda SİB' ler, elektron verici varlığında sülfatı son elektron alıcı olarak solurlar. Asidik maden sızıntı sularının ve atıksularda kirletici olarak bulunabilecek sülfatın biyolojik yöntemlerle gideriminde çeşitli anaerobik reaktör türleri kullanılmıştır. Bunlar genel olarak askıda büyüme [13] ve bağlı büyüme [90] biyoprosesleridir. Bağlı büyümenin kullanıldığı reaktörlerle yapılan giderim işleminde, metal-sülfür ( $MeS_x$ ) çökelekleri reaktör içerisinde birikebilirler fakat toplanan metallerin geri kazanımları oldukça güçtür. Böyle bir durumda metallerin ortamdaki uzaklaştırılması, matriks ve biyokütle kaybına yol açarken, sistem performansını da negatif yönde etkileyebilir. Bu nedenle, genel olarak metal-sülfür çökelekleri ve biyokütle ayrı ünitelerde geri kazanılır, fakat bu durumdaki sistem maliyeti oldukça yüksek olur. Yukarıda bahsedilen nedenlerden ötürü, dünyada AMSgideriminin ve metal geri kazanımının tek bir biyoreaktör içerisinde sağlanması için uygun sistem teknolojilerin geliştirilmesine büyük ilgi duyulmaktadır. Bu amaçla, Gallegos-Garcia ve arkadaşları [122] tarafından sülfidojenik, aşağı akışlı ve akışkan yataklı reaktör (down-flow fluidized-bed reactor) kullanılmıştır. Çalışılan reaktörde meydana gelen asetat birikmesinden dolayı, düşük sülfat ve KOİ giderimi gözlenmiş olup, bu durum düşük alkalinite üretimine yol açmıştır.

AMS giderimi ve metallerin geri kazanımı için kullanılan diğer bir alternatif yöntem ise, anaerobik perdeli reaktörlerin (APR) kullanılmasıdır. AMS'nin APR'de arıtımının en temel avantajı, çöken metallerin büyük çoğunluğunun birinci bölmede olması ve bu durumun, metal geri kazanımı sırasında sistem performansını önemli ölçüde etkilememesidir. Reaktörde birden fazla bölme olmasından dolayı, metal geri kazanımı için ilk bölmedeki metal çökeleği içeren çamurun dışarı alınması, APR' ye ait sistem performansının tolere edebileceği bir durumdur. Metal-sülfür çökeleklerinin birinci bölmeden alınmasından hemen sonra, yerine diğer bölmelerden alınacak, çok daha az miktarda metal çökeleği içeren sülfat

indirgeyen çamur tekrar birinci bölmeye eklenebilir. Sonuç olarak APR, ağır metal içeren atıksuların ve AMS sularının tek bir reaktörde giderilmesine ve metallerin geri kazanılmasına olanak sağlayan ilgi çekici bir reaktör tasarımıdır. Her ne kadar APR'nin atıksuların anaerobik arıtımında ve biyokütle granülasyonunda etkili ve verimli olduğu birçok araştırmacı tarafından belirtilmiş olsa da, APR' nin AMS arıtımındaki potansiyeline ilişkin sınırlı sayıda çalışma vardır [12].

Bu çalışmada kullanılan APR'de yapılan deneyler sonucunda elde edilen giriş ve çıkış sülfat ve KOİ değerlerinin zamana göre değişimi Şekil 4.1' de gösterilmiştir. Birinci periyotta, APR'de faaliyet gösteren SİB'in zenginleştirilmesi amacı ile Bölüm 3.2.1' de anlatılan içerisinde mikro ve makro besinlerin bulunduğu ağır metal içermeyen hafif alkali atıksu ile beslenmiştir. Giriş sülfat derişimi 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. Aynı periyotta, çıkış sülfat derişimi de doğrusal olarak azalmış ve 50 gün sonra, % 75 sülfat indirgenmesine karşılık gelen 750 mg/L değerine ulaşmıştır (Çizelge 4.1). Benzer şekilde KOİ giderimi verimli bir şekilde gerçekleştirilmiş, birinci periyot boyunca ortalama % 75 düzeyinde bir verime ulaşılmıştır (Şekil 4.1). İkinci periyotta besleme çözeltisine 35 mg/L Cr(VI) eklenmiştir (Çizelge 3.1). Göreceli olarak yüksek miktarda Cr(VI) eklenmesi sistem performansını çok fazla etkilememiş, sülfat ve KOİ giderimi sırasıyla % 90 ve % 81 değerlerine ulaşmıştır. Sülfat ve KOİ derişimleri, atık suyun birinci bölmeden üçüncü bölmeye doğru hareket etmesiyle azalma eğilimi göstermiştir. Dördüncü bölmede KOİ ve sülfat giderimleri göreceli olarak biraz düşüktür. Tüm bölmeler göz önüne alındığında APR'de sülfat indirgeme hızı 3,15 g/(L.gün) 'dür. Dördüncü bölmede sistem üzerinde meydana gelen önemsiz etkinin hesaba katılmaması durumunda, ilk üç bölmedeki sülfat ve KOİ giderim hızları sırasıyla 4,15 g/(L.gün) ve 2,9 g/(L.gün) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.1. Sülfat ve KOİ derişimlerinin besin çözeltisinde ve Anaerobik Perdeli Reaktörün farklı bölmelerinde işletme süresi boyunca değişimi.

Üçüncü ve dördüncü periyotlarda besleme atıksuyundaki Cr(VI) derişimleri sırasıyla 75 ve 140 mg/L değerlerine yükseltilmiştir. Cr(VI) derişiminde meydana gelen artışa rağmen, sülfat ve KOİ giderimlerinin sırasıyla %93 ve %90 değerlerine ulaşması, sistem performansının önemli derecede olumsuz etkilenmediğini göstermiştir (Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1). Bunun sebebi, reaktör ortamında SİB aktivitesi üzerinde toksik etkileri olabilecek yüksek çözünmüş sülfür derişiminin, ortama artırılarak verilen Cr(VI) ile reaksiyona girmesi sebebiyle nispeten azalmasıdır. Bu durum SİB üzerindeki stresi azaltmış ve aktivitesini artırmıştır.

Üçüncü periyotta, her ne kadar birinci bölmede yüksek sülfat ve KOİ giderimi gözlenirse de, üçüncü bölme ve sonrasında daha fazla giderim gerçekleşmemiştir. Bu durumda, sadece ilk iki bölme göz önüne alındığında (HRT = 0,5 gün), sülfat ve KOİ giderim hızları sırasıyla 6,5 ve 5,0 g/(L.gün) olarak hesaplanabilmektedir.

Çizelge 4.1: Anaerobik perdeli reaktörde kararlı koşullarda KOİ yükseltgenme ve sülfat indirgenme performansları

	Bölme 1		Bölme 2		Bölme 3		Bölme 4	
Periyot	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

Çalışmanın son periyodunda, APR' nin işlevsellik sınırları test edilmiş, bu amaç doğrultusunda aşırı derecede toksik olan asidik karakterli AMS ile çalışılmıştır. Bu periyotta besin çözültisine ilk defa Fe(III) (100 mg/L) eklenmiş ve Cr(VI) derişimi 200 mg/L ye yükseltilmiştir (Çizelge 3.1). Aynı zamanda besin pH'ı derişik HCl ile hızlı ve kademeli bir şekilde önce 4,0-3,5, ardından 3,0 (5 hafta süreyle) son olarak ta 2,5 (2 hafta süreyle) düzeylerine ayarlanmıştır. Besin çözültisi pH'ının kademeli olarak indirilmesinin sebebi, ani olarak oluşacak aşırı asidik koşulların reaktörde bulunan mikroorganizmalara olan olumsuz etkisini azaltmaktır. Deneysel araştırmalar neticesinde Cr(VI) ve Fe(III) eklenmesinin sonucu olarak, sülfat ve KOİ giderimleri sırasıyla % 80 ve % 90 civarına düşmüştür.

APR performansında meydana gelen kısmi azalmanın nedenlerinden biri, yüksek derişimdeki kromun (200-214 mg/L, Periyot 5) ortamda elektron kaynağı olarak kullanılan organik maddenin yükseltgenmesi sırasında oluşan asetat üretimini engellemesi olabilir. Bunun yanı sıra, ortama verilen kromun, kromat şeklinde olması, söz konusu iyonların sülfat iyonları ile aynı yüke ve yakın fiziksel büyüklüğe sahip olmasından ötürü, biyolojik ve çevresel sistemlerde hücrenin sülfat taşıma yollarına girebilme potansiyeline sahiptir. Kromat, tıpkı molibdat gibi

sülfat indirgenmesi esnasında engelleyici olarak davranabilir ve kararsız aktif sülfat analogları oluşturarak ATP hücrelerinin azalmasını sağlayabilir [123].

Diğer bir neden ise, son periyottaki giriş çözeltisinin pH'ının çok düşük olmasıdır. Bu durum, organik madde olarak kullanılan etanolün SİB tarafından yükseltgenmesi sırasında ara ürün olarak oluşan asetatın ortamda nispeten daha fazla birikmesine neden olabilir. Reaktör ortamında pH'ın yükselerek nötral değerlere ulaşması için gerekli olan tek alkalinite kaynağı bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) ise ancak asetatın daha fazla yükseltgenmesi ile mümkündür. Dolayısı ile asetatın daha az oranda son ürün olan bikarbonata dönüşmesi, reaktör ortamının pH'nın nispeten azalmasına sebep olmaktadır. Bu durumda sülfat indirgenmesi sonucu ortamda oluşan toplam sülfür türleri ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) içerisindeki  $\text{H}_2\text{S}$  miktarı artmaktadır. O'Flaherty ve arkadaşları [124] nötral olan ayrışmamış  $\text{H}_2\text{S}$ 'in toksik bir reaktif olduğunu ve ancak bu formda hücre zarından geçebileceğini belirtmişlerdir. Ortamda bulunan toplam sülfür türleri içerisindeki  $\text{H}_2\text{S}$  derişimi ise reaktörün veya çevresel sistemlerin pH'ına bağlıdır.

Chung ve arkadaşları [87] tarafından membran biyofilm reaktörle Cr(VI) giderimi üzerine yapılan bir araştırmada, çok düşük derişimdeki sülfatın (78,5 mg/L) bile tam olarak giderilemediği, bunun sebebinin yüksek derişimdeki kromun engelleyici etkisi olduğu önerilmiştir. Aynı çalışmanın paralel deneylerinde diğer parametreler sabit tutulmak kaydı ile krom yerine selenyum kullanılması durumunda ise yüksek sülfat giderimi gözlenmiştir.

Bunun yanı sıra dikromat iyonu ortamda doğrudan elektron alıcı olarak davranarak sülfata alternatif oluşturabilir. Tebo ve Obratzsova yaptıkları çalışmada *Desulfotomaculum reducens* mikroorganizmasının sülfat yerine dikromatı elektron alıcı olarak kullanabileceğini göstermişlerdir [125]. Bu durum sülfat giderim verimini negatif yönde etkileyebilir.

Çalışmanın 3 ve 4. periyotlarında sadece ilk iki bölmede etkili bir şekilde sülfat ve KOİ giderimi sağlanmasına rağmen, son periyottaki giderim için üç bölme kullanılmıştır. Son periyotta, ilk iki bölme göz önünde bulundurulduğunda, sülfat ve KOİ giderimi hızları sırasıyla 4,76 g/(L.gün) ve 4,37 g/(L.gün)'e düşmüştür.

Literatürde karşılaşılan ve gerçek AMS suyu örneklerinde APR kullanılarak elde edilen en yüksek sülfat giderimi 4,6 g/(L.gün) olarak gözlenmiştir [126]. Diğer



taftan, sentetik AMS suyunun etanol ile beslenen akışkan yataklı reaktör ile arıtılması sonucunda gözlenen en yüksek sülfat giderim hızı 4,0 g/(L.gün) olarak belirlenmiştir [11]. Başka bir çalışmada Sahinkaya ve Yucesoy [121], Cu ve Zn içeren sentetik AMS suyunun APR ile arıtılması sonucunda maksimum sülfat giderim hızını 3,0 g/(L.gün) olarak belirlemiştir. Bu nedenle söz konusu çalışmada elde edilen en yüksek sülfat giderim hızı (6,5 g/(L.gün), III. Periyot, HRT: 0,5), sentetik veya gerçek AMS suyu ile yapılan biyoreaktör çalışmaları neticesinde elde edilen hızlara kıyasla en az 1,5 kat daha yüksektir.

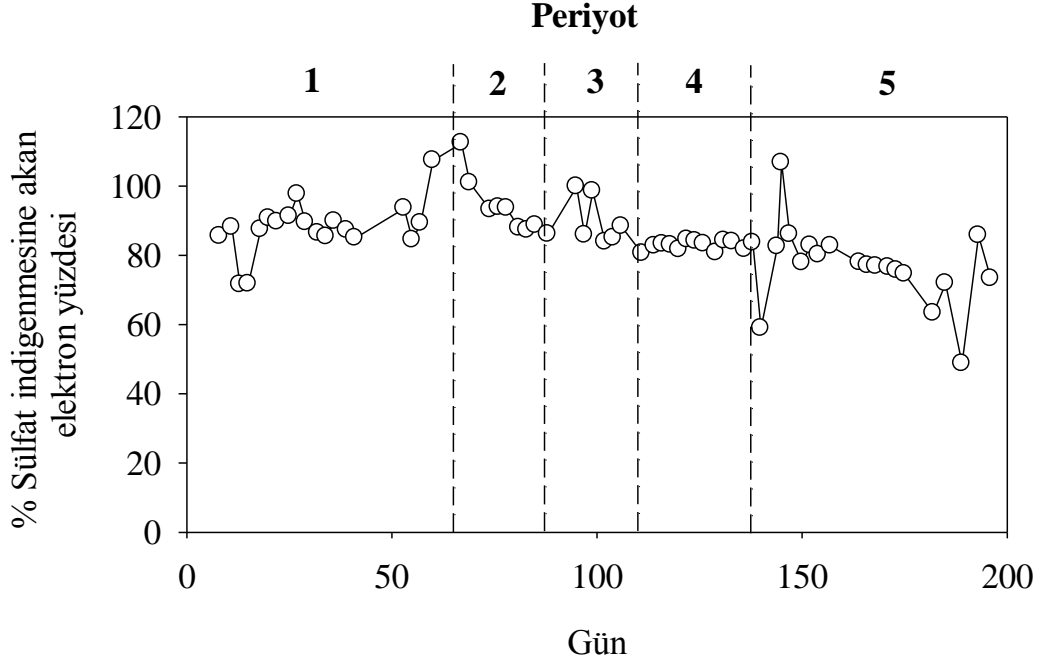
#### **4.1.2 Sülfat İndirgenmesi için Elektron Akışı**

Sülfat içeren atıksuların anaerobik yöntemlerle gideriminin sağlanması sırasında sülfat indirgeyen bakteriler (SİB), aynı organik substrat için farklı mikroorganizmalarla yarışabilirler. Söz konusu rekabetin sonucunu, mikroorganizmanın içinde olduğu çevresel ortamın şartları belirler. En önemli çevresel etmenler pH seviyesi ve sülfür derişimidir. SİB, metanojenler ve diğer mikroorganizma türleri aktiviteleri için farklı ideal pH aralıklarına sahip olduğundan, reaktör pH'ı, ortamda hangi türün baskın olacağını belirlemede önemli rol oynayabilir. Visser [127], asetoklastik metanojenler ve asetat kullanan SİB'lerle yaptığı çalışmada, SİB' in metanojenlere kıyasla daha yüksek ideal pH seviyesine sahip olduğunu ve daha geniş pH aralığında faaliyet gösterdiğini belirtmiştir. Aynı çalışmada saf SİB büyütülmesi ile ilgili çalışmalarda ideal pH aralığının 7,5 ile 8,0 arası olduğu tespit edilmiştir. Ortam pH'ının 6,0 ile 8,0 arasında olduğu sırada maksimum net spesifik büyümenin en fazla olduğu, 8,0 ile 9,5 arasında ise büyümenin yavaşladığı vurgulanmıştır. Metanojenler için ise pH'ın 7,0' dan küçük olması durumunda ortamda daha baskın olmaya başladıkları görülmüştür.

Çalışmada kullanılan APR ortamının pH aralığı SİB aktivitesi için ideal sayılabilecek ortam oluşturmuş ve bütün çalışma boyunca 7,2 ile 7,8 arasında değişmiştir. Diğer taraftan söz konusu çalışmada kullanılan reaktör Cr(VI) giderimi amacı ile kullanılmadan önce farklı çalışmalarda 2 yıldan fazla süre sülfidojenik koşullarda işletilmiş, bu nedenle SİB'ler yüksek derişimlerde bulunmuş ve çalışma boyunca APR' de metan gazı oluşumu gözlenmemiştir [12,121]. Son olarak, APR işletimi sırasında ortamda yüksek çözünmüş sülfür derişimlerinin bulunması, metanojenik bakterilere toksik etkide bulunur [45]. Yukarıda sayılan sebeplerden

ötürü, KOİ oksitlenmesi sırasında açığa çıkan elektronların büyük çoğunluğunun sülfat indirgenmesi için kullanıldığı düşünülmektedir.

Etanol oksitlenmesi nedeniyle oluşan elektronların sülfata transferi ortalama %  $85 \pm 13$  olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.2). Kalan elektronlar büyük olasılıkla biyokütle oluşumu amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 4.2. Anaerobik Perdeli Reaktörde etanol oksidasyonundan oluşan elektronların sülfat indirgenmesine akan yüzdesi

Önceki çalışmalarda [13,90] reaktör sistemi konfigrasyonuna ve dizaynına bağlı olarak, indirgenen 1 mg sülfat başına 0,05-0,15 mg aralığında askıda uçucu katı madde (VSS) üretilmiştir. Benzer şekilde, Bayrakdar ve arkadaşları [12] ve Sahinkaya ve Yucesoy [121] sülfidojenik ABR'de sülfat indirgenmesine aktarılan elektron miktarının % 85 civarında olduğunu rapor etmişlerdir. Sahinkaya [13] söz konusu değeri, sülfidojenik ortamda sürekli karıştırılan tank reaktörü (CSTR) ile asidik Zn içerikli atıksu arıtımı için % 83 olarak belirtmiştir. Son olarak Kaksonen ve arkadaşları [124] mezofilik ortamda etanol ile beslenen akışkan yataklı reaktörde (FBR) yaptıkları çalışmada sülfat indirgenmesine aktarılan elektron oranını %  $76 \pm 10$  olarak hesaplamışlardır.

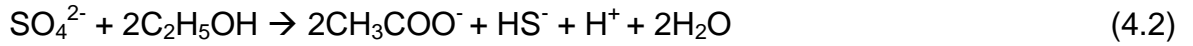
#### 4.1.3 Alkalinite Üretimi ve Krom Giderimi

Cr(VI)'nın sülfat indirgeyen bakteriler tarafından indirgenme mekanizması karmaşık olup enzimatik veya sülfat indirgenmesi sırasında oluşan sülfürün kullanılması sonucu kimyasal yollarla veya her iki mekanizmanın aynı anda kullanılmasıyla meydana gelir. Ortamda sülfatın olmadığı durumlarda Cr(VI), bir elektron alıcı olarak kullanılabilir [76, 86,130].

SİB tarafından üretilen sülfürle meydana gelen dolaylı indirgenme (Reaksiyon 4.1), sülfat zengin olan ortamdaki ana mekanizmadır [72,76,86].



Bunun için ortamda SİB' ler tarafından elektron kaynağı olarak kullanılacak organik maddeye ihtiyaç vardır. Bu çalışmada elektron kaynağı olarak etanol kullanılmıştır. APR'de yapılan krom giderimi çalışmalarında, farklı elektron kaynaklarının reaktör performansı üzerine olan etkisi ile ilgili çalışmalar ihmal edilmiş ve etanol, çalışmada kullanılan tek karbon/elektron kaynağı olarak seçilmiştir. SİB tarafından anaerobik ortamda yapılan etanol yükseltgenmesine ilişkin reaksiyon stokiyometrisi Reaksiyon 4.2' de gösterilmiştir.



Fakat etanol yükseltgenmesi genellikle tam olarak tamamlanamaz. Bazı SİB' ler organik substratı sülfidojenik koşullarda CO<sub>2</sub>' ye kadar yükseltirken, diğerleri sadece asetata kadar yükseltir ve ortamda asetat birikimine sebep olabilirler. Ortamda alkalinite üretilebilmesi için asetat yükseltgenmesi zorunludur. Reaksiyon 4.2' de görüldüğü üzere etanolün sadece asetata çevrilmesi alkalinite üretmez [12]. Asetat, aynı zamanda etanol yükseltgenmesinin devamı olarak veya tek başına aşağıda gösterilen reaksiyona göre sülfat indirgeme işleminde elektron verici kaynak olarak kullanılabilir.

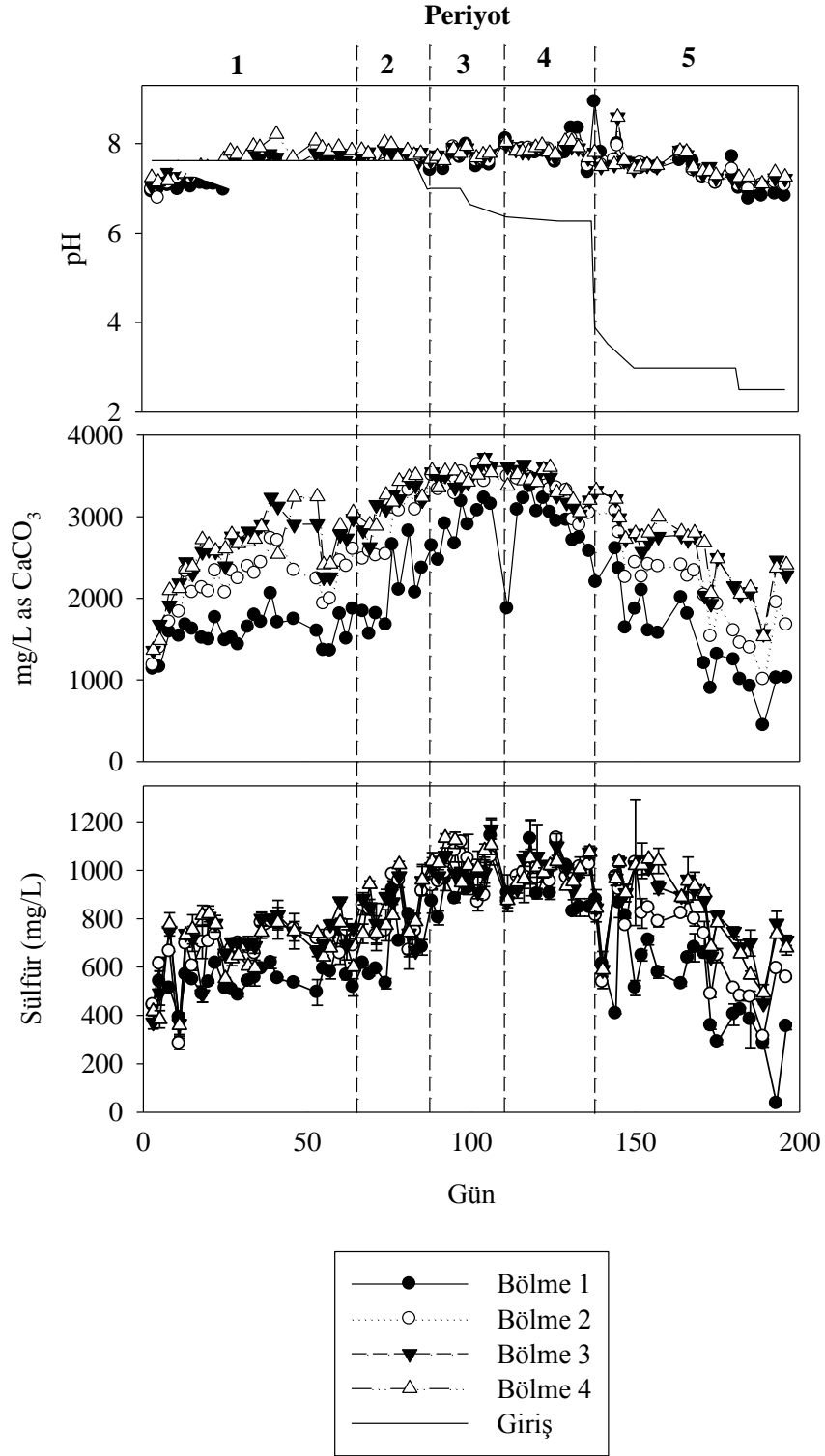


Reaksiyon 4.2 ve 4.3' de belirtildiği üzere organik madde yükseltgenmesi ve sülfat indirgenmesi sırasında alkalinite üretilir. APR'de yapılan Cr(VI) giderimi çalışmasında sülfat indirgenme performansı zamanla yükseldikçe alkalinite üretimi de artmakta ve üçüncü periyotta en yüksek ve kararlı değerlere ulaşmaktadır

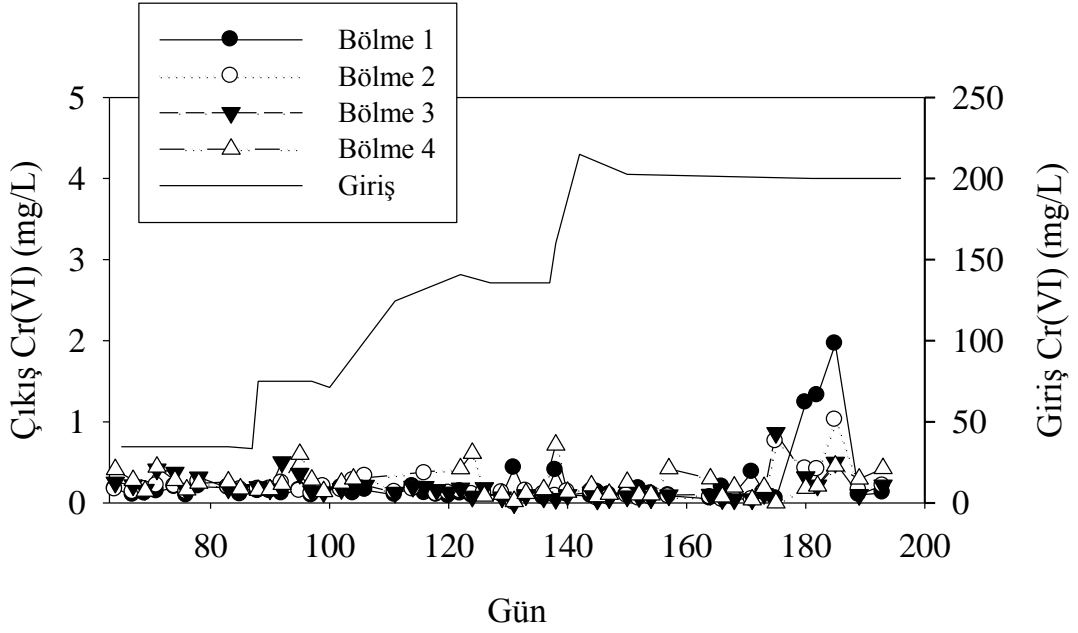
(Şekil 4.3). Alkalinite, reaktörde birinci bölmeden üçüncü bölmeye doğru akan çözültideki yükselen sülfat indirgenme performansına paralel olarak artmıştır. Çalışmanın başlarındaki çıkış alkalinite değerleri yaklaşık olarak 1000 mg/L' den maksimum değer olan 3600 mg/L CaCO<sub>3</sub>'a kadar yükselmiştir (Şekil 4.3). Her ne kadar son periyotta besin pH değeri 2,5'e kadar düşürülse de, alkalinite üretiminden dolayı çıkış pH'ı devamlı olarak nötral ve nötrale yakın değerlerde kalmıştır (pH 7,0-8,0). Son periyotta, besleme çözültisindeki Cr(VI) miktarının 200 mg/L' ye çıkarılması, 100 mg/L Fe<sup>3+</sup> eklenmesi ve son olarak pH'nın 2,5'e düşürülmesinden dolayı sülfat indirgenme performansı azalmıştır (Çizelge 3.1 ve Çizelge 4.1). Söz konusu azalma beklendiği üzere çıkış alkalinitesini ve çözülmüş sülfür derişimini de azaltmıştır.

Sülfür derişiminin zamana göre değişimi Şekil 4,3' de gösterilmiştir. Alkaliniteyle benzer şekilde, sülfat indirgenme veriminin yükselmesiyle, sülfür derişimi de yükselmektedir. Maksimum sülfür derişimi olan 1100 mg/L' ye üçüncü periyotta ulaşılırken, dördüncü periyotta nispeten azalan sülfat indirgenme performansına paralel olarak, sülfür üretiminde azalma meydana gelmiştir. Bu durum özellikle birinci bölüm için geçerlidir.

Üretilen sülfür, aynı zamanda Reaksiyon 4.1' de gösterildiği üzere Cr(VI)'yı indirgeyerek Cr(III)' e dönüştürmekte ve Cr(III) nötral pH koşullarında genellikle Cr(OH)<sub>3</sub> şeklinde çökerek ortamdaki uzaklaşmaktadır [76]. APR içerisindeki her bir bölme için çözülmüş Cr(VI) derişimleri Şekil 4.4' de gösterilmiştir. Son periyottaki üç ölçüm dışında, ilk bölmede bile Cr(VI) derişimi genel olarak 1,0 mg/L' nin altında kalırken, çıkışta bu değer 0,7 mg/L civarına düşmüştür.



Şekil 4.3. Anaerobik Perdeli Reaktörde pH, çıkış alkalinite ve çözülmüş sülfür derişimlerinin işletme süresi boyunca değişimi



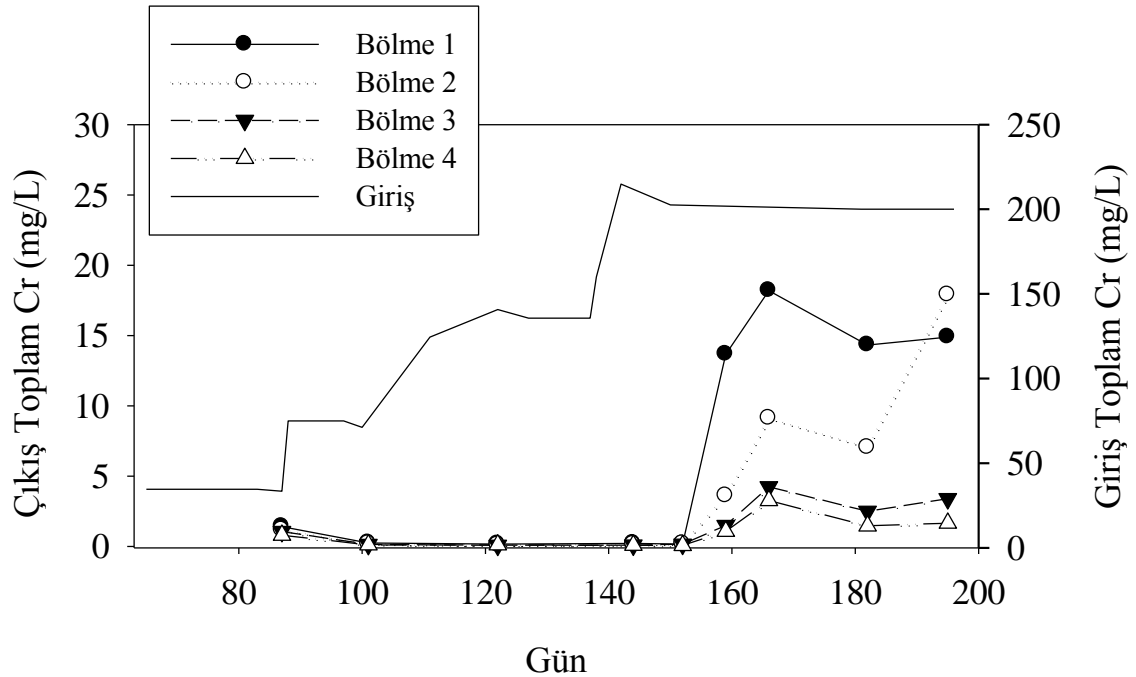
Şekil 4.4. Anaerobik Perdeli Reaktörde Cr(VI) derişimlerinin işletme süresi boyunca değişimi

Görüldüğü üzere sülfat indirgeyen koşullarda gerçekleştirilen Cr(VI) indirgenmesi işlemi oldukça etkilidir ve bu çalışmada gösterilen yaklaşım gerçek ölçek uygulamalar için uygulanabilir. Etkili bir toplam krom giderimi elde etmek için, oluşan Cr(III) kararlı katı formda olmalı ve böylelikle kolay bir şekilde çökerek sudan ayrılabilir [87,130]. Aynı araştırmacılar, hidrojen temelli membran biyofilm reaktörde gerçekleştirdikleri bir çalışmada Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmiş olduğunu fakat çıkış suyundaki toplam krom derişiminin değişmediğini belirtmişlerdir. Bu durum biyoreaktörde üretilen Cr(III)'ün ya çözünmüş formda veya çapı 0,2 µm' den küçük kolloidler halinde olduğunu göstermektedir.

Yukarıda yapılan açıklamalar ışığında APR' de indirgenen Cr(III)'ün çöküp çökmediğini belirlemek amacıyla Cr(VI) ölçümlerine ilave olarak her bir bölme çıkışındaki toplam krom derişimleri de ölçülmüştür (Şekil 4.5). Yapılan ölçümler, son periyoda kadar ölçülen toplam krom derişiminin, Cr(VI) derişimine yakın olduğunu göstermiştir. Bu durum, Periyot I-IV arasında ölçülen toplam krom miktarının büyük ölçüde aslında Cr(VI) olduğunu ispat etmekte ve indirgenen bütün Cr(III)'ün çökerek sudan ayrıldığını ve kararlı çökelekler halinde reaktörde kaldığını göstermektedir. Bunun muhtemel sebepleri, çıkıştaki hafif alkali pH (pH>7,5) ile her bir bölmede çözünmemiş Cr(III)'ü ve kolloidleri filtreleyen ve/veya adsorplayan/tuzaklayan çamur yatağının varlığıdır. Bu duruma rağmen APR' nin

işletildiği son periyotta, birinci ve ikinci bölmedeki toplam krom miktarı yaklaşık olarak 15 mg/L' ye kadar yükselmiştir (Şekil 4.5).

Her ne kadar son periyotta çıkıştaki Cr(VI) derişimi 0,1 mg/L' ye kadar azalsa da, son bölmedeki Cr(III) derişimi 1,5-3,0 mg/L' ye çıkmıştır (Şekil 4.4 ve 4.5). Bu artışın muhtemel iki sebebi olabilir. Birincisi; son periyotta pH' da meydana gelen kısmi azalmanın, oluşan Cr(III)' ün çözünürlüğü üzerindeki etkisidir. Çünkü üçüncü periyotta bölmelerdeki ortalama pH değerleri 8,0 civarındayken son periyotta pH değerleri, 7,3 – 7,5 değerlerine kadar düşmüştür. Chung ve arkadaşları [130], pH 8,0' deki Cr(III) çözünürlüğünün en az olduğunu ve hidrojen temelli membran biyofilm reaktör çıkışında düşük Cr(III) derişimlerini elde etmek için pH' ın 7,5-9,0 arasında olması gerektiğini belirtmişlerdir. Oluşan çökeleklerin Cr(OH)<sub>3</sub> şeklinde olduğu ve HO<sup>-</sup> ligandından dolayı yüksek pH'a ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Son periyotta çıkışta kısmen yüksek krom derişimleri gözlenmesinin ikinci muhtemel sebebi ise; giriş suyuna eklenen nispeten yüksek Fe(III) nedeniyle reaktör performansının zorlanması ve dolayısı ile sülfür derişiminin düşmesidir.



Şekil 4.5. Anaerobik Perdeli Reaktörde toplam krom derişimlerinin işletme süresi boyunca değişimi

Söz konusu çalışmada gözlenebileceği üzere APR' nin en önemli özelliklerinden biri, kirliliklerin bir bölmeden diğerine geçişi sırasında derişimin azalmasına olanak sağlayacak şekilde bölümlere ayrılmış olmasıdır. Bu durum, son periyotta besin

çözültisindeki toplam 200 mg/L kromun, birinci bölmede 15 mg/L' ye ve son bölmede 1,5 mg/L' ye kadar düşmesine sebep olmuştur.

Daha önce de vurgulandığı üzere yapılan çalışmanın bütün aşamalarında APR performansını etkileyen önemli parametrelerden biri olan hidrolik alıkonma süresi sabit tutulmuş (HRT=1 gün) ve değişik alıkonma sürelerinin krom, KOİ ve sülfat giderimlerine olan etkileri ihmal edilmiştir. Fakat çalışmada belirlenen alıkonma süresinin ve reaktörde bulunan biyokütle miktarının, karbon ve elektron verici kaynağı olarak kullanılan etanolün optimum miktarda yükseltgenmesi için yeterli olduğundan emin olunmuştur (Çizelge 4.1). Chang ve Kim [76] yaptıkları çalışmada sülfat zengin koşullarda, sentetik elektrokaplama prosesi atık suyunun (Sülfat: 1564 ile 3364 mg/L; Cr(VI): 225 ile 352 mg/L) ve KOİ kaynağının (KOİ: 1500 ile 2566 mg/L) ayrı yollardan peristaltik pompa ile beslendiği yukarı akışkanlı dolgulu yataklı kolon reaktörde, değişik alıkonma sürelerinin Cr(VI), sülfat ve KOİ giderimlerine olan etkisini detaylı bir şekilde incelemiştir. Yapılan çalışmada ilgili diğer parametreler sabitken giriş KOİ miktarının artırılmasının reaktör performansına ve Cr(VI) giderimine olan etkisi incelenmiştir. KOİ içeren giriş çözültisinin akış hızının kademeli olarak 90 mL/gün' den 180 mL/gün' e çıkarılması KOİ giderim hızını doğrusal olarak arttırmıştır. Bu sonuç, bakteriyel büyümenin ve faaliyetin giriş KOİ hızına bağlı olduğunu ve reaktörde bulunan biyokütle derişiminin sağlanan organik maddeyi yükseltgemek için yeterli olduğunu göstermektedir. Fakat giriş çözültisinin akış hızının 400 mL/gün' e kademeli olarak çıkartılması ile orantılı olarak çıkış sülfat derişimi artmıştır. Bu süre zarfında akış hızı 200 mL/gün olduğunda, çıkış KOİ miktarı bir önceki değerle aynı olmasına rağmen 400 mL/gün akış hızında, KOİ giderimi azalmakta ve ilk defa Cr(VI), düşük alıkonma süresinden dolayı çıkış suyunda ölçülebilecek seviyede tespit edilmektedir. Bu durum, çalıştırılan reaktördeki giderim için, alıkonma süresinin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.

Yapılan çalışmada Cr(VI) gideriminin abiyotik olduğu ispatlanmış ve Cr(VI)' nın tam anlamıyla giderilmesi için stokiyometrik karşılığından ayrı olarak % 30 daha fazla sülfüre ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak sülfat zengin ortamda sülfidojenik biyoreaktörün elektrokaplama prosesi atık suyunu başarılı bir şekilde rehabilite edebileceği belirtilmiş, fakat bu durumun özellikle organik madde miktarının (elektron verici) ne oranda tüketildiğine bağlı olduğu vurgulanmıştır.

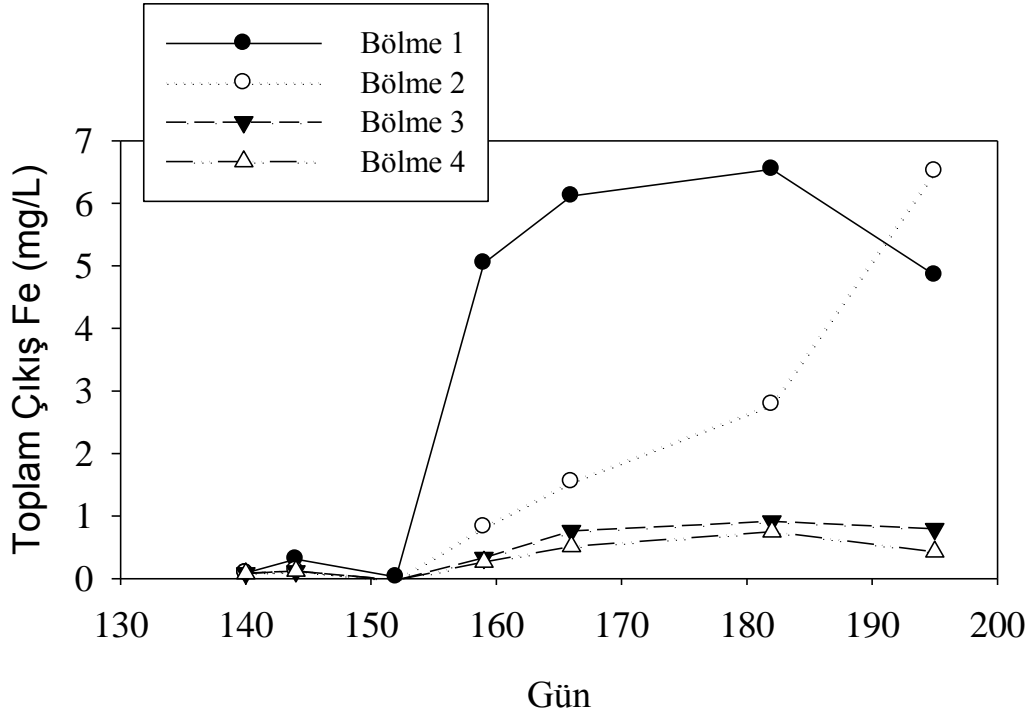


Ayrıca yapılan çalışma için, stokiyometrik olarak organik maddedeki elektronların % 63' ünün sülfat indirgemedede kullanıldığı belirtilmiştir [76]. Söz konusu oran, APR ile yapılan çalışmalarda % 85,4±13 (Şekil 4.2) olarak gerçekleşmiştir. APR' de organik madde yükseltgenmesindeki yüksek verimlilik, büyük oranda bölmelerden oluşan yapısından kaynaklanmaktadır. APR'de ilk bölmede gerçekleşen yüksek krom giderimi, diğer bölmelerde büyük oranda azalmakta, böylelikle toplam bakteriyel faaliyetin toksik olarak daha az etkilenmesine neden olmaktadır. Yapılan çalışma sonuçları ve literatür sonuçları ayrıca Çizelge 4.2'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.2: Biyolojik olarak Cr(VI) gideren sistemlerin karşılaştırılması

Reaktör sistemi	Mikroorganizma	Cr(VI) (mg/L)	Cr(VI) Giderim verimi (%)	Toplam Cr giderim verimi (%)	Referans
Havalandırılmalı paket-yataklı	<i>Bacillus</i> sp.	10-200	~100	~ 0	[131]
Paket-yataklı	<i>Acinetobacter haemolyticus</i>	15	97	~15	[132]
Draft-tüp airlift	<i>Candida</i> sp.	78	~100	~3	[133]
Zeolit içeren kolon	<i>Arthrobacter viscosus</i>	100	100	73	[134]
Aerobik askıda büyümeli	<i>Arthrobacter rhombi-RE</i>	18-20	20-90	2-4	[135]
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	[136]
Anoksik-aerobik aktif çamur		1,0	80	80	
Anaerobik-Anoksik-aerobik aktif çamur		1,0	84	84	
Kum kolon	Karışık kükürt indirgeyen kültür	12	39,1-63,6	Düşük giderim	[83]
Denitrifikasyon yapan hidrojen bazlı membran biyofilm	Karışık kültür biyofilm	0,25-1,0	45-63	~0	[87]
Sülfidojenik iki-kademeli paket yataklı sistem	Karışık sülfat indirgeyen kültür	225-352.5	~100	Düşük giderim	[76]
Sülfidojenik kesikli reaktör	Karışık sülfat indirgeyen kültür	26 (500µmol/L)	88	70	[137]
Sülfidojenik Anaerobik perdeli biyoreaktör	Karışık sülfat indirgeyen kültür	33-214	~100	99	Mevcut çalışma

Daha önce de belirtildiği üzere son periyotta giriş atık suyuna 100 mg/L Fe(III) eklenmiştir. APR, Fe giderimi noktasında da gözle görülür bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Her bir bölmeye ait toplam demir derişimleri Şekil 4.6' da gösterilmiştir. Krom giderimine benzer olarak, demir derişimi de bir bölmeden diğerine geçerken azalma eğilimi göstermiştir. Her ne kadar besleme çözeltisindeki Fe(III) derişimi 100 mg/L olsa da, bu değer ilk bölmede 6,0 mg/L, reaktör çıkışında ise 0,5 mg/L' den daha düşük değerlerde ölçülmüştür. Reaktör içerisinde stokiyometrik olarak bütün Fe(III)' ü, kristalin veya amorf yapıda FeS olarak çöktürebilecek kadar yüksek derişimlerde çözünmüş sülfür bulunmasından dolayı, reaktörde kalan az miktardaki demir, muhtemelen çamur bariyerlerde tutunamayan kolloidal formda ve çapları 0,45 µm den küçük olan FeS çökelekleridir.

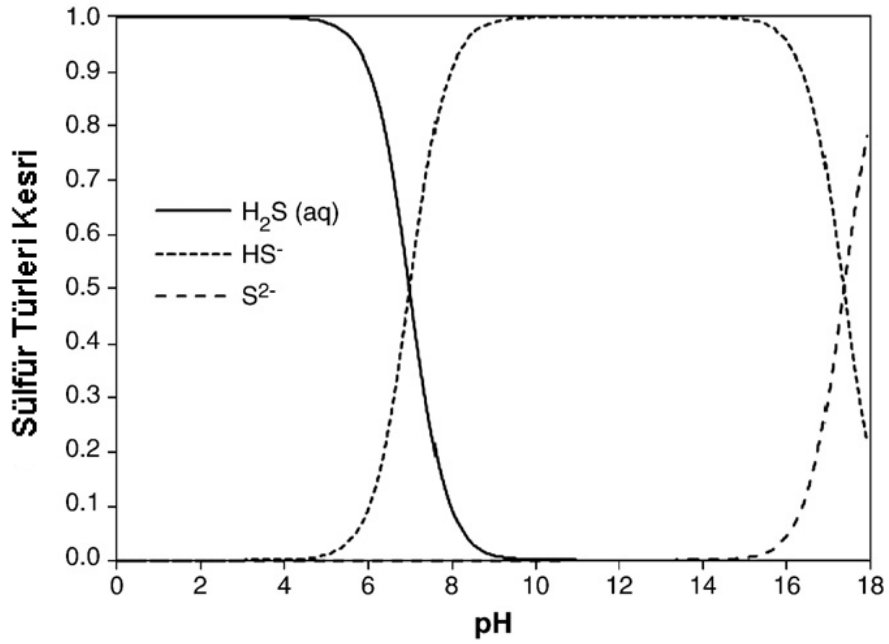


Şekil 4.6. Anaerobik Perdeli Reaktörde toplam Fe derişimlerinin işletme süresi boyunca değişimi

Literatürde yapılan çalışmalarda Cr(VI) giderimi için en çok kullanılan ve çevresel sistemlerde kolaylıkla bulunabilecek indirgen maddeler; organik bileşikler, iki değerlikli demir ve sülfürlerdir. Bunlar arasında inorganik indirgenler, en fazla ilgi çekenlerdir. Bunun sebebi, ortamda eser miktarda çözünen Cr(III) çökeleklerinin oluşmasına neden olmalarıdır. Cr(VI)' nin sulu sistemlerden, tek başına demir

veya demir içeren minerallerle indirgenerek ayrılması ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Fakat bunun aksine, Cr(VI) gideriminin sülfür türleri ile gerçekleştirildiği çok fazla çalışma bulunmamaktadır [85].

APR' de yapılan çalışmalarda son periyotta ortama Fe(III) eklenmesi ile meydana gelen krom giderimi, aşağıda açıklanan bir dizi karmaşık giderim mekanizmasını içermektedir. Öncelikle Reaksiyon 4.2 ve 4.3' e göre SİB tarafından etanolun yükseltgenmesi ile beraber sülfat indirgenmesi gerçekleşmiş ve çözülmüş sülfür oluşmuştur. Sülfür türleri ile pH arasındaki ilişki Şekil 4.7' de gösterilmiştir.



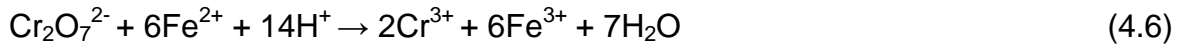
Şekil 4.7. Hidrojen sülfür ile pH arasındaki ilişkiyi gösteren diyagram [14]

Şekil 4.7' de görüldüğü üzere pH 7,0-9,0 arasında baskın tür HS<sup>-</sup> iken, pH 6,0' dan küçük olduğu durumlarda baskın tür H<sub>2</sub>S olmaktadır. ABR ile yapılan çalışmalarda pH' ın Şekil 4.3' e göre 7,0-8,0 arasında değiştiği göz önünde bulundurulduğunda ABR ortamındaki baskın türün HS<sup>-</sup> olduğu anlaşılmaktadır.

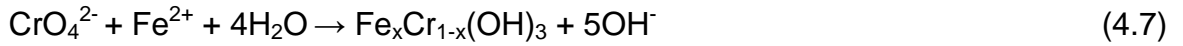
Oluşan çözülmüş sülfür ortama verilen Fe(III) ile reaksiyona girerek Fe(II)' yi oluşturmuştur (Reaksiyon 4.4). Oluşan Fe(II) daha sonra çözülmüş sülfür ile Reaksiyon 4.5' e göre FeS çökeltisini oluşturmuştur.



Reaktör ortamında oluşan siyah FeS (Mackinavite) çökeleği, yarı kararlı ve yapısında sülfür içeren  $FeS_{1-x}$  ( $0 < x < 0.07$ ) kimyasal yapısına sahiptir. FeS, SİB aktivitesi sonucunda sedimentlerde ve aktif hidrotermal sistemlerde meydana gelebilir. Başlarda amorf yapıda oluşan demir sülfür bileşikleri, zamanla nispeten daha kristal bir yapı olan Mackinavit' e dönüşürler. FeS, çevresel sistemlerde  $FeS_2$  oluşumu için öncül rol üstlenir [20]. Bir dizi reaksiyon sonucunda oluşan demir sülfür bileşikleri, Fe(II) ve sülfür türleri kaynağı olduğu için büyük ilgi çekmektedir. Çünkü her ikisi de ortamda bulunan Cr(VI)' yı, Reaksiyon 4.1 ve 4.6' ya göre indirgeme ve çözeltilerden ayırma potansiyeline sahiptir.



Puls ve arkadaşları [138] ise, Fe(II) tuzları kullanarak Cr(VI) indirgenmesini ve immobilize edilmesini gerçekleştirmiş ve Reaksiyon 4.7' de gösterilen mekanizmayı önermişlerdir. Burada Cr(VI),  $Cr(OH)_3$  veya  $Fe_xCr_{1-x}(OH)_3$  şeklinde çökmektedir.



FeS yüzeyinde Cr(VI) varlığında, Fe(II)' nin Fe(III)' e yükseltgendiği kanıtlanmış olsa da, sülfürün yükseltgenmesi ile ilgili nispeten daha az bilgi mevcuttur. Bu durum muhtemelen sülfür türlerinin sulu çözeltilerdeki karmaşık kimyasından kaynaklanmaktadır. Örneğin, sülfürün ( $S^{2-}$ ) yükseltgenmesi sırasında sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) gibi kararlı son bileşiklerin oluşması için sekiz elektrona ihtiyaç vardır. Bu durum kükürt atomlarının çeşitli yükseltgenme basamaklarından geçmesi ve bu esnada birçok sülfür türünün yükseltgenme mekanizmasında rol alması gerektiğini göstermektedir [139].

#### 4.1.4 Kesikli Reaktörlerde Krom Giderimi

Cr(VI) giderimi, mikrobiyal (enzimatik) veya kimyasal yollarla gerçekleşebilir. SİB' ler elektron verici organik bileşiklerin varlığında, sülfatı indirgemek yerine doğrudan belirli metalleri veya her ikisini aynı anda indirgeyebilirler. U(VI), As(V) ve Cr(VI) iyi bilinen ve SİB tarafından indirgenen metallerdir [76,125].

Çalışmada yapılan kesikli deneylerle Cr(VI) indirgenmesinin sülfür ile kimyasal olarak mı yoksa SİB' ler tarafından enzimatik olarak mı gerçekleştiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneylerden önce, APR' ye beslenecek nötral pH civarındaki çözeltilere krom konulmamıştır. Sülfür kaynağı olarak kullanılan APR'

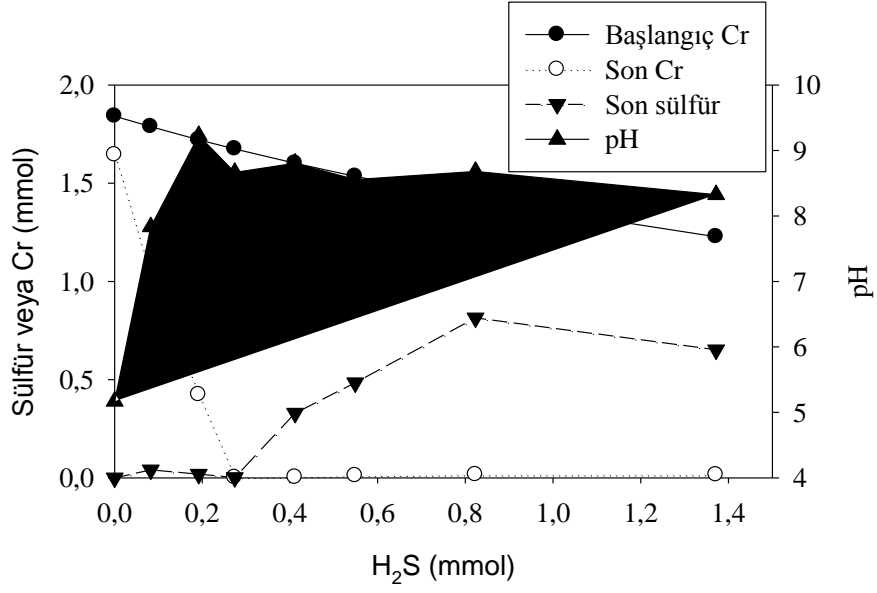
den elde edilen numunelerle belirli aralıklarda sülfür, pH, sülfat ve alkalinite ölçümleri yapılarak, reaktörün kararlı koşullarda olduğundan emin olunmuştur.

İlk dizi deneylerde, içerisinde kesin derişimleri önceden bilinen Cr(VI) çözeltileri (95,8, 93,0, 89,5, 87,1, 83,3, 79,8, 73,7 ve 63,8 mg/L) bulunan şişelere sırasıyla 0, 3, 7, 10, 15, 20, 30 ve 50 mL çözünmüş sülfür çözeltisi (905.3 mg/L) eklenmiş ve daha sonra sıcaklık kontrollü ortamda karıştırılmıştır (30 °C, 200 rpm ve 24 saat). Sülfür çözeltisi, Cr(VI) çözeltilerine eklenir eklenmez hızlı ve keskin bir renk dönüşümü gözlenmiş, ortamda Cr(III) oluşmuş ve çözeltilinin turuncu-sarı rengi mavi-yeşile dönüşmüştür (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Kesikli reaktörlerin sülfür eklemeyen önceki (soldaki) ve sonraki (sağdaki) görünüşleri

İnkübasyon işlemi tamamlandıktan sonra çözeltiler ortamından alınan sıvı numuneler filtrelenmiş (0,45 µm) ve pH, çözünmüş sülfür ve Cr(VI) analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9).



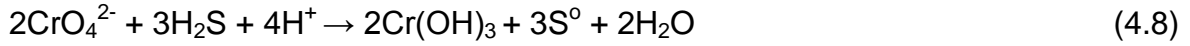
Şekil 4.9. Birinci set kesikli deneylerde Cr(VI), artık sülfür ve pH değerlerinin başlangıç sülfür derişimine göre değişimi

Difenil Karbazid yöntemi kullanılarak yapılan Cr(VI) ölçümleri sırasında reaktör numunelerinde meydana gelen menekşe rengindeki renk değişimi Şekil 4.10' da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. APR' den alınan numunelerde Cr(VI) ölçümü sırasında meydana gelen renk değişimi

Kontrol amaçlı olarak kullanılan ve sülfür ilave edilmeyen kesikli reaktörlerde Cr(VI) derişimi 95,8 mg/L' den (1,84 mmol) 24 saat sonra 85,5 mg/L' ye (1,64 mmol) düşmüş ve % 11 düzeyinde kendiliğinden giderim söz konusu olmuştur. Yapılan kesikli deneylerde oluşan çökeleklerin aşağıdaki reaksiyona göre Cr(OH)<sub>3</sub> olduğu düşünülmektedir.



Bunun sebebi, söz konusu reaksiyona göre Cr(VI)'nın % 100 oranında indirgenmesi için teorik olarak gerekli olan sülfür miktarı ile Şekil 4.9' da gösterilen, deneysel olarak elde edilen sülfür miktarı (905.3 mg/L' lik 10 mL veya 0.274 mmol sülfür çözeltisi) büyük oranda aynı çıkmaktadır. Stokiyometrik olarak eşdeğer miktarda sülfür eklenen kesikli deneylerde Cr(VI) derişimi 87,1 mg/L'den 0,1 mg/L'nin altına düşmüştür. Benzer olarak da sülfür derişimi 82,3 mg/L'den 0,07 mg/L nin altına düşmüştür. Sonuç olarak, 150 mL lik kesikli reaktörlerde gerçekleştirilen deney verileri; Cr(VI) indirgenmesinin kimyasal yollarla ve reaksiyon 4.8' de gösterilen stokiyometriye uygun olduğunu göstermektedir.

Cr(OH)<sub>3</sub>, pH ≥ 10 olması durumunda muhtemel olarak Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> oluşmasından dolayı tekrar çözünmeye başlayacaktır. Bu durum Cr(III)' ün Cr(OH)<sub>3</sub> olarak çöktürülmesi için çözeltide yapılacak küçük pH ayarlamalarının ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Her ne kadar, Cr(III)' ün en geniş aralık olarak pH 5,5-11,0 arasında hareketsiz olduğu düşünülse de, bunun derecesi, çevresel çözünebilirlik şartlarının Cr(III) derişimi ile olan ilişkisine bağlıdır [140].

Çalışmada kesikli reaktörlerde yapılan Cr(VI) giderimi deneyleri sonucunda elde edilen Cr(OH)<sub>3</sub> çökelekleri Şekil 4.11' de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Kesikli reaktörlerde Cr(VI) indirgenmesi ve oluşan Cr(OH)<sub>3</sub> çökeleği

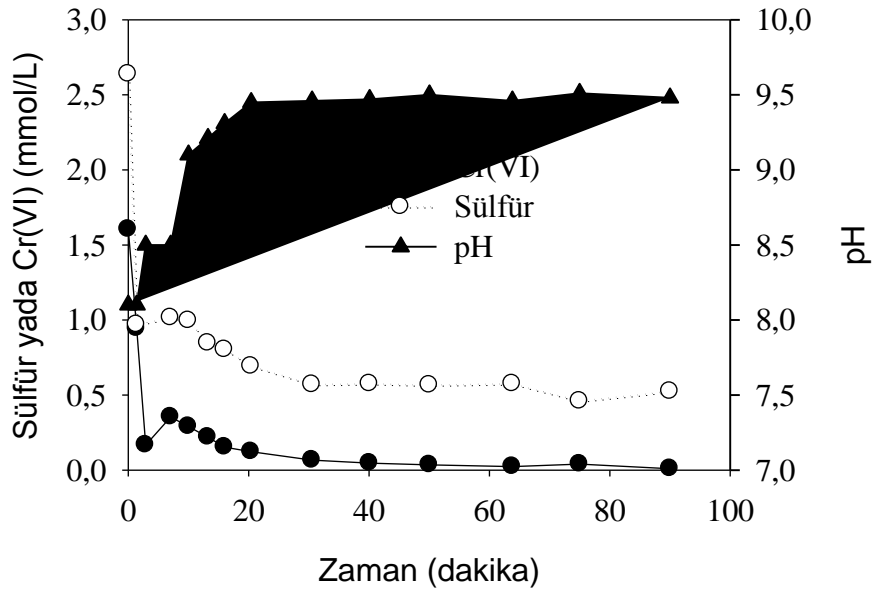
İkinci set deneyler ise 1 L hacimli reaktörlerde gerçekleştirilmiş olup (Şekil 4.12), farklı zamanlarda alınan numunelerde pH, Cr(VI) ve sülfür derişimleri ölçülerek Cr(VI) indirgeme hızı belirlenmiştir (Şekil 4.13). Kesikli deneyler için sülfür içeren



çözelti, birinci setteki deneylerde olduğu gibi APR' nin üçüncü bölgesinden elde edilmiştir.



Şekil 4.12. İkinci set deneylerde, zamana göre Cr(VI) gideriminin araştırıldığı çalışma düzeneği



Şekil 4.13. İkinci set kesikli kinetik deneylerde Cr(VI), sülfür ve pH değerlerinin zamana göre değişimi

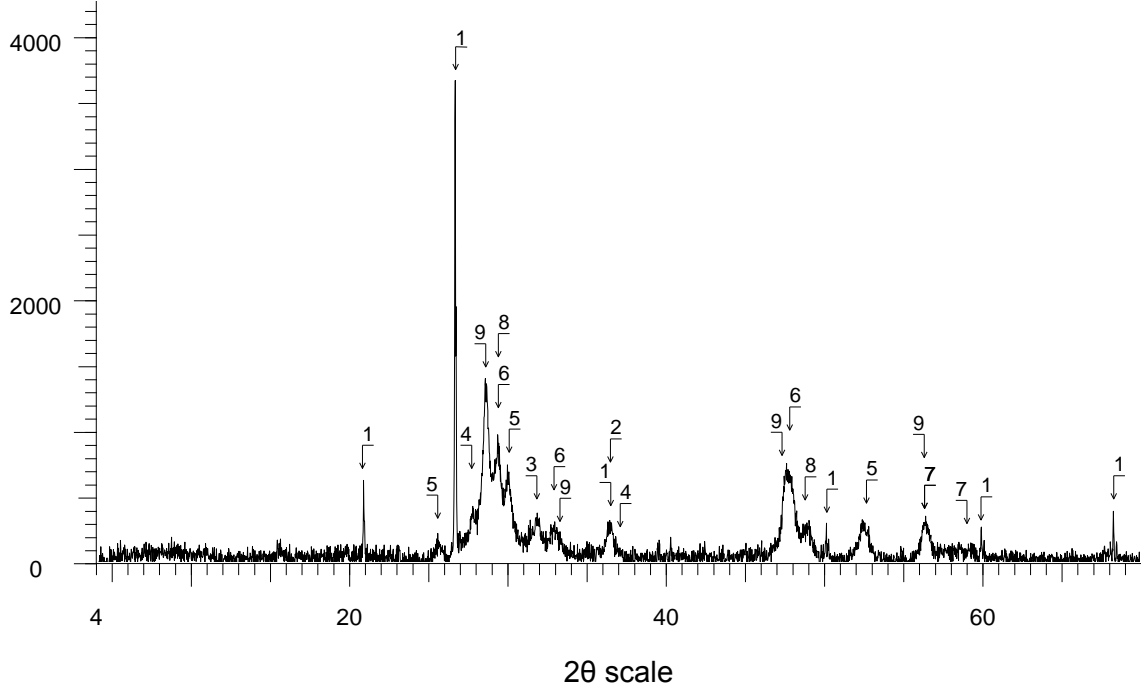
Başlangıçtaki Cr(VI) ve sülfür derişimleri, sırasıyla, 1,6 mmol/L (83,35 mg/L) ve 2,64 mmol/L (84,4 mg/L) dir. Deney sonuçları; Cr(VI) indirgenmesinin oldukça hızlı olduğunu ve ilk 1,4 dakika içinde Cr(VI) derişimin 1,6 mmol/L (83,35 mg/L)' den 0,94 mmol/L (49 mg/L)' ye düştüğünü göstermiştir. Sonraki aşamada Cr(VI) indirgenme hızı kısmen yavaşlamış olup, 90 dakika içerisinde bütün Cr(VI) indirgenmiştir (Şekil 4.13). Reaksiyon 4.8' de verilen stokiyometriye göre, tüm kromun indirgenmesi neticesinde kalan sülfür derişiminin 0,25 mmol/L (7,89 mg/L) olması gerekirken, deney sonucunda kalan sülfür derişimi beklenenden kısmen yüksek olup, 0,52 mmol/L (16,77 mg/L) olarak belirlenmiştir. Bunun nedeninin, bir miktar Cr(VI)'nin reaktör çıkış suyunda bulunan organik ve/veya inorganik maddelerle indirgenmiş olabileceği düşünülmektedir. Kesikli deneylerde reaktördeki pH değerinin 8,1'den deney sonunda 9,5'e yükseldiği belirlenmiştir (Şekil 4.13). Çünkü reaksiyon 4.8' e göre Cr(VI) indirgenmesi sırasında ortamda asit tüketimi meydana gelmektedir.

#### **4.1.5 Minerolojik çalışmalar**

APR' de yapılan çalışmalar sonlandırıldıktan sonra, büyük oranda reaktörün birinci bölümünde oluşan çökelek örnekleri ile yeni mineral şekillerini tanımlamak, potansiyel birlikte çökme etkilerini değerlendirmek ve reaksiyon mekanizmalarını açıklamak üzere XRD, EDS, XRF ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda alınan çamurun XRD grafiği Şekil 4.14' de gösterilmiştir. Minerolojik çalışmalar, çalışmanın hedef kirleticisi olan Cr(VI)' nın APR içerisinde CrO(OH) (guyanaite) ve Cr<sub>2</sub>CuS<sub>4</sub> formunda çöktüğünü göstermiştir. Bu durum atıksularda bulunan Cr(VI)' nın nötral veya hafif bazik pH' larda Cr(III)' e indirgenebildiğinin mümkün olduğunu göstermiştir. Yapılan analizlerde aynı zamanda CuS (covellite), CuFeS<sub>2</sub> (chalcopyrite), ZnS (sphalerite) ve Cr<sub>2</sub>CuS<sub>4</sub> gibi farklı formlara da rastlanılmıştır. APR' de Cr(VI) giderimi ile ilgili çalışmanın hiçbir kademesinde Cr ve Fe dışında ağır metal kullanılmamasına rağmen çökeleklerde Cu ve Zn bulunmasının sebebi, söz konusu çalışmadan önce APR' de yapılan farklı araştırmalarda, içerisinde Cu ve Zn içeren asidik maden suları ile çalışılmasıdır [12,121].

Lu ve arkadaşları [141] endüstriyel atık sulardan Cr(VI) giderimini; ortam pH' ına bağlı olarak Cr(VI)' nın ortamda önceden bulunan veya yeni oluşan mineral formlarının yüzeylerine adsorbe olması ve adsorbe olmuş Cr(VI)' nın Fe türleri

katalizörlüğünde Cr(III)' e indirgenmesi şeklinde açıklamışlardır. Açıklanan mekanizmanın son halkası olarak Cr(III)' ün;  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  şeklinde çökmesine bağlı olduğu belirtilmiştir.



Şekil 4.14. Çökeleğe ait XRD grafiği (1: Kuartz  $\text{SiO}_2$ , 2: kuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 3: zinsit  $\text{ZnO}$ , 4: gyanait  $\text{CrO}(\text{OH})$ , 5: krom bakır sülfür  $\text{Cr}_2\text{CuS}_4$ , 6: kovellit  $\text{CuS}$ , 7: pirit  $\text{FeS}_2$ , 8: kalkopirit  $\text{CuFeS}_2$ , 9: sfalerit  $\text{ZnS}$ ) (% 5 a/a kuartz numunede standart olarak kullanılmıştır)

Reaktörde oluşan çökelek numunelerine ait XRF ve Rietvelt metodu ile yapılan kantitatif analiz sonuçları, Çizelge 4.3' te verilmiştir. XRD ile tanımlanan şekillerden ayrı olarak, XRF çalışmaları çökeleklerin yaklaşık olarak % 50' sinin amorf yapıda olduğunu göstermiştir. Reaktörde meydana gelen amorf yapıdaki çökme, Cr(VI)' nin birlikte çökme ve/veya adsorbe olma şeklinde ortamdan ayrılmasını tetikleyebilir. Bu durum Cr(VI) gibi atık suda bulunabilecek diğer metal kirleticiler için de geçerli olabilir.

Çizelge 4.3' de görüldüğü üzere, numunenin % 50' sinden fazlası amorf formdadır. Amorf formun oluşma nedeni indirgenen Cr(VI)'nin diğer metallerle beraber çökmesi veya kromun başka çökelekler içerisine hapsedilmesi şeklinde açıklanabilir.

Çizelge 4.3: Çökeleğe ait kantitatif analiz sonuçları

Kütle	%
Amorf	53,6
Kuprit, Cu <sub>2</sub> O	0,057
Zinsit, ZnO	1,21
Guyanait, CrO(OH)	5,7
Krom bakır sülfür, Cr <sub>2</sub> CuS <sub>4</sub>	13,87
Kovellit, CuS	11,49
Prit, FeS <sub>2</sub>	1,24
Kalkopirit, CuFeS <sub>2</sub>	5,93
Sfalerit, ZnS	6,88
Toplam	99,98

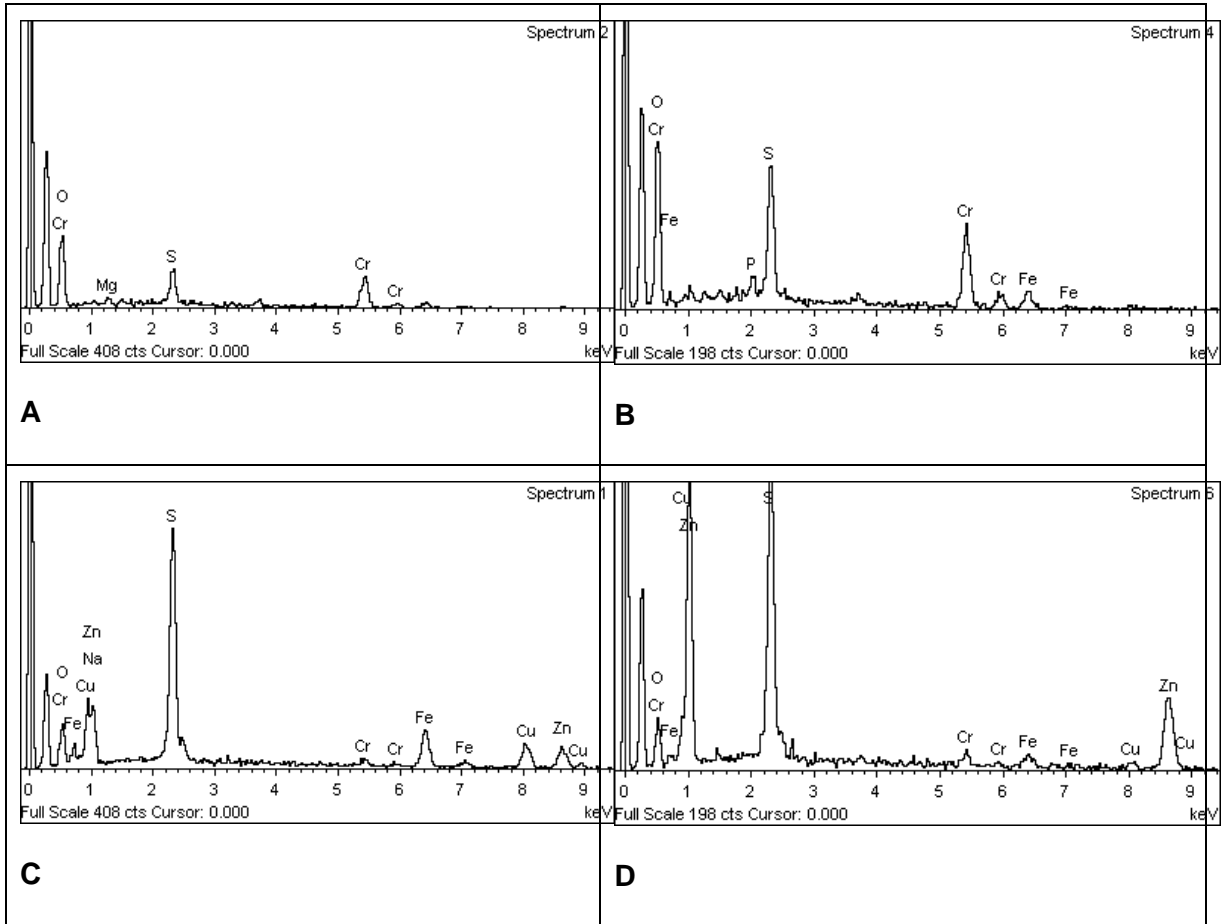
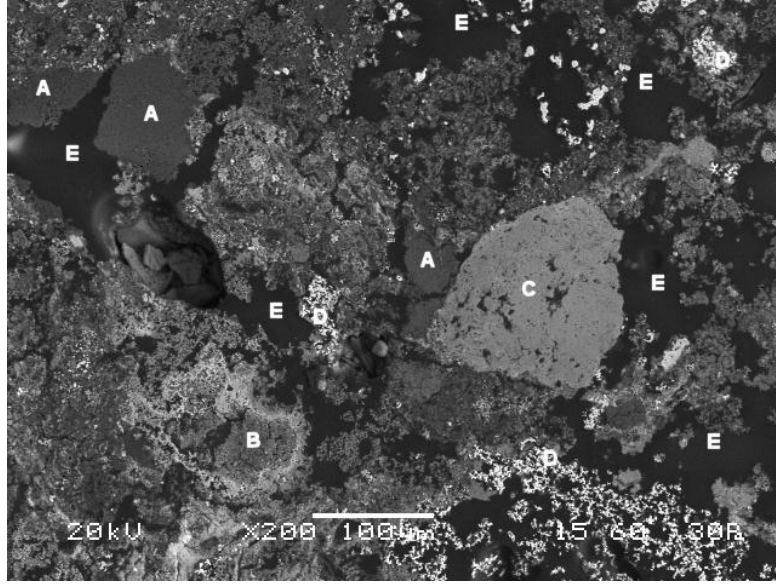
Şekil 4.15' de çökeleğe ait SEM BSE (back-scattered electron) ve EDS analizleri birlikte gösterilmiştir.

Sonuçlardan görüleceği üzere krom;

a) CrO(OH) ve/veya krom sülfürleri (Cr<sub>x</sub>S<sub>y</sub>) şeklinde çökmüştür,

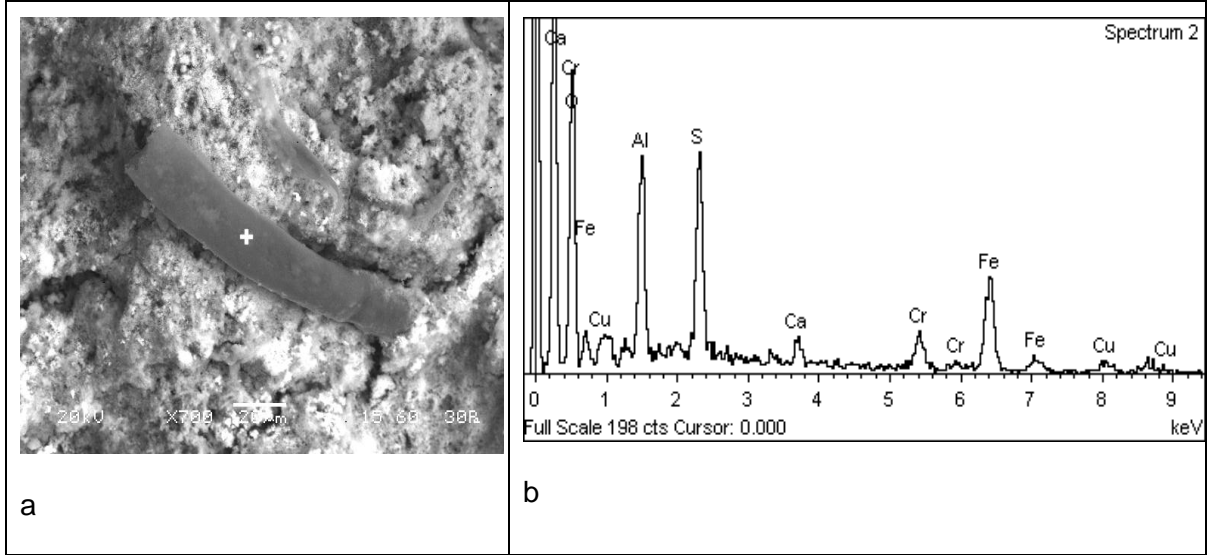
b) amorf veya kristalin haldeki diğer çökeleklere adsorbe olmuştur.

SEM çalışmaları; demir, çinko ve bakır sülfürlerinden oluşan çökeleklere krom içeren amorf yapıların varlığını kanıtlamış, böylelikle XRD ve XRF analizleri doğrulanmıştır.



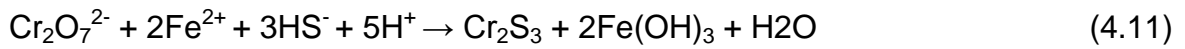
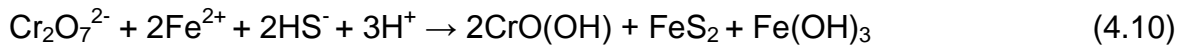
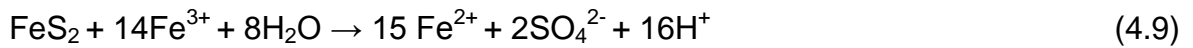
Şekil 4.15. Kesit yüzeyinden SEM-Backscatter electron (BSE) görüntüleri ve her bir çökelege ait EDS analizleri (A) CrO(OH) ve bazı krom sülfürler, (B) CrO(OH) ve bazı krom ve demir sülfürler, (C) CuFeS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> ve ZnS, (D) ağırlıklı olarak ZnS, (E) Amorf faz

Son olarak Şekil 4.16' da çökmüş amorf demir sülfüre ait SEM BSE görüntüleri ve ilgili amorf yapıya ait EDS analizi sonuçları gösterilmektedir. Şekillerde görüldüğü üzere, analizlerde Cr ve Cu'nun varlığı, bu iki elementin amorf haldeki FeS<sub>2</sub>' ye veya yapıya adsorplandığını/birlikte çöktürüldüğünü/hapsedildiğini göstermektedir. Bu durum, ağır metal içeren atıksu arıtımında alternatif bir potansiyel giderim mekanizması olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 4.16. Amorf haldeki demir sülfüre ait (a) SEM–backscatter electron (BSE) görüntüsü (b) amorf yapının EDS analizi

Kimyasal ve mineralojik analizler temel alınarak, APR' de Cr(VI) giderimine ait potansiyel mekanizma aşağıdaki reaksiyonlarda gösterildiği şekilde önerilmiştir;



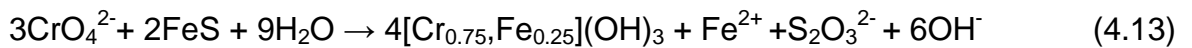
Reaksiyon 4.9, Fe(III)' ün son periyotta sisteme eklenmesi sonucunda yeni oluşan FeS<sub>2</sub> ile reaksiyona girmesi neticesinde meydana gelebilir. Oluşan Fe<sup>2+</sup> ve H<sup>+</sup> iyonları Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ve HS<sup>-</sup> iyonları ile reaksiyona girer ve CrO(OH), FeS<sub>2</sub> ve/veya Fe(OH)<sub>3</sub> şekilleri oluşur (Reaksiyon 4.10). Son iki çökelek (FeS<sub>2</sub> ve Fe(OH)<sub>3</sub>) kısmi olarak amorf yapıda bulunabilir. Yeni oluşturulan FeS<sub>2</sub> Reaksiyon 4.9' de gösterilen mekanizmaya tekrar katılabilir. Benzer şekilde Reaksiyon 4.11' de gerçekleşebilir ve ortamda Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> oluşabilir.

Yukarıda önerilen reaksiyonlarda görüleceği üzere, sulu çözeltilerden krom giderimi mekanizmasında demir sülfür bileşikleri önemli role sahiptir. Patterson ve arkadaşları [142] tarafından kesikli reaktörlerde yapılan çalışmada, sentetik olarak elde edilen demir sülfür çökeleğinin Cr(VI)' yı pH 5,0-8,0 arasında etkili bir şekilde giderdiği belirtilmiştir. Söz konusu giderimin ortamdaki bütün kromun (üç veya altı değerlikli) katı faz yüzeyine katılması (partition) şeklinde olduğu ifade edilmiştir. pH 7,0 ve 8,0' de yapılan giderim çalışmalarından sonra ortamda kalıntı olarak demire rastlanmazken, pH 5,0' te aşağıdaki reaksiyon uyarınca önemli miktarda demir ölçülmüş ve pH' ın 4,0 ve altına düşürülmesi ile de ortamdaki bütün demir sülfür mineralinin çözüldüğü görülmüştür.



Kesikli reaktörlerde yapılan giderim çalışmaları tamamlandıktan sonra, ortamda çok düşük derişimlerde tiyosülfat ( $S_2O_3^{2-}$ ) ve sülfat ile eser miktarlarda sülfür ve politiyonatlar ( $S_nO_6^{2-}$ ) belirlenmiştir. Çalışmada ortaya çıkan diğer bir durum ise, başlangıçtaki Cr(VI) derişimi arttıkça, reaksiyondan sonraki toplam krom giderim yüzdesi de artmaktadır. Bunu sebebi, demir sülfür çökeleğinde meydana gelen oksidatif çözünme ile krom derişimi arasındaki ilişkidir. Oksidatif çözünme sonucunda çözelti fazına geçen  $S^{2-}$  doğrudan Cr(VI)' yı indirgemekte ve Fe(II)' nin de Cr(VI)' yı indirgemesinde katalizör olarak görev yapmaktadır. Çalışmanın devamında, reaksiyondan sonra ortamda oluşan katı Fe-Cr çökeleğini göstermek amacı ile pH 7,0' de 5 mg/L Cr(VI) ile reaksiyona sokulmuş FeS çökeleği ile TEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.17' de gösterilmiştir. Çökeleğin farklı yüzeylerinde yapılan bir çok EDS analizi sonuçlarına göre, oluşan çökelekteki Cr:Fe oranı büyük oranda 3:1 şeklinde belirlenmiştir.

Çalışmada yapılan çözelti ve katı analiz sonuçları ile kesikli reaktörlerde yapılan deneylerde ortam pH'ının istikrarlı bir şekilde artış göstermesi gibi veriler göz önünde bulundurularak aşağıda gösterilen mekanizma Patterson ve arkadaşları tarafından önerilmiştir.

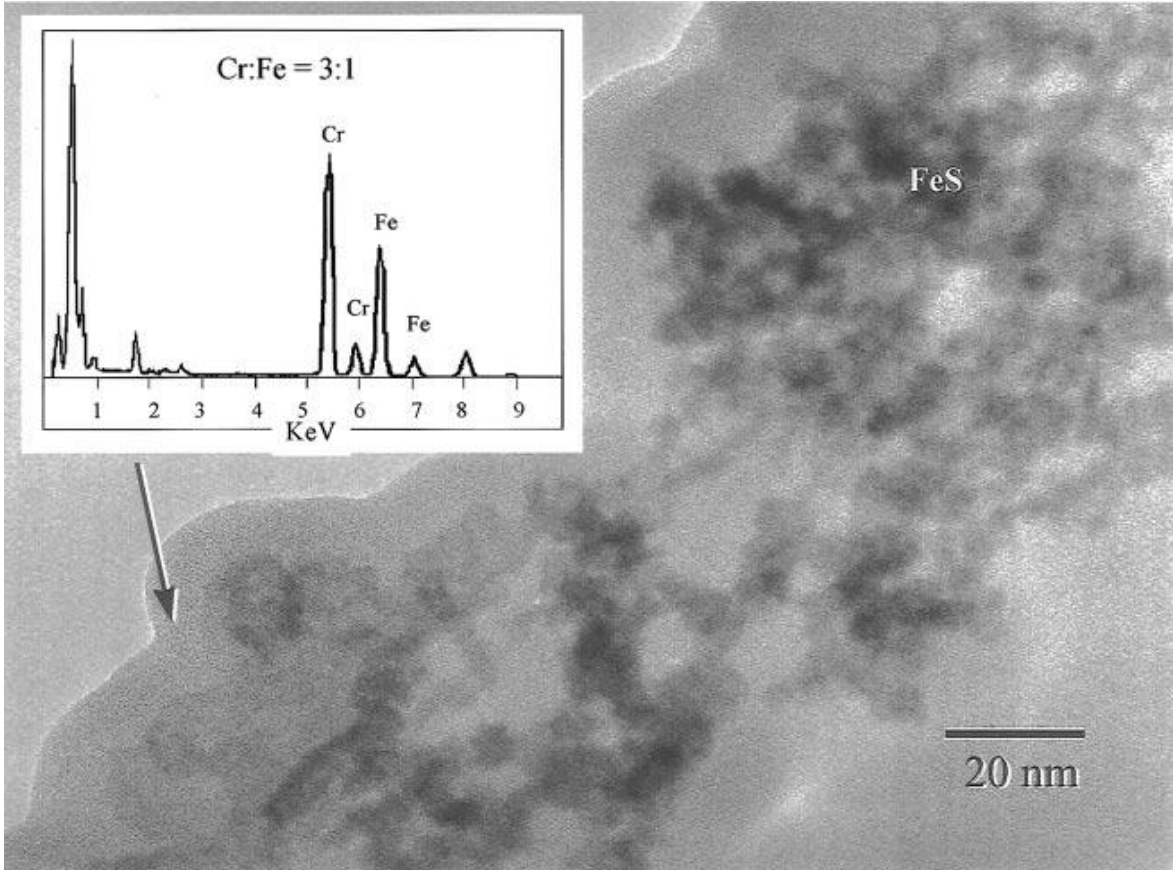


Yapılan analizlerde ilginç bir şekilde çökelek üzerinde küçük cepler halinde ters oranda Cr:Fe (1:3) çökeleklerin oluştuğu da rapor edilmiş ve bu durumun büyük

oranda Cr(VI)' nin sulu fazdaki Fe(II) ile aşağıdaki reaksiyona göre reaksiyonundan oluştuğu önerilmiştir.



Patterson ve arkadaşları [142], her ne kadar FeS tarafından Cr(VI) giderimi için oluştuğu önerilen baskın türün Reaksiyon 4.13' e göre  $[\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}](\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  olabileceğini ve giderimin katı-çözelti ara yüzeyinde gerçekleştiğini vurgulasa da, sülfür reaksiyonlarının tam mekanizmasının karışık olduğunu ve çözümsüz kaldığını belirtmiştir. Bunun sebebi, reaksiyon ortamında bulunan tiyosülfat ve sülfat iyonlarının, çeşitli sülfür ara ürünlerinin oluştuğu karmaşık bir reaksiyon mekanizmasının habercisi olarak görülmesidir.



Şekil 4.17. pH 7' de 5 mg/L Cr(VI) ile FeS' ün reaksiyonu sonucunda oluşan çökeleğe ait yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü, (Koyu bölgeler, reaksiyona girmemiş FeS mineralidir) [142]



Diğer taraftan Zouboulis ve arkadaşları [143], elektrokinetik ölçümler sonucunda Cr(VI)' nın Fe-S çökelekleri ile reaksiyonuna dayalı giderim mekanizmasında Cr(OH)<sub>3</sub>' ün oluştuğunu belirtmişlerdir.

Sonuç olarak çalışmacılar, oluşturan çökeleğin tam anlamı ile (Cr,Fe)(OH) şeklinde mi, yoksa ayrı fazlar halinde demir ve/ya krom hidroksitlerden mi oluştuğunu tam ve kesin olarak belirlemede zorlanmışlardır.

Atıksudan sülfidojenik koşullar altında Cr(VI) giderim mekanizmasının tam olarak ortaya konması için daha fazla kimyasal, mineralojik, elektrokinetik ve termodinamik çalışmaların yapılması zorunluluk teşkil etmektedir.

## **4.2 Sentetik Asidik Maden Sızıntı Sularının Yukarı Akışlı Sabit Yataklı Anaerobik Kolon Reaktörler Kullanarak Arıtımı: Arsenik(V) giderimi**

### **4.2.1 Sülfat İndirgenmesi ve KOİ Yükseltgenmesi**

Reaktör işletimi süresince KOİ, sülfat ve sülfür derişimlerinde meydana gelen değişimler Şekil 4.18' de gösterilmiştir. Çalışmanın başında, tıpkı daha önce APR' de yapılan çalışmalarda olduğu gibi sabit yataklı biyoreaktörde faaliyet gösteren SİB' in zenginleştirilmesi amacı ile herhangi bir ağır metal içermeyen asidik pH' taki (4,0) atıksu reaktöre beslenmiştir. Birinci periyot süresince yapılan ölçümlerde reaktör çıkışında sülfat ve KOİ derişimleri hızla düşerken beklendiği üzere sülfür derişimleri artmış ve 50. günden sonra reaktör çıkışında kararlı sülfat, KOİ ve sülfür derişimleri ölçülmeye başlanmıştır. Daha sonra, kararlı hale gelen reaktöre ağır metal verilmeye başlanmıştır. İkinci periyotla beraber As(V) reaktöre beslenmeye başlanmış fakat başlangıç derişimleri, reaktörde faaliyet gösteren SİB' in yeni şartlara alışması ve olumsuz etkilenmemesi için düşük seviyelerde tutulmuştur. Reaktöre verilen As(V) öncelikle 0,5-2,5 mg/L aralıklarında kısa bir süre tutulduktan sonra sırasıyla 5, 10 ve 20 mg/L seviyelerine çıkarılmış ve her derişimde en az üçer hafta süreyle beslenerek, reaktör performansı sınanmıştır.

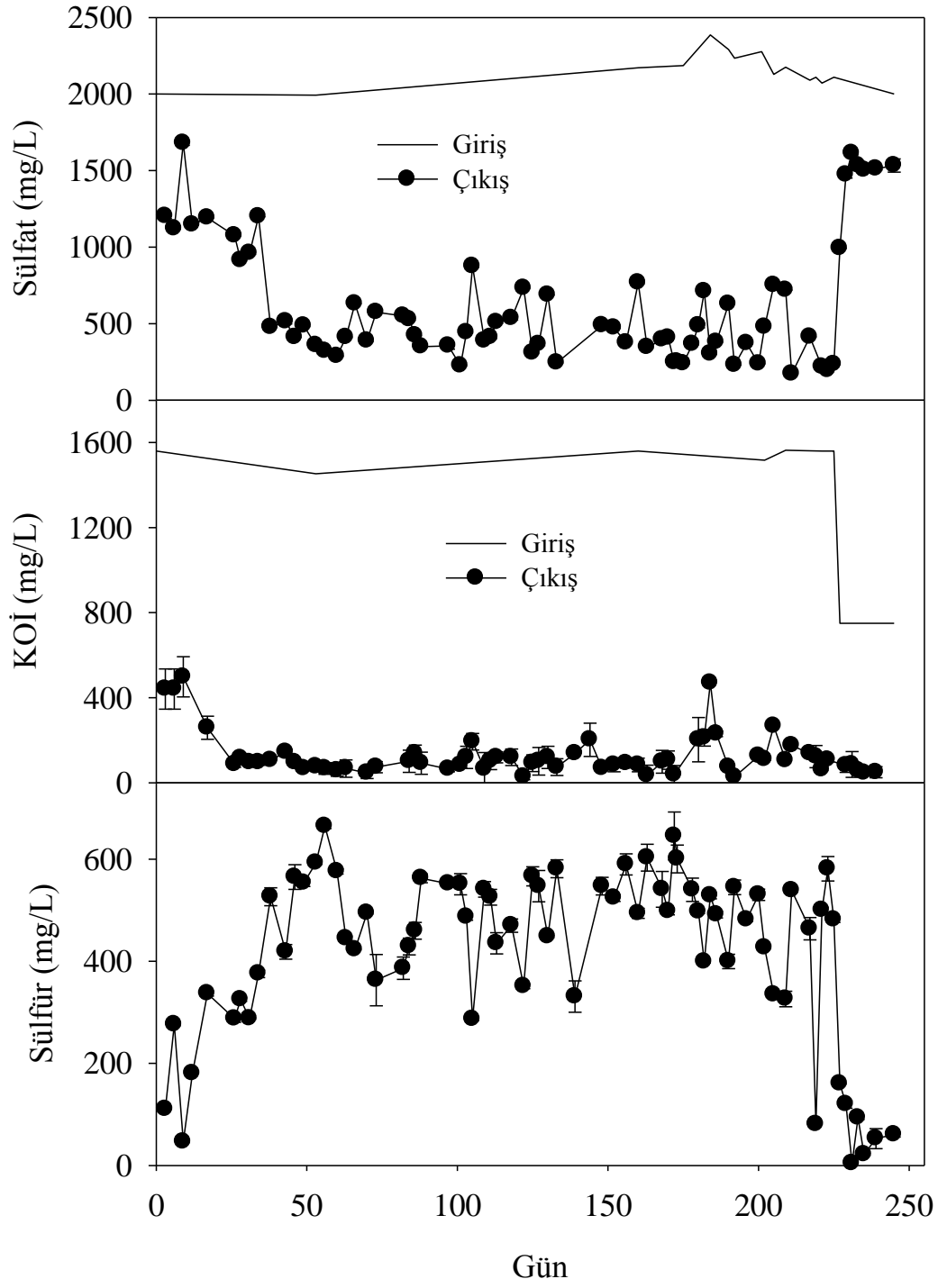
Besleme çözeltilisindeki As(V) derişimlerinin kademeli olarak arttırılması (0,5-20 mg/L) ve yedinci periyottan itibaren besleme çözeltilisine Fe(II) eklenmesi reaktör performansını negatif yönde etkilememiştir. Birinci periyodun sonlarına doğru ortalama sülfat giderim hızı ve verimi sırasıyla, 3,92 mg/(L.gün) ve % 78 olmuştur. Periyot II-VI arasında reaktöre ağır metal olarak sadece As(V) verilmesi durumunda ortalama sülfat giderim hızları ve verimleri sırasıyla 3,75 mg/(L.gün) ve % 75 değerlerini almaktadır. Görüldüğü gibi ortama 20 mg/L' ye kadar yüksek arsenik derişimleri eklenmesine rağmen reaktör performansı çok fazla etkilenmemiş, önemsiz sayılabilecek bir düşüş göstermiştir. Periyot VII-VIII arasında giriş çözeltilisine 100 ve 200 mg/L Fe(II) eklenmesi durumunda ise ortalama sülfat giderim hızları ve verimleri sırasıyla 3,79 mg/(L.gün) ve % 76 olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın son periyodunda, sülfür derişiminin arsenik giderimi üzerindeki etkisi araştırılmak istenmiş ve bu amaçla giriş KOİ derişimi yarıya indirilmiştir. Bu durum, beklendiği üzere, son periyottaki sülfat giderim hızını ve verimini düşürmüştür (sırasıyla, 1,18 mg/(L.gün) ve % 24). Yapılan araştırmada, kararlı koşulların elde

edilmeye başlanmasından KOİ miktarının yarıya düşürüldüğü bölüme kadar (Periyot II-VIII) geçen zamanda, reaktör çıkışındaki ortalama sülfat ve KOİ derişimleri sırasıyla  $482\pm 254$  mg/L ve  $106\pm 50$  mg/L olarak ölçülmüştür. Kararlı işletme koşullarında ortalama sülfat giderim hızı yaklaşık olarak 3,75 g sülfat/(L.gün) civarında kalmıştır. Sülfat ve KOİ giderim verimleri ise sırasıyla, % 76 ve % 93 olmuştur (Şekil 4.18).

Çalışmada, birinci periyodun sonlarına doğru reaktör çıkışındaki sülfür derişimi, sülfat indirgemesiyle birlikte hızlı bir şekilde artmış ve 50. günden sonra  $543\pm 79$  mg/L aralığında kalmıştır. Reaktör ortamında üretilen sülfür derişimi, giriş çözeltilisine ağır metal olarak yalnız As(V)' in eklendiği bölümde (Periyot II-VI),  $493\pm 100$  mg/L olarak ölçülmüştür. Reaktör ortamına As(V) verilmesi durumunda ölçülen ortalama sülfür değerlerindeki minimal azalma, aynı dönemde azalan sülfat ve KOİ giderimleri ile uyumluluk göstermektedir. Reaktörün kararlı halde çalışmaya başlamasından KOİ miktarının yarıya düşürüldüğü bölüme kadar (Periyot II-VIII) üretilen ortalama çözünmüş sülfür derişimi  $500\pm 80$  mg/L olarak ölçülmüştür.

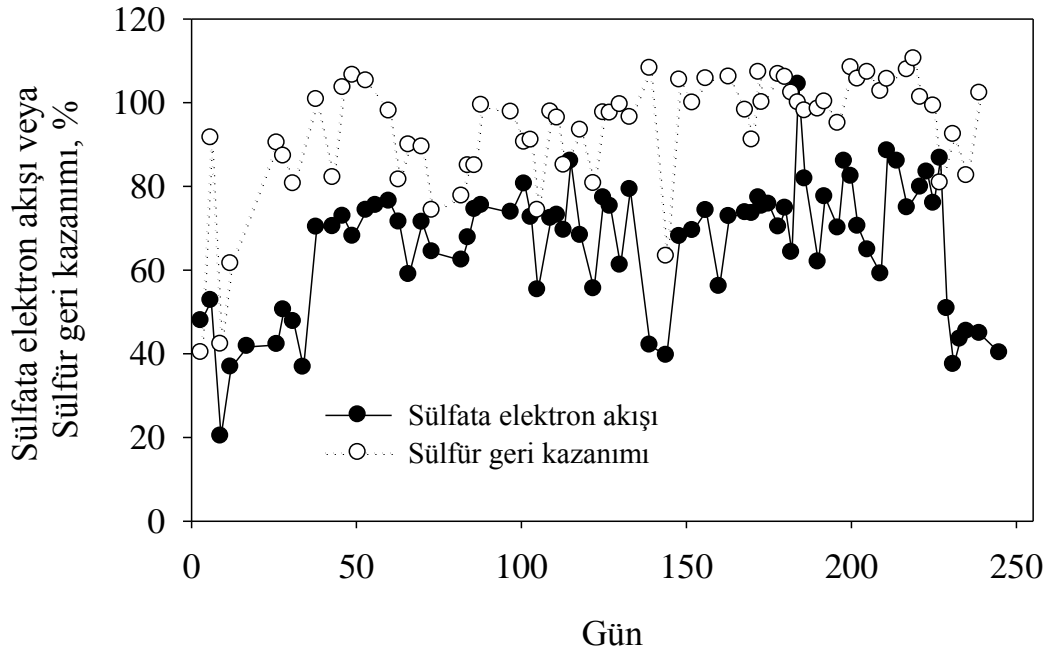
Yapılan deneyler neticesinde, SİB' lerin yüksek arsenik ve demir derişimlerinde dahi etkili bir şekilde çalışabildikleri ve olumsuz etkilenmedikleri sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.18 Reaktör işletimi süresince sülfat, KOİ ve sülfür derişimlerinin değişimi

#### 4.2.2 Sülfat İndirgenmesi için Elektron Akışı ve Sülfür Geri Kazanımı

Organik elektron kaynağı olarak kullanılan etanolun yükseltgenmesi neticesinde üretilen elektronların sülfata akma oranı ve reaktör çıkışında sülfür geri kazanım değerleri Şekil 4.19' da sunulmuştur. Şekilde görüldüğü üzere reaktör işletiminin ilk günlerinde sülfat indirgemedeki kullanılan elektron oranı % 40 civarındayken işletmenin 50. gününden itibaren bu oran yükselerek % 75-80 arasında kalmıştır. Reaktörün kararlı olarak işletildiği 50. günden itibaren üretilen elektronların sülfata akış oranı %  $72 \pm 7$  olmuştur.

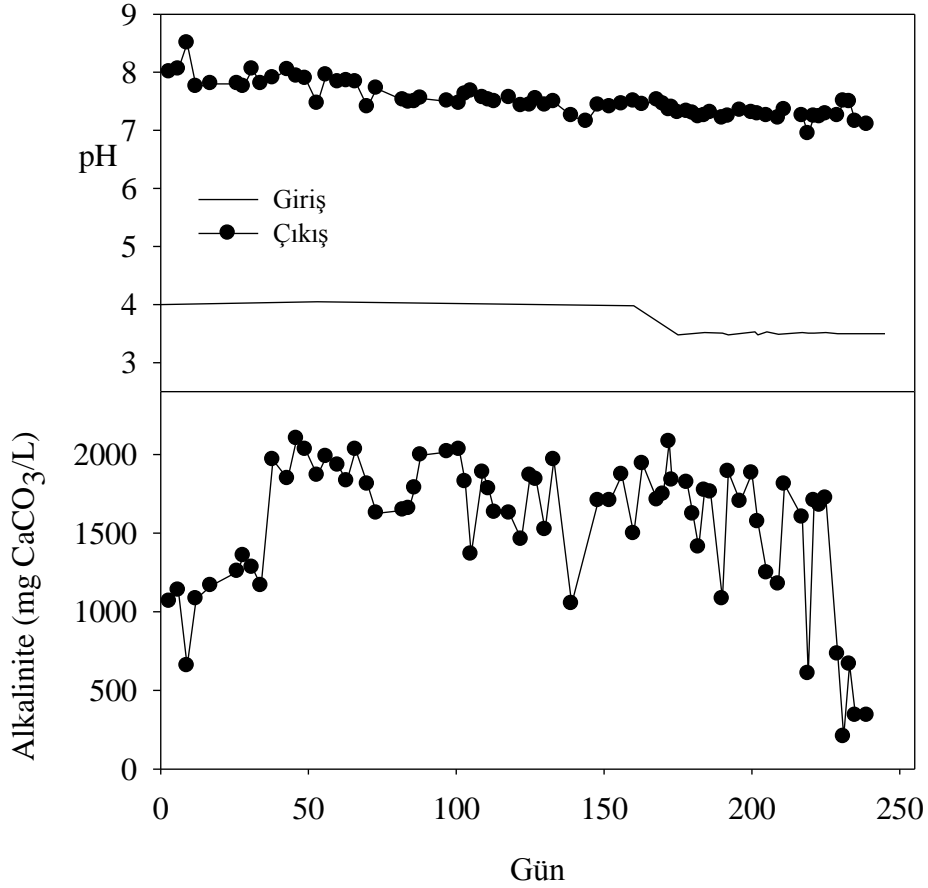


Şekil 4.19. Reaktör işletimi süresince sülfat indirgeme amacıyla kullanılan elektronların oranı ve kükürt geri kazanım oranları

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 4.19' da gösterilmiştir. İşletmenin ilk günlerinde değerler salınımlı olsa da daha sonra oldukça kararlı 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

### 4.2.3 Reaktör İşletimi Süresince pH ve Alkalinite Değişimi

Reaktör işletimi süresince pH ve alkalinite değişimleri Şekil 4.20' de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, reaktör giriş pH değerininin 3,5-4 olmasına rağmen, sülfat indirgeme sırasında oluşan alkalinite nedeniyle çıkış pH'ı nötral seviyelerde kalmış ve reaktör girişine As ve Fe eklenmesi çıkış pH ve alkalinite derişimini önemli ölçüde etkilememiştir. KOİ ve sülfat giderimi verilerine paralel olarak ilk 50 gün süresince reaktör çıkış alkalinite değerleri 1000 mg/L CaCO<sub>3</sub> civarında olmasına rağmen, 50. günden sonra artmaya başlayarak 1500-2000 mg/L CaCO<sub>3</sub> arasında kalmıştır. Kararlı işletme koşullarının hâkim olduğu 50. günden sonra reaktör çıkışında ortalama pH ve alkalinite değerleri sırasıyla 7,4±0,2 ve 1660±350 mg/L CaCO<sub>3</sub> tır. Sonuçlar, sülfat indirgeyen biyoreaktörlerde asidik maden sızıntı sularının kimyasal eklenmeden etkili bir şekilde nötralize edilebildiğini göstermektedir.



Şekil 4.20. Reaktör işletimi süresince pH ve alkalinite değişimi

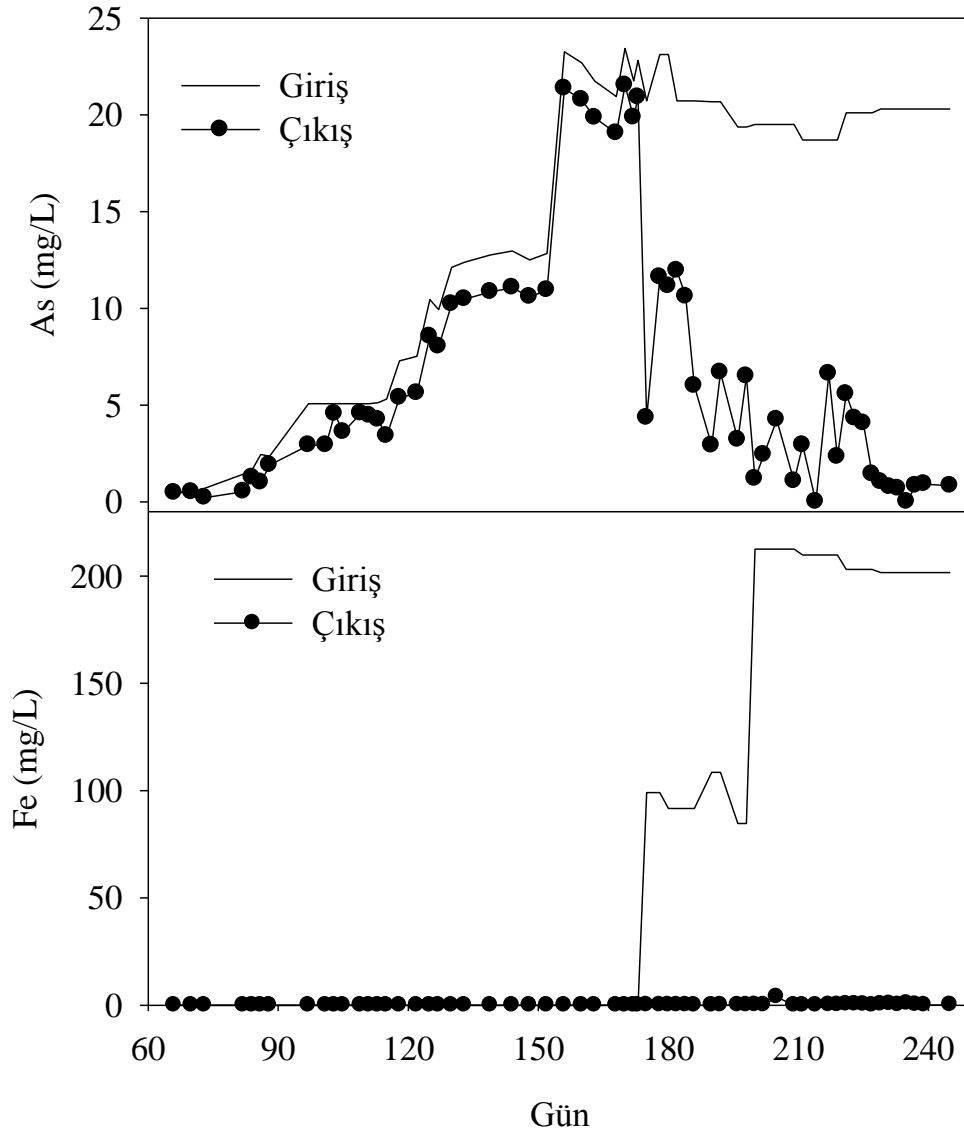
#### 4.2.4 Reaktör İşletimi Süresince As ve Fe Giderimi

Literatürde, sınırlı sayıda SİB kullanılarak yapılan arsenik giderimi çalışmalarının birçoğu kesikli reaktörlerde gerçekleştirilmiş olup AMS' de bulunabilecek gerçek arsenik derişiminden (1-100 mg/L) çok daha düşük değerlerde çalışılmıştır. Ayrıca, arsenik gideriminin AMS' de bulunan diğer ağır metallerle birlikte eş zamanlı olarak sürekli beslenen reaktörlerde denenmesi ve incelenmesi gerçek ölçekli sistemlerin tasarımı için veri üretimi bakımından önemlidir.

Bu çalışmada; sülfat indirgeyen koşullarda arsenik giderimi demir varlığında ve yokluğunda incelenmiştir. Maden sularında As(V) ve As(III) aynı anda bulunabilirler. As(V)' in,  $As_2S_3$  şeklinde çöktürülebilmesi için öncelikle As(III)' e dönüştürülmesi gerekmektedir. Çalışmada reaktöre verilmek üzere hazırlanan besin çözeltilisine sadece As(V) konulmuştur. Bunun sebebi meydana gelen biyoprosesi daha geniş ölçekte inceleyebilmektir.

Reaktör işletimi süresince As ve Fe derişimlerinin değişimi Şekil 4.21' de gösterilmiştir. Reaktör işletiminin kararlı hale ulaşmasının ardından, Periyot II-VI arasında reaktör girişine ağır metal olarak sadece As(V) eklenmiş ve derişim kademeli olarak 20 mg/L' ye kadar çıkarılmıştır.

Bu süreçte reaktörde belirgin bir arsenik giderimi gözlenmemiş olup, giriş ve çıkış As derişimleri birbirlerine oldukça yakındır (Şekil 4.21). Reaktöre 20 mg/L As(V)' in verildiği Periyot VI' da giderim verimi ortalama % 8 civarında kalmıştır. Burada meydana gelen giderim, muhtemelen arseniğin destek materyali olarak kullanılan kum tanecikleri arasında oluşan boşluklara çökmesi/yüzeye adsorpsiyon ve/veya sülfat indirgeyen mikroorganizmalar tarafından absorbe (biosorption) edilmesinden kaynaklanmaktadır. Arseniğin Periyot II-VI arasında etkin bir şekilde giderilememesi, reaktör ortamındaki hafif alkali pH ve yüksek sülfür derişiminden kaynaklanmaktadır.

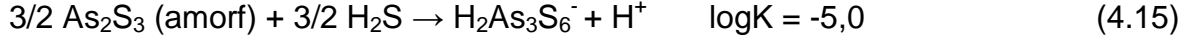


Şekil 4.21. Reaktör işletimi süresince giriş ve çıkış çözeltilerindeki toplam Fe ve As derişimlerinde meydana gelen değişimler

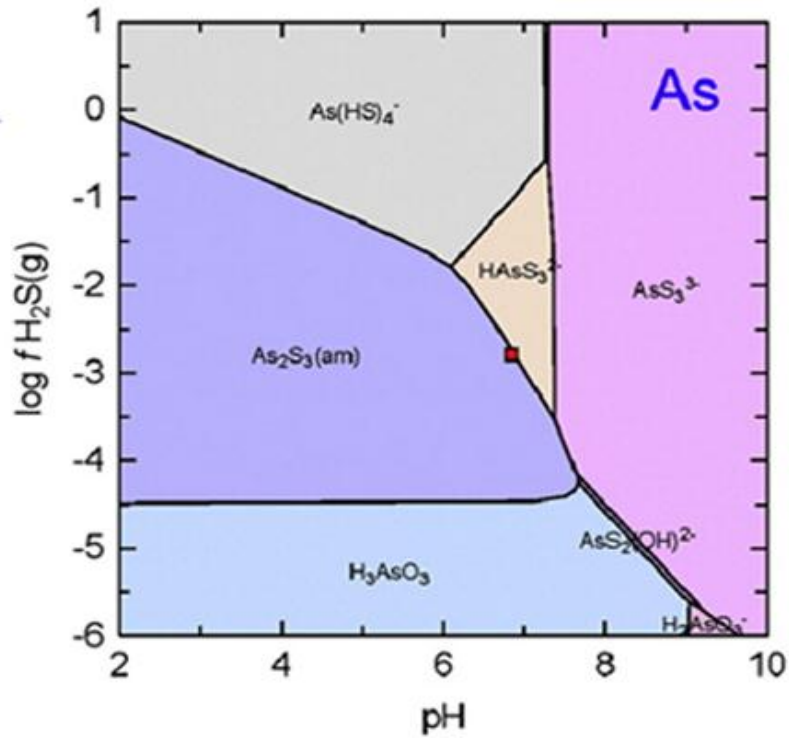
Newman ve arkadaşları [118] tarafından yapılan çalışmada; *Desulfotomaculum auripigmentum*' un kesikli reaktörlerde As(V)'i As(III)'e, sülfatı da sülfüre indirgediği belirlenmiştir. Böylece ortamda  $As_2S_3$  oluşmuştur. Genel kanı olarak As(V)'in As(III)'e indirgenmesiyle elementin hareketliliğinin arttığı kabul edilir. Fakat ortamda sülfür bulunması durumunda oldukça kararlı bir çökelek olan  $As_2S_3$  (orpiment) oluşarak ortamdan arseniğın giderilmesi sağlanır. Fakat aynı çalışmada,  $As_2S_3$ ' ün çökelek oluşturarak ortamdan ayrılmasının pH ve sülfür derişimlerine oldukça bağımlı olduğu ve yüksek sülfür derişimlerinde ve pH



değerlerinde Reaksiyon 4.15'e göre  $As_2S_3$ ' ün tekrar çözünebileceği vurgulanmıştır. Ortamdaki sülfür derişiminin eşdeğer derişimdeki As(III) için 1 mM' dan fazla olması durumunda, oluşan orpiment çökeleğinin tekrar çözünmeye başladığı gösterilmiştir.



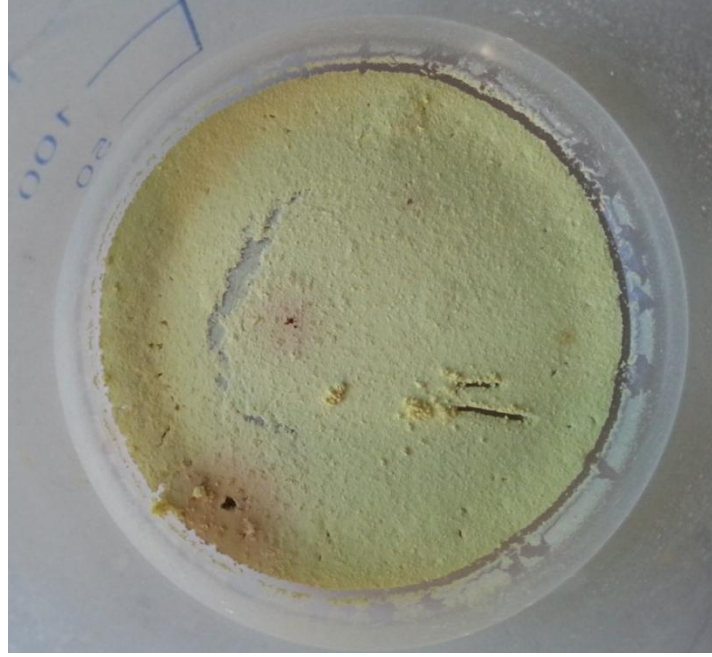
Benzer şekilde, Battaglia-Brunet ve arkadaşları [120] tarafından yapılan bir çalışmada ise; sabit yataklı sülfidojenik biyoreaktörde As giderimi araştırılmış, çalışma sonucunda  $As_2S_3$  ve tioarsenik bileşiklerinin pH ve sülfür derişimi ile ilişkisi belirlenerek Şekil 4.22' de gösterilmiştir



Şekil 4.22. As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve tioarsenik bileşiklerinin pH ve sülfür ile ilişkisini gösteren diyagram [120]

Şekil 4.22 ve Reaksiyon 4.15 incelendiğinde az çözünen orpiment çökeleklerinin, asidik ve düşük sülfür derişimi içeren ortamda oluştuğu görülmektedir. Fakat sabit yataklı reaktörde düşük arsenik gideriminin gözleendiği Periyot II-VI arasındaki ortalama pH ve sülfür derişimi sırasıyla, 7,5±0,1 ve 484±104 mg/L (15±3 mM) olmuştur. Sunulan ortalama değerler Şekil 4.22 ile karşılaştırıldığında, orpimentin sabit yataklı reaktörde amorf halde çökmesi için gerekli olan sınır değerlerden oldukça farklı olduğu anlaşılmaktadır.

Periyot II-VI arasında reaktörde herhangi bir çökme meydana gelmemesine rağmen, reaktöre verilen As(V), çözülmüş sülfür tarafından As(III)'e indirgenmiştir. Bu süre zarfında biyoreaktörde, ortamdaki çözülmüş As(III) türlerinden dolayı sarı-turuncu arasında keskin bir renk dönüşümü gözlenmiş ve reaktörden alınan bir miktar sıvı örneğinin, dışarıda pH' ının düşürülmesi ve kurutulması sonucunda Şekil 4.23' te görüldüğü üzere orpiment çökeleği elde edilmiştir.

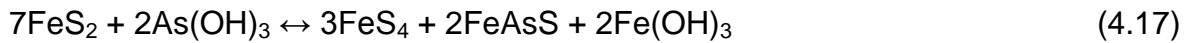


Şekil 4.23. Periyot II-VI arasında reaktörden alınan sıvı örneğin pH' ının düşürülmesi ile elde edilen orpiment ( $As_2S_3$ ) çökeleği

Çalışmada Periyot VII-IX arasında, demirin arsenik giderimi üzerindeki etkisini incelemek amacı ile reaktör girişine çeşitli derişimlerde Fe(II) eklenmeye başlanmıştır. Periyot VII' de 100 mg/L Fe(II) eklendikten sonra reaktör çıkışındaki arsenik derişimi hızlı bir şekilde düşmüş ( $7,5\pm 3,5$  mg/L) ve arsenik giderim verimi % 8' den yaklaşık olarak % 63' e çıkmıştır. Çıkıştaki toplam arsenik derişimini daha fazla düşürebilmek için Periyot VIII' de, girişteki Fe(II) derişimi 200 mg/L' ye çıkarılmıştır. Bu durumda reaktör çıkışındaki ortalama arsenik derişimi  $3,7\pm 1,7$  mg/L' ye düşmüş ve giderim verimi % 81' e yükselmiştir. Şekil 4.21' te de görüldüğü üzere girişteki Fe(II) derişiminin artmasıyla arsenik giderim performansı artış göstermiştir.

AMS suyunun sülfidojenik gideriminde, ortamda zaten yüksek derişimlerde demir bulunabilmesinden ötürü, arsenik yüksek verimlilikte giderilebilmekte ve demirin dışarıdan eklenmesi ek maliyet yaratmamaktadır [126]. Yüksek arsenik gideriminin gözleendiği Periyot VII-VIII' de reaktörün 100 mg/L Fe(II) ile beslenmesi durumunda çıkış toplam demir değerleri genel olarak 0,1 mg/L' nin altındayken, giriş derişimlerinin 200 mg/L' ye çıkarılmasıyla çıkış toplam Fe değerleri 0,3-0,4 mg/L civarında kalmıştır.

Demir varlığında anaerobik şartlarda SİB aktivitesi sonucunda elde edilen Fe-S çökelekleri diğer ağır metallerin gideriminde önemli rol oynamaktadır. Teclu ve arkadaşları [119] tarafından yapılan çalışmada, arseniğin sülfidojenik koşullarda üretilen FeS bileşiklerine çok iyi adsorbe olduğu ve demir varlığında arsenik gideriminin sülfat indirgeyen biyoreaktörlerde artabileceği belirtilmiştir. Kesikli reaktörlerde SİB' lerin 1 ile 5 mg/L As' yi etkili bir şekilde çöktürebildiği gösterilmiştir. Ayrıca, sülfidojenik ortamda Fe(II) varlığında As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> yerine FeAsS oluşabileceği ve böylece su ortamından As(III) gideriminin mümkün olabileceği vurgulanmıştır [118]. Bostick ve Fendorf [144], sentetik Fe-S çökelekleri ile yaptıkları As(III) giderimi çalışmalarında, oluşan FeAsS benzeri çökelek için aşağıdaki reaksiyonları önermişlerdir.



Son periyotta, arsenik giderim verimini daha da arttırmak ve sülfür derişiminin arsenik giderimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, giriş KOİ değeri yarıya indirilmiş fakat reaktöre 200 mg/L Fe(II) verilmeye devam edilmiştir (Çizelge 3.2). Reaktöre verilen KOİ derişiminin azaltılması, sülfatın anaerobik ortamda indirgenmesi için SİB' lerin ihtiyaç duyduğu elektronların azalması anlamına gelmektedir. Bu durumda ortamda daha az sülfatın sülfüre dönüşmesi sağlanarak nispeten düşük çözünmüş sülfür derişimleri elde edilmiştir. Bu esnada reaktörde ölçülen ortalama sülfür değeri 46 mg/L' ye kadar düşmüştür. Ölçülen derişim, sülfürün sırasıyla 200 ve 20 mg/L demir ve arsenikle oluşturduğu çökeleklerden geriye kalan miktardır. Newman ve arkadaşları [118] tarafından önerilen Reaksiyon 4.15 ile Battaglia-Brunet ve arkadaşlarının [120] hazırladığı ve Şekil 4.22' te gösterilen diyagrama göre azalan sülfür derişiminin, As(III) giderimini

artırması beklenmektedir. Son periyotta söz konusu iki çalışmadaki bulgulara paralel olarak, çıkıştaki toplam arsenik derişimi  $0,92\pm 0,2$  mg/L' ye ve giderim verimi % 95,4' e yükselmiştir. Aynı periyottaki çıkış pH'ı  $7,3\pm 0,2$  ve toplam demir derişimi  $0,36\pm 0,3$  olarak ölçülmüştür. Bu durum, nötral ve hafif alkali pH' larda bile, düşük sülfür derişiminin arsenik giderimini artırdığını göstermiştir. Sonuç olarak, reaktöre arsenikle beraber demir eklenmesi ile aynı anda üretilen biyogenik sülfür derişiminin azaltılması, oldukça düşük değerlerde çıkış toplam arsenik derişimlerinin elde edilmesini sağlamaktadır.

Sonuç olarak, mevcut çalışmada As gideriminin nedeni Fe varlığında, As' nin FeAsS şeklinde çökmesi ve/veya As'nin oluşan Fe-S çökeleklerince adsorbe edilmesi olabilir.

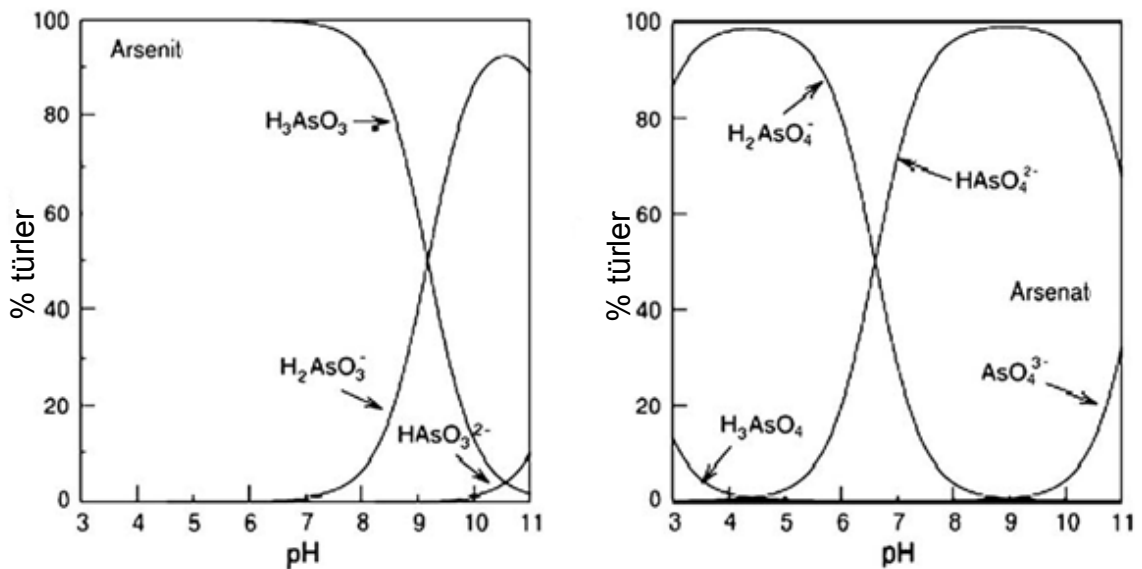
SİB tarafından arseniğin sülfidojenik koşullarda demir kullanılarak adsorpsiyon veya birlikte çökme şeklinde dolaylı olarak giderilmesi, demir kullanılmayan enzimatik giderim yöntemlerine bazı üstünlükler sağlamaktadır. Çünkü arsenik ve demir zaten birçok maden, metalurjik ve endüstriyel atıksuda birlikte bulunabilmektedir. Mevcut çalışmada besin ortamında arsenikten 5 ve 10 kat daha fazla demir bulunmaktadır (Periyot VII-IX). Ortamda, arsenik derişimine bağlı olarak yeteri kadar demir bulunmasının sonucu olarak, ortam pH' ının veya sülfür derişiminin düşürülmesine gerek kalmadan nötral veya hafif bazik pH' larda bile As(III) giderilebilmektedir. Periyot VII' de görüldüğü üzere sülfür derişiminin ve pH' ın düşürülmesi için herhangi bir müdahalede bulunulmasına gerek kalmadan 200 mg/L demir varlığında ortalama % 81 oranında arsenik giderimi gerçekleşmiştir. Fakat sülfidojenik ortamda demir kullanılmadan yapılacak arsenik giderimlerinde, sistem parametrelerinin ayarlanması için, organik maddenin daha az yükseltgenmesine ve sülfatın daha az indirgenmesine gerek duyulabilir. Bu durum; çıkış suyunda çok fazla artık KOİ oluşmasının yanı sıra, çok fazla zaman, operasyonel zorluklar ve parasal masraflara sebep olabilmektedir. Ayrıca ortam pH ve sülfür derişiminin düşürülmesi ihtiyacı, reaktör ortamını SİB' lerin yanı sıra başka mikroorganizma türleri için de uygun hale getirecektir. Bunun sonucu olarak organik maddenin istenmeyen farklı türler tarafından tüketilmesi, elektron kaynağı ihtiyacını artırarak, maliyeti yükseltecektir.

#### 4.2.5 Arseniğin Biyogenik Demir Sülfür Çökeğine Adsorpsiyonu

Sabit yataklı kolonda sürekli ortamda yapılan arsenik giderimi çalışmaları dokuz alt periyotta incelendikten sonra reaktörden biyogenik olarak elde edilen sülfür, reaktör dışında kontrollü şartlarda demir ile reaksiyona sokulmuş ve oluşan çökelek ile As(III) adsorpsiyonu kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç, demir varlığında sülfidojenik koşullarda oluşan ve ağır metallerin gideriminde önemli rol oynayan söz konusu çökeleğin, reaktör dışında üretilerek kontrollü şartlarda adsorbant olarak davranmaları durumundaki arsenik adsorpsiyonu kinetiği çalışmalarını gerçekleştirmektir.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları adsorbat As(III) türü için yapılmıştır. Çünkü reaktör sürekli sistemde çalıştırıldığında (Periyot II-IX), besin çözeltisine eklenen As(V) reaktör içerisinde sülfür tarafından indirgenerek As(III)'e dönüştürülmektedir. Bu durumda reaktör içerisinde yukarıda bahsedilen çökelek varlığında meydana gelen giderim, sadece indirgenmiş tür olan As(III) üzerinden gerçekleşmiştir.

Çalışma boyunca sabit yataklı kolon reaktördeki pH değişimi 7,0-8,0 arasında değişmektedir (Şekil 4.20). Şekil 4.24'de ise arsenit ve arsenat türlerinin pH'a göre değişimi gösterilmektedir.



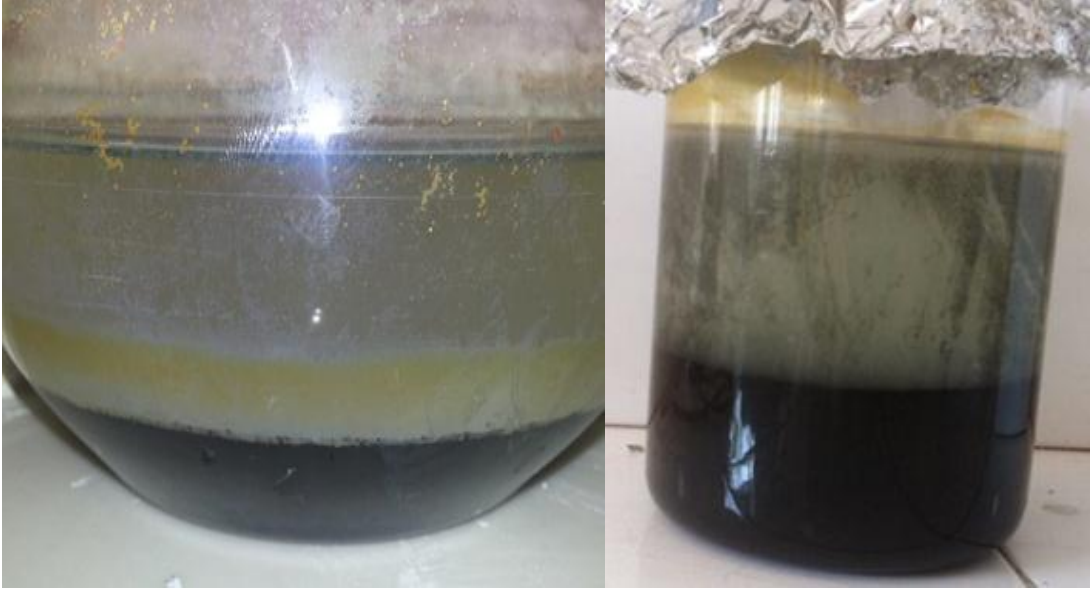
Şekil 4.24. Arsenit ve arsenat türlerinin pH değerlerine göre dağılımı

Şekil 4.24' te arsenik türlerinin pH değerlerine göre dağılımında görüldüğü üzere, sabit yataklı reaktörün çalıştığı pH aralığında As(III) nötr şekildedir, As(V) iyonik olan H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> şeklindedir. As(III) için çok fazla olmasa da As(V) gideriminde demir veya demir içeren adsorbantların düşük pH' larda daha etkili

olduğu belirtilmiştir. Bunun sebebi, asidik pH'ların adsorbant yzeyini protonlayarak pozitif yk kazandırması, bunun sonucu olarak ta As(V) gibi asidik pH' larda negatif olan iyonların daha iyi tutunmasıdır. Bunun tersi olarak, yksek pH' larda negatif ykkl adsorbant yzeyi, negatif ykkl arsenik iyonlarını itmekte ve adsorpsiyon oranını dűřurmektedir.

Kinetik alıřmalarında yksek deriřimde sűlfür zeltisi elde etmek iin, reaktör bir sűre ideal kořullarda alıřtırılmıřtır. Bu amala besin pH'ı 6,0'a ıkarılmıř ve daha sonradan giriřim yapmaması iin besin zeltisine herhangi bir ađır metal eklenmemiřtir. Bu esnada  $KOİ/SO_4^{2-}$  oranı tıpkı Periyot I-VIII arasında olduđu gibi 0,78 olarak sabit tutulmuřtur. Yapılan zmlerde reaktör pH ve sűlfür deriřimi sırasıyla ortalama 7,58 ve 560 mg/L olarak belirlenmiřtir. Reaktörden elde edilen sűlfürün Fe(II) ile reaksiyonunun tamamlanmasından sonra bűtűn demirin zktűđűnden emin olmak iin ortamdaki sűlfür miktarı stokiyometrik olarak nispeten daha yksek tutulmuřtur. Bunun iin 500 mg/L sűlfür zeltisine eřdeđer miktarda Fe(II) ieren  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  eklenmiř ve hesaplamalar zkeleklerin  $FeS_2$  řeklinde olacađı varsayılarak yapılmıřtır. Bu sayede oluřan zkeleklerin FeS veya  $FeS_2$  řeklinde oluřmasından bađımsız olarak, ortamdaki bűtűn demirin zkmesi garantiye alınmıřtır. Bu durum balonjojelerde zkme iřleminden sonra oluřan sűzűntűdeki sűlfür miktarı zmlerinin 20-35 mg/L arasında kalması buna karřın AAS ile yapılan zmler neticesinde toplam demir deriřiminin zlűlebilir deđerlerin altında kalmasıyla da kanıtlanmıřtır.

Balon jodede nceden zzűnműř Fe(II) zeltisine sűlfür zeltisinin eklenmesiyle hızlı bir řekilde siyah zkelek oluřmuř ve bu durum řekil 4.25'de gűsterilmiřtir. Sűz konusu řekilde gűrűleceđi űzere, balon jodeden nceden azot gazı geirilmesine ve iřlemin hızlı bir řekilde yapılmasına rađmen, kenarda oluřan dűřűk miktardaki kahverengi demir oksit bileřiklerinin oluřmasına engel olunamamıřtır.



Şekil 4.25. Biyojenik olarak oluşturulmuş çökeleğe ait resimler

Oluşturulan biyojenik çökeleğin vakumlu etüvde kurutulmasından ve havanda dövülmesinden sonra elde edilen görüntü ise Şekil 4.26' da gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Biyojenik olarak oluşturulmuş çökeleğin kurutulmasından sonra elde edilen görüntü

Şekil 4.25 ve 4.26 karşılaştırıldığında, taze olarak hazırlanan çökeleğin siyah renkte olduğu, fakat 4 haftalık bekleme ve kurutma işleminden sonra çökeleğin büyük bir kısmının renginin kırmızı-kahverengiye döndüğü görülmektedir. Bunun sebebi oluşan çökeleğin hava ile temas etmesi ve oksitlenmesidir. Watson ve arkadaşları [145], adsorbant olarak kullandıkları biyojenik demir içerikli sülfür çökeleği ile yaptıkları çalışmalarda, taze hazırlanmış adsorbantta Fe(II) varlığını

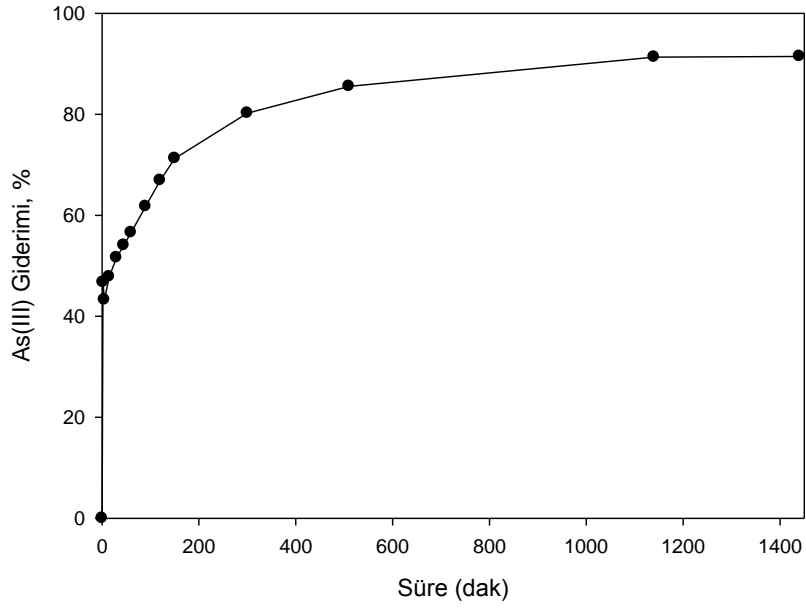
tespit etmelerine rağmen Fe(III) varlığına rastlamamışlardır. Bu durum hazırlanan çökeleğin başlangıçta FeS şekline yakın olduğunu göstermektedir. Adsorbantın üç ay süre ile açık havada bekletilmesi durumunda ise kırmızı-kahverengi toz halinde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> benzeri bir yapıya dönüştüğü ve suda çözünmediği belirtilmiştir. Yapılan kimyasal analizlerde eser düzeyde sülfür ve bir miktar Fe(II) tespit edilmesine rağmen baskın tür olarak Fe(III) ölçülmüştür. Üç aylık bir zaman diliminde hava ile temas halinde bekletilen adsorbant için önerilen bileşim ise xFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.yFeS.zH<sub>2</sub>O şeklinde olmuştur. Burada y<<x' tir. Oksitlenen sülfürün ise ortamı muhtemelen SO<sub>2</sub> şeklinde terk ettiği vurgulanmıştır.

Bu çalışmada hazırlanan çökeleğin başlangıçtaki siyah renginin Şekil 4.26' da görüldüğü üzere çoğunlukla kahverengi renkli çökeleğe dönüşmesi, Watson ve arkadaşlarının yaptığı deneyde olduğu gibi hava ile temas sonucunda oluşmuştur. Çalışmamızda üretilen çökelek, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmadan önce Watson ve arkadaşları tarafından üretilenden üçte bir oranda daha az süre ağzı kapalı olarak bekletilmiştir. Bu durum, çalışmamızda elde edilen adsorbantın da muhtemelen xFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.yFeS.zH<sub>2</sub>O yapısına sahip olduğunu fakat y değerinin nispeten daha büyük olabileceğini göstermektedir. Ayrıca yapılan BET analizi sonucunda çökeleğe ait yüzey alanı 4,2 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir.

Literatürde, biyogenik demir sülfür çökelekleri ile çeşitli ağır metallerin giderimi için sınırlı sayıda çalışmalar yapılmasına rağmen, hava ile temas ederek oksitlenmiş çökeleklerin yapı, bileşim ve adsorbant olarak özelliklerini araştıran çalışmalara rastlanılmamıştır.

Kolon reaktörde, SİB bakterilerinin aktiviteleri sonucunda oluşan sülfür ile üretilen biyogenik çökeleğin As(III) adsorpsiyonu için kullanılması durumunda elde edilen % giderim değerleri Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Görüldüğü üzere, As(III) adsorpsiyonu başlangıçta çok hızlı şekilde gerçekleşmiştir. Bunun sebebi muhtemelen arseniğin, çok ince olarak oluşmuş adsorbantın yüzeyindeki ve adsorpsiyon hızının yavaş olduğu iç kısımlarındaki aktif bölgelere iyi derecede difüze olabilmesidir [146]. As(III) adsorpsiyon hızı ilk 30 ve 150. dakikalarda sırasıyla % 50 ve % 70 gibi yüksek değerlere ulaşmasına rağmen, % giderimin dengeye ulaşması yaklaşık 10 saat sürmektedir. Söz konusu sürenin kısaltılması için başlangıç mg As(III)/mg adsorbant oranının daha fazla azaltılması gerekmektedir. Çalışmamızda bu oran 1:100'dür.



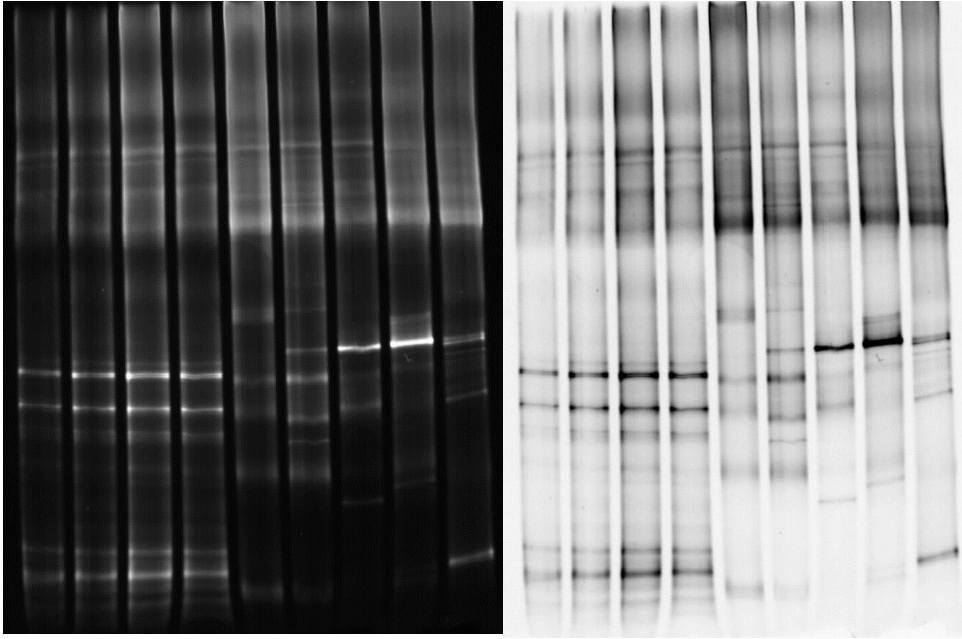


Şekil 4.27. Biyogenik olarak oluşturulmuş çökelek üzerine As(III) ile yapılan adsorpsiyona ait kinetik çalışma (Fe-S: 6 g/L; As(III): 60 mg/L; pH: 7,40; sıcaklık: 25 °C)

Sonuç olarak sabit yataklı kolon reaktörün çalıştığı pH aralığında (7,0-8,0) As(III), biyogenik olarak oluşturulan çökelek yüzeyine etkili bir şekilde adsorplanabilmektedir. Söz konusu çökelek nötral pH civarında atıksu arıtımı dışında içme suyundan toplam arsenik gideriminde de etkili bir adsorbant olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

#### 4.2.6 Denatüre Gradyant Jel Elektroforez (DGGE)

Yapılan DGGE analizi sonucunda elde edilen verilerde 5 farklı bant bölgesinde yoğunlaşmış durumda bulunan 16S rDNA fragmentleri belirlenmiştir. Bilindiği üzere, 16s rDNA gen bölgeleri 16 S rRNA ifadesinin gerçekleştiği metabolik olarak aktif durumda olan bakteri populasyonlarında net biçimde karakterize olmaktadır. DGGE metodu denature edici ajan varlığında kademeli olarak tek zincirli 200 ila 700 baz çiftinden oluşan parçalara ayrılabilirler. Bu nedenle DGGE yöntemi özellikle heterojen bakteri populasyonlarında tür tanımlamasında yaygın olarak kullanılan hassas bir yöntem olarak öne çıkmaktadır [147,148].



Şekil 4.28. DGGE analizi ile elde edilen bantlardan izole edilen gen dizilerinin görüntüsü

Bu analiz ile reaktörden alınan numunelerde kükürt indirgeyen bakteri gruplarının varlığı tanımlanmıştır. Elde edilen bantlardan yapılan eksizyon sonucunda polimeraz zincir reaksiyonu (PCR) amplifikasyonu ile klonlanan gen dizilerine B.L.A.S.T algoritmasının uygulandığı zaman ortaya çıkan benzerlik tablosu Çizelge 4.4' de gösterilmiştir. Bunun yanında DGGE analizi ile elde edilen bantlardan izole edilen gen dizilerinin invert görüntüsü Şekil 4.28'de görülmektedir.

Çizelge 4.4: DGGE bantlarındaki DNA dizilerinin BLAST analizleri sonucunda en yakın bakteri türleri

Bant No	Yakınlık	Numarası	Kaplama (%)	Benzerlik (%)
1	<i>Desulfomicrobium baculatum</i>	NC 013173.1	100	97
2	<i>Desulfovibrio desulfiricans</i>	NC 011883.1	99	92
3	<i>Desulfovibrio africanus</i>	NC 016629.1	100	91
4	<i>Desulfovibrio magneticus</i>	NC 011567.1	100	97
5	<i>Desulfovibrio sp.</i>	N.1	99	93

Tüm bu analiz sonuçları sonucunda biyoreaktördeki aktif çamur içerisinde 5 bantta farklı mikroorganizma türleri tespit edilmiştir. BLAST sonuçları çerçevesinde analizde kükürt indirgemeyen farklı mikroorganizma türleri de listelenmiştir fakat bu türlerin yakınlık dereceleri düşüktür ve tabloda gösterilmemiştir. Tespit edilen bakteriler arasında yüksek yakınlık dereceleri ile *Desulfomicrobium baculatum*; *Desulfovibrio desulfiricans*, *desulfurovibrio africanus* ve *Desulfurovibrio sp.* bakterileri tanımlanmıştır. Daha önce de belirtildiği üzere, DGGE analizi aynı zamanda metabolik olarak aktif bakteri gruplarının varlığını ortaya çıkartması ve heterojen ortamlarda bulunan mikroorganizmaların tanımlanması açısından son derece hassas bir yöntemdir. Bu bağlamda sonuçlara bakıldığında, kükürt indirgen bakterilerin aktif çamur içerisinde etkinliği kanıtlanmıştır. Yakınlık derecesi yüksek bakteri gruplarının tamamı gram negatif Desulfurovibronales takımına (ordo) ait bakteri türleridir. Takımın en göze çarpan özelliği bazı türleri aerotolerant olmak üzere tamamen anaerobik bakteri gruplarından oluşması, büyük ölçüde mezofilik koşullarda yaşamaları ve sülfat indirgemeleridir. Tüm bahsi geçen türler spesifik olarak sülfat ve tiyosülfat bileşiklerini elektron alıcısı olarak aktif metabolizmalarında kullanmaktadırlar. Tespit edilen metabolik olarak aktif türleri arasında ilgi çekici olanı *Desulfurovibrio magneticus*'dur. Magnetotaktik bir bakteri türü olan *desulfurovibrio magneticus*, ekstraselüler biçimde manyetik demir sülfür partikülleri oluşturma yetisine sahiptir [149].

#### 4.2.7 Minerolojik Çalışmalar

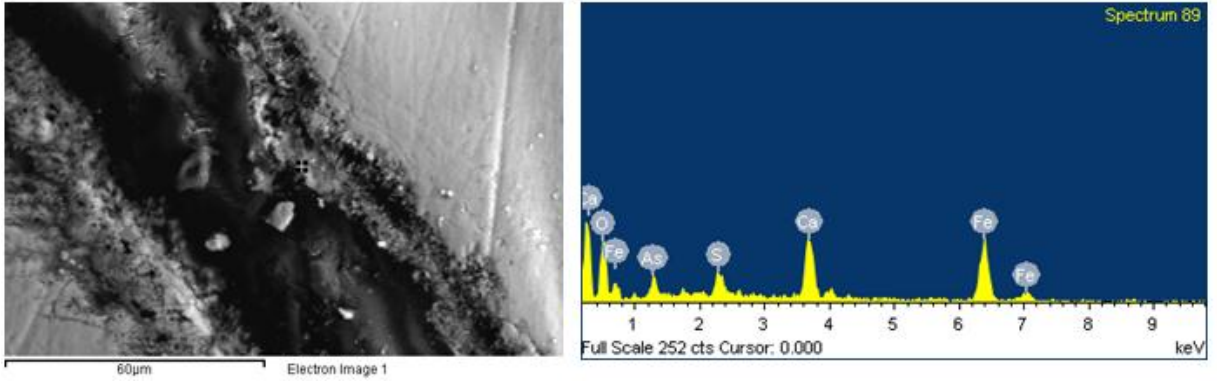
Sabit yataklı kolon reaktörden elde edilen çökeleklerin bileşimine ait XRF analizi sonuçları aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir. Kimyasal analizler (Cu, Cr ve Cl hariç) oksit şeklindedir.

Çizelge 4.5: Çökelek bileşimi

	%
SiO <sub>2</sub>	16.24
CaO	34.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.71
SO <sub>3</sub>	26.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.94
Na <sub>2</sub> O	2.63
MgO	1.83
K <sub>2</sub> O	0.38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.41
ZnO	0.09
SrO	0.13
Cr	0.01
Cl	0.05
Cu	0.01
Toplam	99.99

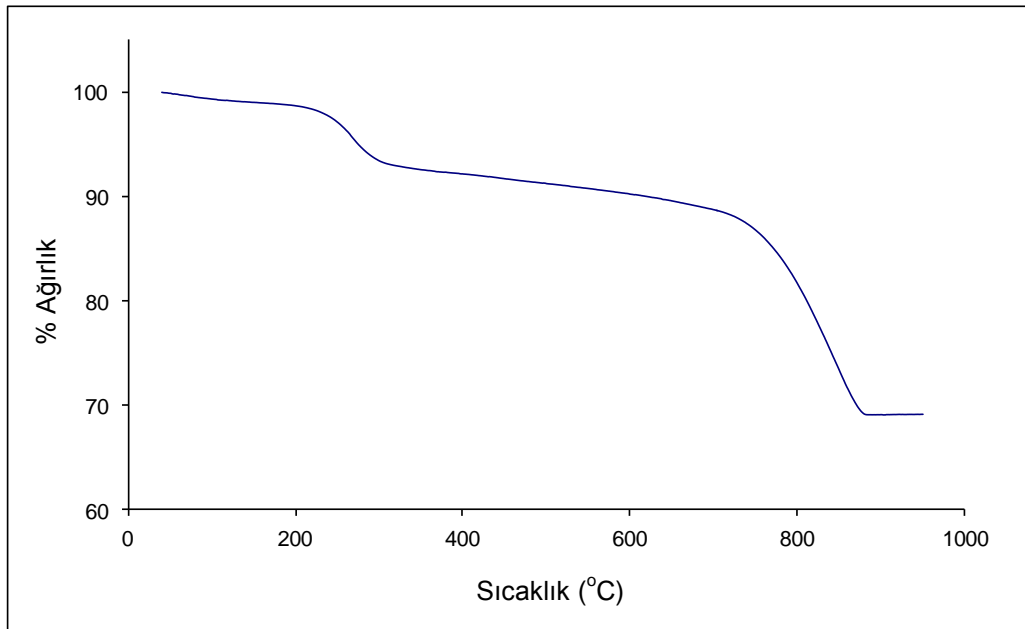
Çökeleğe ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.28' de gösterilmiştir. Çökelekteki kuartz, aragonit ve kalkit varlığı reaktörde bulunan destek materyali ile ilgilidir. Bunun sebebi analizi yapılan çamur örneği ile destek materyali olarak kullanılan küçük kaya parçalarının analiz sırasında bir arada bulunmasından kaynaklanmaktadır. Analiz sonucunda sülfür ve FeS<sub>2</sub> çökelekleri de belirlenmiştir. XRD analizi



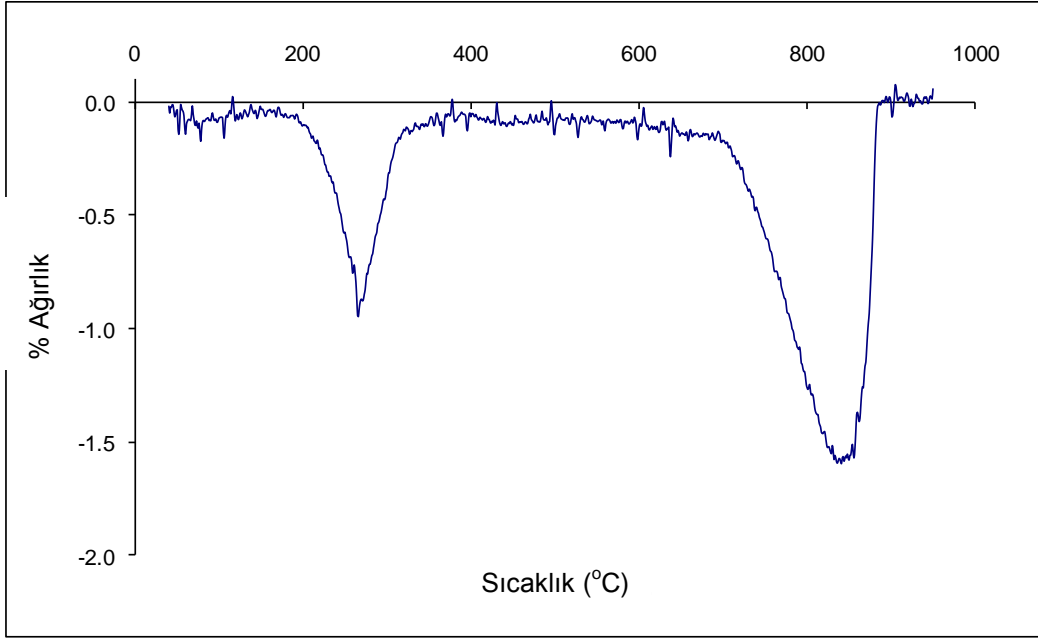


Şekil 4.30. Çökeleğe ait SEM–backscatter electron (BSE) görüntüleri

Termogravimetrik analiz (TG) ve diferansiyel termogravimetri (DTG) bir sistemdeki suyun buharlaşma oranını değerlendirir veya maddenin kontrollü ısıtma sonucu kaybettiği madde ağırlığı ile ilgili mekanizmayı tanımlar. Çökelek için elde edilen TG ve DTG eğrileri sırasıyla Şekil 4.30 ve 4.31’de gösterilmiştir. Çökelek toplamda % 31 oranında ağırlık kaybetmiştir. Adsorbe edilmiş suyun yaklaşık % 1,3’ ü 200 °C’ den düşük sıcaklıklarda kaybedilmiştir. 200-320 °C arasındaki ağırlık kaybı çökelekteki sülfür fazının ısıtılması sonucunda gerçekleşirken 700-880 °C arasındaki su kaybı karbonatların (aragonit, kalkit) dekompozisyonu sonucunda gerçekleşmiştir.



Şekil 4.31. Çökeleğe ait TG analizi sonucunda sıcaklıkla % ağırlık değerlerinde meydana gelen değişim



Şekil 4.32. Çökeleğe ait DTG analizi sonucunda sıcaklıkla % ağırlık değerlerinde meydana gelen değişim

## 5. SONUÇLAR

Anaerobik perdeli reaktör (APR) ile sentetik asidik maden suyu (AMS) giderimi için yapılan çalışmalarda; sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) sayesinde, alıkonma süresinin 1 gün olduğu etanol ile beslenen ve asidik koşullarda (pH 2.5-3.5) çalıştırılan anaerobik perdeli reaktörde, yüksek derişimlerdeki Fe(III) (100 mg/L), Cr(VI) (200 mg/L) ve sülfat (3500 mg/L) gideriminin mümkün olduğu gösterilmiştir.

APR' de sülfidojenik koşullarda meydana gelen Cr(VI) gideriminin mikroorganizma tarafından enzimatik (direkt) olarak değil, kimyasal (dolaylı) yollarla ve çok hızlı bir şekilde meydana geldiği gösterilmiştir.

APR' den elde edilen çökeleklerle yapılan XRF, XRD, EDS ve SEM analizleri, çökeleğin % 50 oranında amorf yapıda olduğunu, kromun genel olarak CrO(OH) ve/veya krom sülfürleri şeklinde çöktüğünü ve/veya FeS<sub>2</sub> üzerine adsorbe olduğunu göstermiştir.

APR' de yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, Cr(VI)' nın biyolojik olarak indirgenerek gideriminin, madencilik, metalurjik ve diğer endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan asidik karakterli atıksuların diğer geleneksel kimyasal yöntemlerle giderimine kıyasla daha uygulanabilir ve uygun maliyetli olduğu gösterilmiştir.

Yukarı akışkanlı sabit yataklı anaerobik kolon reaktör ile sentetik asidik maden suyu (AMS) giderimi için yapılan çalışmalarda; sülfat indirgeyen bakterilerin (SİB), alıkonma süresinin 9,6 saat olduğu etanol ile beslenen ve asidik koşullarda (pH 3.5-5,0) çalıştırılan sabit yataklı reaktörde yüksek derişimlerdeki Fe(II) (200 mg/L), As(V) (20 mg/L) ve sülfat (2000 mg/L) giderimini mümkün kıldığı gösterilmiştir.

Sabit yataklı reaktörle yapılan arsenik giderimi deneylerinde reaktörün işletildiği nötr pH' lardaki yüksek sülfür derişimlerinde, besin çözeltisine demir eklenmemesi durumunda önemli derecede giderim olmadığı, demir eklenmesi durumunda ise yüksek arsenik giderimi elde edildiği gösterilmiştir. Fe(II) konsantrasyonunun artırılması ve organik madde miktarının azaltılmasıyla sülfür konsantrasyonunun düşürülmesi neticesinde As giderim performansları %95'in üstüne çıkmıştır.

XRD, EDS ve SEM analizleri, arseniğin reaktör içerisinde sülfidojenik koşullarda genel olarak As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> şeklinde olduğunu ve FeS<sub>2</sub> ve/veya FeAsS üzerine adsorbe olduğunu/birlikte çöktüğünü göstermiştir.



Biyojenik olarak oluşturulan FeS çökeleğinin nispeten yüksek yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gösterilmiştir.

Sabit yataklı reaktörle yapılan deneylerde yüksek derişimde demir ve arsenik içeren sentetik AMS'nin dışarıdan herhangi bir alkalinite eklenmesine gerek kalmadan etkili bir şekilde giderilebildiği gösterilmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Foucher, S., Battaglia-Brunet, F., Ignatiadis, I., Morin, D., Treatment by sulfate reducing bacteria of Chessy acid mine drainage and metal recovery, *Chemical Engineering Science*, 56, 1639-1645, **2001**
- [2] Nagpal, S., Chuichulcherm, S., Livingston, A., Peeva, L.,. Ethanol utilization by sulfate reducing bacteria: An experimental and modelling study, *Biotechnology and Bioengineering*, 70, 533-543, **2000**
- [3] Garcia, C., Moreno, D.A., Ballester, A., Blázquez, M. L., González, F.,. Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria. *Minerals Engineering*, 14, 997–1008, **2001**
- [4] Johnson D.B., Biological removal of sulphurous compounds from inorganic wastewaters, Environmental technologies to treat sulphur pollution, principles and engineering, (eds: Lens., P.N.L., Hulshoff., Pol., L.), *IWA Publishing*, London, 175–205, **2000**
- [5] Widdel, F., Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria, *Biology of Anaerobic Microorganisms*, (Eds: Zehnder A.J.B.), John Wiley & Sons, New York, 469-585, **1988**
- [6] Jang, M., Min, S., Kim, T., Park, J., Removal of arsenite and arsenate using hydrous ferric oxide incorporated into naturally occurring porous diatomite, *Environmental Science and Technology* 40, 1636–1643, **2006**
- [7] Muraleadharan, T.R., Leela, I., Venkobachar, C.,. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery, *Current Science*, 61, 379–385, **1991**
- [8] Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A., Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals, *Engineering in Life Science*, 7, 541-564, **2007**
- [9] Liamleam, W., Annachhatre, A.P.,. Electron donors for biological sulfate reduction, *Biotechnology Advances*, 25, 452-463, **2007**
- [10] Hoa, T.T.H., Liamleam, W., Annachhatre, A.P., Lead removal through biological sulfate reduction process, *Bioresource Technology*, 98, 2538-2548, **2007**
- [11] Kaksonen, A.H., Riekkola-Vanhanen, M.L., Puhakka, J.A., Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater, *Water Research*, 37, 255-266, **2003**
- [12] Bayrakdar A., Sahinkaya E., Gungor M., Uyanik S., Atasoy A.D., Performance of Sulfidogenic Anaerobic Baffled Reactor (ABR) Treating Acidic and Zinc-Containing Wastewater, *Bioresource Technology*, 100 (19), 4354-4360, **2009**
- [13] Sahinkaya, E., Biotreatment of zinc-containing wastewater in a sulfidogenic CSTR: Performance and artificial neural network (ANN) modelling studies, *Journal of Hazardous Materials* doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.130, **2008**
- [14] Moosa, S., Nemati, M., Harrison, S.T.L., A kinetic study on anaerobic reduction of sulfate, Part I: Effect of sulfate concentration, *Chemical Engineering Science*, 57, 2773-2780, **2002**
- [15] Moosa, S., Nemati, M., Harrison, S.T.L., A kinetic study on anaerobic reduction of sulfate, Part II: Incorporation of temperature effects in the kinetic model, *Chemical Engineering Science*, 60, 3517-3524, **2005**
- [16] Sahinkaya, E., Özkaya, B., Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A., Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at low and high temperatures, *Biotechnology and Bioengineering*, 96, 1064–1072, **2007**
- [17] Vossoughi, M., Shaketi, M., Alemzadeh, I., Performance of anaerobic baffled reactor treating synthetic wastewater influenced by decreasing COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios, *Chemical Engineering Process*, 42, 811–816, **2003**

- [18] Bohmann, A., Pörtner, R., Märkl, H., Performance of a membrane-dialysis bioreactor with a radial-flow fixed bed for the cultivation of a hybridoma cell line, *Applied Microbiology and biotechnology*, 43, 5, 772-780, **1995**
- [19] Azapagic A., Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry, *Journal of Cleaner Production*, 12, 6, 639e62, **2004**
- [20] Vaughan, D.J, Craig, J.R., Mineral Chemistry of Metal Sulfides, *Cambridge University Press*, New York, 36, **1978**
- [21] Buckley, A.N., Woods, R., The surface oxidation of pyrite, *Applied Surface Science*, 27, 437, 1987
- [22] Vante, N. A, Tributsch, H., Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 17, 303, **1986**
- [23] Ahlberg, E.K., Forssberg, S.E., Wang, X., The surface oxidation of pyrite, *Journal of Applied Electrochemistry*, 20, 1033, **1990**
- [24] Bell, A., Phinney, K.D., Ferguson, K., Gosselin, A., Ingles, J., Scott, J.S., *Mine and mill wastewater treatment*, Report EPS 3/HA, Ottawa, Ontario, Canada, Mining, Mineral and Metallurgical Process Division, Environment Canada, 3, **1987**
- [25] Jensen, M.L., Bateman. A.M., *Economic Mineral Deposits*, John Wiley and Sons, New York, 41, 1979
- [26] Colmer, A.R., Temple, K.L., Hinkle, M.E., J. Bacteriol, The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium: thiobacillus ferrooxidans, 59, 317, **1950**
- [27] Banks, D., Younger, P.L., Amesen, R.T., Iversen, E.R., Banks, S.B., Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly, *Environmental Geology*, 32, 157–174, **1997**
- [28] Fillion, M.P., Sirois, L.L., Ferguson, K., *Acid mine drainage research in Canada*, CIM Bulletin, 83, 944, 33-40. **1990**
- [29] Koldas, S., *Notes of environmental inspections in South African Mines*, Department of Minerals and Energy of South Africa, 125, **2000**
- [30] Nosa, O.E., Ben, O., Acid rock drainage formation and treatment: a review, *Asia-pasific journal of chemical engineering*, 2, 47-62, **2007**
- [31] Johnson, D.B., Hallberg, K.B., Acid mine drainage remediation options: a review, *Science of the Total Environment*, 338, 3-14, **2005**
- [32] Coulton, R., Bullen, C., Hallet, C., The design and optimization of active mine water treatment plants, *Land Contamination and Reclamation*, 11, 273-9, **2003**
- [33] Aube, B.C., Payant, S., The Geco process: a new high density sludge treatment for acid mine drainage, *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*, May 30–June 6, Vancouver, Canada, 1, 165-80, **1997**
- [34] Kleinmann, R.L.P., Hedin, R.S., Nairn, R.W., Treatment of mine drainage by anoxic limestone drains and constructed wetlands, *Acidic Mining Lakes: Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*, (Eds: Geller, A., Klapper, H., Salomons, W.), Berlin, Springer, 303-19, **1998**
- [35] Evangelou, V.P., Pyrite chemistry: the key for abatement of acid mine drainage, *Acidic Mining Lakes: Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation* (Eds: Geller, A., Klapper, H., Salomons, W.), Berlin, Springer, 197- 222, **1998**
- [36] Tichý, R., Lens, P., Grotenhuis, J.T.C., Bos, P., Solid-state reduced sulfur compounds: Environmental aspects and bio-remediation, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28, 1-40, **1998**
- [37] Peters, R.W., Ku, Y., Bhattacharyya, D., Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metals from industrial wastewaters, in *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Symposium Series: Separation of Heavy Metals and Other Trace Contaminants* 243, (Eds: Peters, R.W., Kim, B.M.), 81, 165-203, **1985**

- [38] Veeken, A.H.M., Rulkens W.H., Innovative developments in the selective removal and reuse of heavy metals from wastewaters, *Water Science and Technology*, 47, 9-16, **2003**
- [39] Van Houten, R.T., Lettinga, G., Treatment of acid mine drainage with sulphate-reducing bacteria using synthesis gas as energy and carbon source, *Mededelingen Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen*, Gent University, Gent, Belgium, , 60 (4 b), 2693-2700, **1995**
- [40] Lanouette, K.H., Heavy metals removal, *Chemical Engineering*, 84, 73-80, **1977**
- [41] Mallick, N., Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N, P, and metal removal: A review, *BioMetals*, 15, 377-390, **2002**
- [42] Kalin, M., Cairns, J., McCready, R., Ecological engineering methods for acid mine drainage treatment of coal wastes, *Resource Conservation and Recycling*, 5, 265-275, **1991**
- [43] Johnson, D.B., Acidophilic microbial communities: candidates for bioremediation of acidic mine effluents, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 35, 41-58, **1995**
- [44] White, C., Sayer, J.A., Gadd, G.M., Microbial solubilization and immobilization of toxic metals: key biogeochemical processes for treatment of contamination, *FEMS Microbiology Reviews*, 20, 503-516, **1997**
- [45] Hulshoff Pol, L.W., Lens, P.N.L., Weijma, J., Stams, A.J.M., New developments in reactor and process technology for sulfate reduction, *Water Science and Technology*, 44, 67-76, **2001**
- [46] Lens, P., Vallero, M., Esposito, G., Zandvoort, M., Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1, 311-325, **2002**
- [47] Dries, J., De Smul, A., Goethals, L., Grootaerd, H., Verstraete, W., High rate biological treatment of sulfate-rich wastewater in an acetate-fed EGSB reactor, *Biodegradation*, 9, 103-111, **1998**
- [48] Widdel, F., Hansen, T.A., The dissimilatory sulfate- and sulfur- reducing bacteria, in *The Prokaryotes: A Handbook on the Biology of Bacteria. Ecophysiology, Isolation, Identification, Applications* (Eds: Balows, A., Trüper, H.G., Dworkin, M., Harder, W., Schleifer K.H.), 2nd edition, 1, Springer-Verlag, New York (USA), 584-624, **1992**
- [49] Tuttle, J.H., Dugan, P.R., Randles, C.I., Microbial sulfate reduction and its potential utility as an acid mine water pollution abatement procedure, *Applied Microbiology*, 17, 297-302, **1969**
- [50] Groudev, S., Kontopoulos, A., Spasova, I., Komnitsas, K., Angelov, A., Georgiev, P., *In situ treatment of groundwater at Burgas Copper Mines, Bulgaria, by enhancing microbial sulphate reduction, in Groundwater Quality: Remediation and Protection: Proc. of the GQ'98 Conference*, (Eds: M. Herbert, K. Kovar), Tübingen, Germany, September 21–25, IAHS Publication, No. 250, 249–255, **1998**
- [51] Waybrant, K.R., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage, *Environmental Science and Technology*, 32, 1972–1979, **1998**
- [52] Robb, G.A., Robinson, J.D.F., Acid drainage from mines, *Geography Journal*, 161, 47–54, **1995**
- [53] Richardson, J.P., Nicklow, J.W., In situ permeable reactive barriers for groundwater contamination, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 11, 241–268, **2002**
- [54] Vestola, E., *Treatment of acid mine drainage by sulphate reducing bacteria* (in Finnish), Master's Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, Helsinki University of Technology, Finland, 120, **2004**
- [55] Gazea, B., Adam, K., Kontopoulos, A., A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage, *Minerals Engineering*, 9, 23–42, **1996**

- [56] Huntsman, B.E., Solch, J.G., Porter, M.D., Utilization of Sphagnum species dominated bog for coal acid mine drainage abatement, *in Abstracts of the 91st Annual Meetings of Geologic Society of America*, Toronto, Ontario, Canada, , 322, **1978**
- [57] Wieder, R.K., Lang, G.E., Modification of acid mine drainage in a freshwater wetland, *in Proc. of the Symposium on Wetlands of the Unglaciaded Appalachian Region*, (Ed: B. R. McDonald), West Virginia University, Morgantown, W.Va, May 26–28, 45–53, **1982**
- [58] Eger, P., Wetland treatment for trace metal removal from mine drainage: The importance of aerobic and anaerobic processes, *Water Science and Technology*, 29, 249–256, **1994**
- [59] Evangelou, V.P.B., Zhang, Y.L., A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25, 141–199, **1995**
- [60] Johnson, D.B., Hallberg, K.B., Pitfalls of passive mine water treatment, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1, 335–343, **2000**
- [61] Hulshoff Pol, L.W., Lens, PNL., Weijma, J., Stams, A.J.M., New developments in reactor and process technology for sulfate reduction, *Water Science and Technology*., 44, 67–76, **2001**
- [62] Speece, R.E., Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment, *Environmental Science and Technology*., 17, 416A–427A, **1983**
- [63] Watson, J.H.P., Ellwood, D.C., Duggleby, C.J., A chemostat with magnetic feedback for the growth of sulphate reducing bacteria and its application to the removal and recovery of heavy metals from solution, *Minerals Engineering*, 9, 973–983, **1996**
- [64] Bahaj, A.S., James, P.A.B., Moeschler, F.D., Wastewater treatment by biomagnetic separation: a comparison of iron oxide and iron sulphide biomass recovery, *Water Science and Technology*., 38, 311–317, **1998**
- [65] Marea, J.P., Strydom, W.F., Biological sulphate removal in an upflow packed bed reactor, *Water Research*, 19, 1101–1106, **1985**
- [66] Elliott, P., Ragusa, S., Catcheside, D., Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage, *Water Research*, 32, 3724–3730, **1998**
- [67] Drury, W.J., Treatment of acid mine drainage with anaerobic solid-substrate reactors, *Water Environment Research*, 71, 1244–1250, **1999**
- [68] Somlev, V., Tishkov, S., Application of fluidized carrier to bacterial sulphate-reduction in industrial wastewaters purification, *Biotechnology Techniques* , 6, 91–96, **1992**
- [69] Van Houten, R.T., Hulshoff Pol, L.W., Lettinga, G., Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source, *Biotechnology and Bioengineering*, 44, 586–594, 1994
- [70] Steed, V.S., Suidan, M.T., Gupta, M., Miyahara, T., Acheson, C.M., Sayles, G.D., Development of a sulfate-reducing biological process to remove heavy metals from acid mine drainage, *Water Environment Research*, 72, 530–535, **2000**
- [71] Barber, W.P., Stuckey, D.C., Effect of sulfate reduction on chemical oxygen demand removal in an anaerobic baffled reactor, *Water Environment Research*, 72, 593–601, **2000**
- [72] Sahinkaya E., Altun, M., Bektas, S., Komnitsas, K., Bioreduction of Cr(VI) from acidic wastewaters in a sulfidogenic ABR, *Minerals Engineering*, 32, 38-44, **2012**
- [73] Mack, C., Burgess, J.E., Duncan, J.R., Membrane bioreactors for metal recovery from wastewater: A review, *Water SA*, 30, 521–532, 2004
- [74] Wielinga, B., Mizuba, M.M., Hansel, C.M., Fendorf, S., Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reducing bacteria, *Environmental Science and Technology*, 35, 522-27, **2001**

- [75] 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, *Environmental Science and Technology*, 45, 2278-2285, **2011**
- [76] Chang, I.S., Kim, B., Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition, *Chemosphere*, 218-226, **2007**
- [77] Negre, P., Chromatex: A collective project on substitution of chrome VI. In *Joint workshop on clean production Technologies*, (Eds: Adjemian A., Dutrizac, J., Negre, P., Yurramendi, L.), Madrid, Spain, 311-327, **2004**
- [78] Covington, A.D., Chromium in the leather industry, *Chrome Review*, 5, 2-9, **1985**
- [79] Alowitz, M.J., Scherer, M.M., Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal, *Environmental Science and Technology*, 36, 299-306, **2002**
- [80] Melitas, N., Chuffe-Moscoso, O., Farrell, J., Kinetics of chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects, *Environmental Science and Technology*, 35, 3948-3953, **2001**
- [81] Buerge, I.J., Hug, S.J., Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron(II), *Environmental Science and Technology*, 31, 1426-1432, **1997**
- [82] 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. *Environmental Science and Technology*, 39, 6321-632, **2005**
- [83] 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, *Environmental Geochemistry and Health*, 30, 141-145, **2008**
- [84] Visser, A., The anaerobic treatment of sulfate containing wastewater, Ph.D. thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, Netherlands, **1995**
- [85] Kim, C., Zhou, Q., Deng, B., Thornton, E.C., Xu, H., Chromium(VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometric and kinetics. *Environmental Science and Technology*, 35, 2219-2225, **2001**
- [86] Fude, L., Harris, B., Urrutia, M.M., Beveridge, T.J., Reduction of Cr(VI) by a consortium of sulfate-reducing bacteria (SRB III), *Applied and Environmental Microbiology*, 60, 1525-1531, **1994**
- [87] Chung, J., Rittmann, B.E., Her, N., Lee, S.H., Yoon, Y., Integration of H<sub>2</sub>-based membrane biofilm reactor with RO and NF membranes for removal of chromate and selenate, *Water Air Soil Pollution*, 207, 29-37, **2010**
- [88] Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussi re, B., Passive treatment of AMD in bioreactors using SRB, *Journal of Environmental Quality*, 36, 1-16, **2007**
- [89] Lens, P.N.L., Visser, A., Janssen, A.J.H., Hulshoff Pol, L.W., Lettinga, G., Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters, *Crit. Rev. Environmental Science and Technology*, 28, 41-88, **1998**
- [90] 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*, 14, 207-217, **2003**
- [91] Pagnanelli, F., Cruz Viggi, C., Mainelli, S., Toro, L., Assessment of solid reactive mixtures for the development of biological permeable reactive barriers, *Journal of Hazardous Material*, 170, 998-1005, **2009**
- [92] Cruz Viggi, C., Pagnanelli, F., Cibati, A., Uccelletti, D., Palleschi, C., Toro, L., Biotreatment and bioassessment of heavy metal removal by sulphate reducing bacteria in fixed bed reactors, *Water Research*, 44, 2010, 151-158, **2010**

- [93] Kalyuzhnyi, S.V., de Leon Fragoso, C., Rodriguez Martines, J., Biological sulfate reduction in a UASB reactor fed with ethanol as the electron donor, *Microbiology*, 66, 562–567, **1997**
- [94] Remoundaki, E., Hatzikioseyan, A., Tsezos, M., A systematic study of chromium solubility in the presence of organic matter: consequences for the treatment of chromium-containing wastewater, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 802-808, **2007**
- [95] Reis, M.A.M., Lemos, P.C., Almeida, J.S., Carrondo, M.J.T., Influence of produced acetic acid on growth of sulfate reducing bacteria, *Biotechnology Letters*, 12, 145-148, **1990**
- [96] Lovley, D.R., Dissimilatory metal reduction, *Annual Reviews in Microbiology*, 60, 726-728, **1994**
- [97] Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., Reduction of chromate by *Desulfovibrio vulgaris* and its c3 cytochrome, *Applied and Environmental Microbiology*, 60, 726-728, **1994**
- [98] Lojou, E., Bianco, P. and Bruschi, M., Kinetic studies on the electron transfer between bacterial c-type cytochromes and metal oxides, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 452, 167-177, **1998**
- [99] Lee, K.C., Rittmann, B.E., A novel hollow-fiber membrane biofilm reactor for autohydrogenotrophic denitrification of drinking water. *Water Science and Technology*, 41, 4–5, 219–226, **2000**
- [100] Lee, K.C., Rittmann, B.E., Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water, *Water Research*, 36, 8, 2040–2052, **2002**
- [101] Lee, K.C., Rittmann, B.E., Effects of pH and precipitation on autohydrogenotrophic denitrification using the hollow-fiber membrane-biofilm reactor, *Water Research*, 37, 7, 1551–1556, **2003**
- [102] Cheung, K.H., Ji-Dong Gu, Reduction of chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) by an enrichment consortium and an isolate of marine sulfate-reducing bacteria, *Chemosphere*, 52, 1523-1529, **2003**
- [103] Baldrian, P., Interactions of heavy metals with white-rot fungi, *Enzyme Microbiology Technology*, 32, 78–91, **2003**
- [104] Donmez, G., Aksu, Z., Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species, *Process Biochemistry*, 38, 751–762, 2002
- [105] Suzuki, T., Miyata, N., Horitsu, H., Kawai, K., Takamizawa, K., Tai, Y., Okazaki, M., NAD(P)H-dependent chromium(VI) reductase of *Pseudomonas ambigua* G-1: a Cr(V) intermediate is formed during the reduction of Cr(VI) to Cr(III), *Journal of Bacteriology*, 174, 5340–5345, **1992**
- [106] Chen, Y., Gu, G., Preliminary studies on continuous Cr(VI) biological removal from wastewater by anaerobic–aerobic activated sludge process. *Bioresource Technology*, 96, 1713–1721, **2005**
- [107] Rai, D., Sass, B.M., Moore, D.A., Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide, *Inorganic Chemistry*, 26, 3, 345–349, **1987**
- [108] Armienta, M.A., Quere, A., Hydrogeochemical behavior of chromium in the unsaturated zone in the aquifer of Leon Valley, Mexico, *Water Air Soil Pollution*, 84, 1–2, 11–29, **1995**
- [109] Lee, Y., Um, I., Yoon, J., Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation, *Environmental Science and Technology*, 37, 5750–5756, **2003**
- [110] Gemici, Ü., Tarcan, G., Helvacı, C., Somay, A.M., High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadiç borate deposits (Western Turkey), *Applied Geochemistry*, 23, 2462–2476, **2008**
- [111] Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B., Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 464–479, **2006**

- [112] EPA, Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water, EPA 815-R-00-028, p 284, **2000**
- [113] Williams M., Arsenic in mine waters: an international study, *Environmental Geology*, 40, 267-278, **2001**
- [114] Gault A.G., Cooke D.R., Townsend A.T., Charnock J.M., Polya D.A., Mechanisms of arsenic attenuation in acid mine drainage from Mount Bischoff, western Tasmania. *Science of the Total Environment*, 345, 219-228, **2005**
- [115] Herrera P., Uchiyama H., Igarashi T., Asakura K., Ochi Y., Ishizuka F., Kawada S., 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, 1309-1314, **2007**
- [116] Recio-Vazquez L., Garcia-Guinea J., Carral P., Alvarez A.M., Garrido F., Arsenic mining waste in the catchment area of the Madrid detrital aquifer (Spain). *Water Air Pollution*, 214, 307-320, **2011**
- [117] Casiot C., Morin G., Juillot F., Bruneel O., Personne J.C., Leblanc M., Duquesne K., Bonnefoy V., Elbaz-Poulichet F., Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage (Carnoules creek, France), *Water Research*, 37, 2929-2936, **2003**
- [118] Newman, D.K., Beveridge, T.J., Morel, F.M., Precipitation of arsenic trisulfide by *Desulfotomaculum auripigmentum*, *Applied and Environmental Microbiology*, 63, s.2022–2028, **1997**
- [119] Teclu D., Tivchev G., Laing M., Wallis M., Bioremoval of arsenic species from contaminated waters by sulphate-reducing bacteria, *Water Research*, 42, s. 4885-4893, **2008**
- [120] Battaglia-Brunet F., Crouzet C., Burnol A., Coulon S., Morin S., Joulain C., Precipitation of arsenic sulphide from acidic water in a fixed-film bioreactor, *Water Research*, 46, 3923-3933, **2012**
- [121] Sahinkaya, E., Yucesoy, Z., Biotreatment of acidic zinc- and copper-containing wastewater using ethanol-fed sulfidogenic anaerobic baffled reactor, *Bioprocess and Biosystem Engineering*, 33, 989-997, **2010**
- [122] Gallegos-Garcia, M., Celis, L.B., Rangel-Mendez, R., Razo-Flores, E., Precipitation and recovery of metal sulfides from metal containing acidic wastewater in a sulfidogenic down-flow fluidized bed reactor, *Biotechnology Bioengineering*, 102:91–99, **2009**
- [123] Postgate, J., *The Sulphate-Reducing Bacteria*, 56±100, Cambridge: Cambridge University Press, **1984**
- [124] O'Flaherty, V., Lens, P., Leahy, B., Collieran, E., Long-term competition between sulphate-reducing and methane-producing bacteria during full-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater, *Water Research*, 32, 815–825, **1997**
- [125] Tebo, B.M., Obratsova, A.Y., Sulfate-reducing bacterium grows with Cr (VI), U (VI), Mn (IV) and Fe (III) as electron acceptors, *FEMS Microbiology Letters*, 162, 193±198, **1998**
- [126] Sahinkaya, E., Gunes, F.M., Ucar, D., Kaksonen, A.H., Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water, *Bioresource Technology*, 102, 683-689, **2011**
- [127] Visser, A., Nozhevnikova, A.N., Lettinga, G., Sulphide inhibition of methanogenic activity at various pH levels at 55 oC, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 57, 9-14, **1993**
- [128] 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 Technology*, 86, 332-343, **2004**
- [129] 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. *Biotechnology Bioengineering*, 90, 589-596, **2005**



- [130] Chung, J., Nerenberg, R., Rittmann, B.E., Bio-reduction of soluble chromate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor, *Water Research*, 40, 1634-42, 2006
- [131] Chirwa, E.M.N., Wang, Y.T., Hexavalent Chromium reduction by *Bacillus* sp. in a packed-bed bioreactor, *Environmental Science Technology*, 31, 1446-51, **1997**
- [132] Zakaria, Z.A., Zakaria, Z., Surif, S., Ahmad, W.A., Biological detoxification of Cr(VI) using wood-husk immobilized *Acinetobacter haemolyticus*, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 164-71, **2007**
- [133] Guillen-Jimenez, F.M., Netzahuatl-Munoz, A.R., Morales-Barrera, L., Cristiana-Urbina, E., Hexavalent Chromium Removal by *Candida* sp. in a concentric Draft-Tube Airlift Bioreactor, *Water Air Soil Pollution*, 204:43-51, **2009**
- [134] Pazos, M., Branco, M., Neves, I.C., Sanroman, M.A., 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, *Chemical Engineering Technology*, 33, 14, **2008**
- [135] Elengovan, R., Philip, L., Performance evaluation of various bioreactors for the removal of Cr(VI) and organic matter from industrial effluent, *Biochemical Engineering Journal*, 44, 174-86, **2009**
- [136] Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Mamais, D., Lekkas, T.D., Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems, *Chemosphere*, 57, 1069-77, **2004**
- [137] Smith, W.L., Gadd, G.M., Reduction and precipitation of chromate by mixed culture sulfate-reducing bacterial biofilms, *Journal of Applied Microbiology*, 88, 983-91, **2000**
- [138] Puls, R.W., Paul, C.J., Powell, R.M., The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test, *Applied Geochemistry*, 14, 989-1000, **1999**
- [139] O'Reilly, J.W., Dicoski, G.W., Shaw, M.J., Haddad, P.R., Separation of thiosulfate and the polythionates in gold thiosulfate leach solutions by capillary electrophoresis *Analytica Chimica Acta*, 432, 165, **2001**
- [140] Ziemniak, S.E., Jones, M.E., Combs, K.E.S., Solubility and phase behavior of Cr(III) oxides in alkaline media at elevated temperatures, *Journal of Solution Chemistry*, 27, 1, 33-66, **1998**
- [141] Lu, A., Zhong, S., Chen, J., Shi, J., Tang, J., Lu, X., Removal of Cr(VI) and Cr(III) from aqueous solutions and industrial wastewaters by natural clino-pyrrhotite, *Environmental Science and Technology*, 40, 3064-3069, **2006**
- [142] Patterson, R.R., Scott F., Reduction of Hexavalent Chromium by Amorphous Iron Sulfide, *Environmental Science Technology*, 31, 2039-2044, **1997**
- [143] Zouboulis, A.I., Kydros, K.A., Matis, K.A., Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines, *Water Research*, 29, 1755-1760, **1995**
- [144] Benjamin, C.B., Scott, F., Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS<sub>2</sub>), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 5, 909-921, **2003**
- [145] Watson, J.H.P., Elwood, D.C., Deng, Q., Mikhalovsky, Hayter, C.E., Evans, J., Heavy metal adsorption on bacterially produced FeS, *Minerals Engineering*, 8, 10, 1097-1108, **1995**
- [146] Zhang, G., Qu, J., Liu, H., Liu, R. and Wu, R., Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal, *Water Research*, 41, 1921-1928, **2007**
- [147] Winker, S., Woese, C.R.A., Definition of the domains Archaea, Bacteria and Eucarya in terms of small subunit ribosomal RNA characteristics, *Systematic and Applied Microbiology*, 13, 161-165, **1991**
- [148] Muyzer, G., DGGE/TGGE A method for identifying genes from natural ecosystems, *Cur. Opin. Microbiology*, 2, 317-322, **1999**

- [149] Sakaguchi T., Arakaki A., Matsunaga T., *Desulfovibrio magneticus* sp. nov., a novel sulfate-reducing bacterium that produces intracellular single-domain-sized magnetite particles, *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 52, 215-221, **2002**

# ÖZGEÇMİŞ

## Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Müslüm ALTUN

Doğum Yeri : Gölbaşı

Doğum Yılı : 1980

Medeni Hali : Evli

## Eğitim

Lise : Davut Zeki Akpınar Süper Lisesi (1994-1998)

Lisans : Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Yıldız Teknik Üniversitesi (1999-2006)

Yüksek Lisans :Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi (2007-2009)

Doktora : Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi (2009-)

## Yabancı Dil ve Düzeyi

Yabancı Dil Sınavı (YDS) ilkbahar dönemi: 81,125

## İş Deneyimi

(17.09.2010- ) Uzman, Ekonomik Kalkınma ve Girişimcilik Genel Koordinatörlüğü, Kalkınma Bakanlığı GAP Bölge Kalkınma İdaresi Başkanlığı

(2007-2009) Tam zamanlı burslu yüksek lisans öğrencisi, TÜBİTAK Projesi (106T614); Katekolaminlerin Tayini İçin Mikro Toplam Analiz Sistemlerinin Geliştirilmesi

## Tezden Üretilmiş yayınlar

- [1] Sahinkaya E., Altun, M., Bektas, S., Komnitsas, K., Bioreduction of Cr(VI) from acidic wastewaters in a sulfidogenic ABR, *Minerals Engineering*, 32, 38-44, **2012**
- [2] Sahinkaya E., Kilic, A., Altun, M., Komnitsas, K., Lens, P.N.L., Hexavalent Chromium Reduction in a Sulfur Reducing Packed-Bed Bioreactor, *Journal of Hazardous Materials*, 219-220, 253-259, **2012**
- [3] Altun, M., Sahinkaya, E., Durukan, I., Bektas, S., Komnitsas, K., Arsenic Removal in a Sulfidogenic Fixed-Bed Column Bioreactor, *Journal of Hazardous Materials*, (Sunuldu)