

AMD OLUŞUMU MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Dokuz Eylül Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı

109593

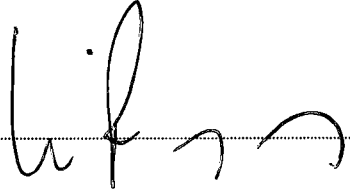
Erkan GÜLER

Temmuz, 2001

İZMİR

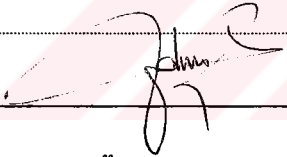
Yüksek Lisans Tezi Sınav Sonuç Formu

Erkan GÜLER, tarafından **Prof. Dr. Üner İPEKOĞLU** yönetiminde hazırlanan **“AMD OLUŞUMU MEKANİZMASININ İNCELENMESİ”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.




Yönetici

Prof. Dr. Üner İpekoğlu



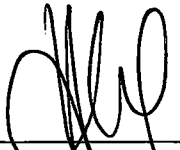
Jüri Üyesi

Prof. Dr. Hasan Mordogan



Jüri Üyesi

Prof. Dr. H. Polat



Prof. Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında her zaman destek olan danışmanım Sayın Prof. Dr. Üner İPEKOĞLU'na teşekkür ederim. Konu ile ilgili bilgilerini benimle paylaşan ve tüm çalışmam boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hasan MORDOĞAN ve Sayın Doç. Dr. Mehmet POLAT'a sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Analizlerim sırasında her türlü yardım ve kolaylığı sağlayan Sayın Prof. Dr. Uğur KÖKTÜRK, Sayın Uzm. Hatice YILMAZ, Sayın Kimyager M. Emin SOLAK, Sayın Kimyager Necmettin AYÇELİK ve Sayın Kim. Tek. Fatih TURAN'a teşekkür ederim.

Deneylerin yapılması sırasında her zaman yanımda olan ve çalışmalar süresince maddi ve manevi destek sağlayan başta Sayın Araş. Gör. Gül AKAR olmak üzere, Uzm. Dr. Abdullah SEYRANKAYA, Araş. Gör. Doğan KARAKUŞ, Araş. Gör. Dr. A. Hamdi DELİORMANLI, Araş. Gör. Dr. Serkan SAYDAM, Araş. Gör. Sezai ŞEN ve Araş. Gör. Çağatay PAMUKÇU'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımız süresince İsrail Ben-Gurion Üniversitesi ile yapmış olduğumuz ortak proje kapsamında İsrail'e gitmemizde büyük yardımları olan Sayın Prof. Dr. Halil KÖSE'ye, bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Mevlüt KEMAL'e ve Sayın Doç. Dr. Turgay ONARGAN'a teşekkürlerimi sunarım.

İsrail'de olduğumuz sürece çalışmalarımızı sürdürürken yardımcı olan Sayın Yard. Doç. Dr. Hürriyet POLAT'a ve ayrıca tüm çalışmalarım boyunca bana sabır gösteren aileme teşekkür ederim.

31.07.2001

Erkan GÜLER

ÖZET

Piritik cevher, yan kayaç ve atıkların hava ve su ile teması ile oksitlenmesi sonucu oluşan Asidik Maden Drenajı (AMD), sahip olduğu yüksek asidite ($\text{pH} \approx 2.0$) ve içerdiği çözülmüş toksik metal iyonları nedeniyle ciddi bir çevre problemi oluşturmaktadır.

Bu çalışmada Küre-Aşıköy piritli bakır cevheri yan kayaçlarından alınmış, masif, yüksek piritli numunelerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik incelemeleri yapılmış, uygulanan standart statik testler ile malzemenin asit üretim potansiyelleri belirlenmiştir. Aynı malzemeler kinetik kolon testleri uygulanarak, doğal şartlarda malzemenin asit üretimine tane boyutu, su debisi, hava debisi, çözülmüş O_2 derişimi ve malzeme kalınlığı gibi değişkenlerin etkileri araştırılmış ve sonuçları irdelenmiştir.

Sonuç olarak, malzemenin tükettiğinden yaklaşık 315 kat daha fazla asit ürettiği, tane boyutu, su debisi ve malzeme kalınlığı AMD oluşumuna direkt etki ederken, hava debisinin ve su içinde çözülmüş oksijenin tepkimelere etkisinin önemsiz olduğu belirlenmiştir.

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) originates from the oxidation of pyritic ores and waste rocks by the reaction of air and water. Due to its low acidity ($\text{pH} \approx 2.0$) and the dissolved toxic metal ions of the AMD solution, it is a potential environment pollutant.

In this study, the massive ore samples taken from Küre-Aşıköy waste rock containing high amount of pyrite were subjected to physical, chemical and mineralogical studies. Static tests were performed to determine the acid generation potential of these samples. Kinetic column tests were also carried out at natural test conditions to find out the effects of the different parameters such as particle size, thickness of the bed material, amount of water used and dissolved O_2 concentration on acid generation potential of the same samples.

It was determined that samples' acid producing potentials are 315 times more than their acid consumptions. While the particle size, water flow rate and thickness of the bed material directly affect AMD generation, air flow rate and the oxygen dissolved in water have insignificant influence on the reactions.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii

Bölüm Bir GİRİŞ VE AMAÇ

Bölüm İki ASİDİK MADEN DRENAJİ

2.1. Asidik Maden Drenajı Oluşum Mekanizması.....	3
2.1.1. Temel AMD Kinetiği.....	5
2.1.2. AMD Nötralizasyonu.....	6
2.1.3. AMD Belirlenmesinde Mineraloji ve Petrografi	7
2.2. Asidik Maden Drenajında Mikro-organizmaların Rolü.....	9
2.2.1. Kükürt Sirkülasyonunda Mikro-organizmaların Rolü.....	10
2.2.2. Kükürt Sirkülasyonunda Doğal Oksitlenme	11
2.2.3. Kükürt Sirkülasyonunda Doğal İndirgeme	12
2.2.4. Kükürt Sirkülasyonunda Diğer Mikro-organizma Tepkimeleri	13
2.3. Asidik Maden Drenajı Belirlenmesinde Kullanılan Test Yöntemleri.....	14
2.3.1. Statik Testler (Asidik Maden Drenajında Asit-Baz Hesabı).....	14

2.3.1.1. BC Research Inc. Başlangıç Testi (BCRI).....	14
2.3.1.2. BC Research Inc. Doğrulama Testi	15
2.3.1.3. Coastech Değiştirilmiş Biyolojik Oksidasyon Testi	16
2.3.1.4. Lapakko Nötralizasyon Potansiyeli Yöntemi (LNP)	17
2.3.1.5. Nötralizasyon Potansiyeli – EPA (Sobek) Yöntemi	17
2.3.1.6. Statik Net Asit Üretim (NAG) Yöntemi	17
2.3.1.7. Nötralizasyon Potansiyeli için Değiştirilmiş Asit Baz Hesaplaması Yöntemi (LAWRANCE)	17
2.3.1.8. Değerlendirme Kriterleri.....	18
2.3.2. Kinetik Test Yöntemleri	20
2.3.2.1. Nem Hücresi Yöntemi	21
2.3.2.2. Kolon Testleri	24
2.3.2.3. Minewall Liç Yöntemi.....	26
2.3.2.4. Diğer Yöntemler	26
2.4. Zararlı AMD Etkilerinin Giderilmesi	26

Bölüm Üç

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Materyal	28
3.1.1. Kimyasal Bileşim.....	28
3.1.2. Tane Boyutu.....	29
3.1.3. Mineralojik Yapı.....	29
3.2. Yöntem.....	31
3.2.1. Numune Hazırlama ve Saklama.....	31
3.2.2. Analiz Yöntemleri.....	32
3.2.2.1. Kimyasal Analiz Yöntemleri	33
3.2.2.2. Mineralojik Analiz Yöntemleri.....	33
3.2.3. Statik AMD Test Yöntemleri.....	34
3.2.3.1. BC Research Inc. Başlangıç Testi.....	34
3.2.3.2. Nötralizasyon Potansiyeli – EPA (Sobek) Yöntemi	34

3.2.3.3. Statik Net Asit Üretim (NAG) Yöntemi	36
3.2.4. Kinetik AMD Testleri	37

Bölüm Dört

BULGULAR VE İRDELEME

4.1. Kimyasal Analiz.....	40
4.2. Statik Testler	43
4.2.1. BC Research Inc. Başlangıç Testi.....	43
4.2.2. Nötralizasyon Potansiyeli – EPA (Sobek) Yöntemi	44
4.2.3. Statik Net Asit Üretim (NAG) Yöntemi	48
4.3. Kinetik Testler	49
4.3.1. Tane Boyutunun Etkisi	49
4.3.2. Su Debisinin Etkisi	52
4.3.3. Hava Debisinin Etkisi	55
4.3.4. Suda Çözünmüş O ₂ Derişiminin Etkisi.....	58
4.3.5. Malzeme Derinliğinin Etkisi.....	61
4.4. Bulguların değerlendirilmesi	65

Bölüm Beş

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

KAYNAKLAR

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Mineral Yataklarının Basitleştirilmiş Kükürt Sirkülasyonu	10
Şekil 2.2. Kalkopiritteki Bakırın Çözülmesi Üzerindeki Bakteri Etkileri	12
Şekil 2.3 NPR'ye Karşı Sülfür Grafiği Üzerinde Örneğin Asit Üretim Potansiyelinin Gösterilmesi	20
Şekil 3.1 İri, Orta ve İnce Boyuttaki Malzemelerin Boyut Analiz Sonuçları	29
Şekil 3.2 Orijinal Malzemenin X-Ray Difraksiyon Grafiği.....	30
Şekil 3.3 Numune Hazırlama Akım Şeması	32
Şekil 3.4 Kinetik Test Düzenineğin Görünüşü	38
Şekil 3.5 Kolon Doldurma Planının Şematik Görünümü	39
Şekil 4.1 İnce, Orta ve İri Boyutlu Malzemelerin Fraksiyonlarına göre Toplam Fe Tenör ve Dağılım Grafikleri	41
Şekil 4.2 İnce, Orta ve İri Boyutlu Malzemelerin Fraksiyonlarına göre Sülfür Tenör ve Dağılım Grafikleri	42
Şekil 4.3 İnce, Orta ve İri Boyutlu Malzemelerin Fraksiyonlarına göre Doğal pH, Asit Üretim ve Tüketim Grafikleri.....	43
Şekil 4.4 İnce Boyutlu Malzeme için NPR – %S Karşılaştırması	45
Şekil 4.5 Orta Boyutlu Malzeme için NPR – %S Karşılaştırması.....	46
Şekil 4.6 İri Boyutlu Malzeme için NPR – %S Karşılaştırması	47
Şekil 4.7 İnce, Orta ve İri Boyutlu Malzemelerin Fraksiyonlarına göre Statik Net Asit Üretim (NAG) ve Dağılım Grafikleri	49
Şekil 4.8 Tane Boyutunun Zamana göre pH, Çözünmüş ΣSO_4 ve ΣFe Derişimine Etkisi	50
Şekil 4.9 Tane Boyutunun Zamana göre Çözünmüş ΣPb Derişimine Etkisi.....	51
Şekil 4.10 Tane Boyutunun Zamana göre Çözünmüş ΣCd Derişimine Etkisi	51

Şekil 4.11 Su Devisinin Zamana göre pH, Çözünmüş ΣSO_4 ve ΣFe Derişimine Etkisi	53
Şekil 4.12 Su Devisinin Zamana göre Çözünmüş ΣPb Derişimine Etkisi.....	54
Şekil 4.13 Su Devisinin Zamana göre Çözünmüş ΣCd Derişimine Etkisi	54
Şekil 4.14 Hava Devisinin Zamana göre pH, Çözünmüş ΣSO_4 ve ΣFe Derişimine Etkisi	56
Şekil 4.15 Hava Devisinin Zamana göre Çözünmüş ΣPb Derişimine Etkisi.....	57
Şekil 4.16 Hava Devisinin Zamana göre Çözünmüş ΣCd Derişimine Etkisi	57
Şekil 4.17 Çözünmüş O_2 Derişiminin Zamana göre pH, Çözünmüş ΣSO_4 ve ΣFe Derişimine Etkisi	59
Şekil 4.18 Çözünmüş O_2 Derişiminin Zamana göre Çözünmüş ΣPb Derişimine Etkisi	60
Şekil 4.19 Çözünmüş O_2 Derişiminin Zamana göre Çözünmüş ΣCd Derişimine Etkisi	60
Şekil 4.20 Malzeme Derinliğinin Zamana göre pH, Çözünmüş ΣSO_4 ve ΣFe Derişimine Etkisi	62
Şekil 4.21 Malzeme Derinliğinin Zamana göre Çözünmüş ΣPb Derişimine Etkisi	63
Şekil 4.22 Malzeme Derinliğinin Zamana göre Çözünmüş ΣCd Derişimine Etkisi	63

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Bazı Minerallerin Maksimum Nötralizasyon Potansiyelleri	9
Çizelge 2.2 Değişik Kükürt İçeriklerine Bağlı Olarak Alınan Örnek Ağırlığı	16
Çizelge 2.3 Nötralizasyon Potansiyel Oranı (NPR) Değerlendirme Kriterleri	19
Çizelge 3.1 Ana Malzemenin Kimyasal Bileşimi	28
Çizelge 3.2 Her Bir Köpürme Oranı için Kullanılan HCl Hacmi ve Normalitesi	35
Çizelge 3.3 Sobek NP Yöntemini Kullanarak Elde Edilen Değişik Köpürme Oranı Değerlendirmeleri için pH Nihai Noktaları	35
Çizelge 3.4 Titrasyon için Gerekli NaOH Derişimi	37
Çizelge 3.5 Kinetik Test Kolonlarının Çalışma Koşulları	38

BÖLÜM BİR

GİRİŞ VE AMAÇ

Sülfürlü cevherler, kıymetli metal, uranyum ve kömür gibi madenlerin çıkarılması ve zenginleştirilmesi sırasında, özellikle pirit, pirotit ve markasit gibi metal sülfürleri içeren çok büyük miktarlarda artıklar ve yan kayaçlar oluşur. Bu sülfürler hava, su ve bakterilerin buldukları ortamda oksitlenerek asit üretirler. Sülfürlerin çözünmüş ferrik iyonları tarafından ikincil çözünmeye uğratılması ile çözeltinin asitliği daha çok artmaktadır. Bu durumda hem Pb, Zn, Hg, Cd, As ve Sb gibi toksik elementler, hem de bazı durumlarda U ve Th gibi radio nükleidler çözünmektedir. Bu işlemler sonucunda Asidik Maden Drenajı (AMD) oluşmaktadır (Paktunc, 1998).

Potansiyel AMD kaynakları, kömür veya cevher stok sahaları, yeraltı maden işletmeleri, açık maden işletmeleri, kömür ve metal madeni atık sahaları, yığın liçi yapılan alanlar vb.dir. AMD, yaygın su, hava ve toprak kirlenmesine neden olabilmekte ve çevreyi tehlikeli bir şekilde tehdit etmektedir. Daha da önemlisi AMD, yüzlerce yıl devam edebilen bir tehlikedir (Jiang vd., 2000).

AMD oluşumu, pahalı temizleme teknikleri gerektiren yüzey ve yeraltı sularının kirlenmesi ile sonuçlanabilir. Bu durumda kimyasal ve mineralojik karakterizasyon ve jeokimyasal modelleme yardımıyla, asit üretim potansiyelinin doğru bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir (White ve Jeffers 1994).

Günümüzde AMD oluşumunu önlemek ya da halihazırda oluşmuş AMD'nin zararlı etkilerini ortadan kaldırmak için, asit üreten atık ile nötralize edici kayacı karıştırma, asit üreten atık üzerine baz ilavesi, asit üreten atıkları kaplama ve üzerini

örtme, asit üretimini hızlandıran bakteri etkilerini ortadan kaldırma, aktif, pasif ya da biyolojik arıtma gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Durkin & Herrmann, 1994).

Bu çalışmada Küre-Aşıköy piritli bakır cevher yatağı yan kayaçlarından alınan piritik cevher örnekleri üzerinde mineralojik ve kimyasal analizleri takiben asit üretim ve tüketim potansiyelini belirlemek için standart statik testler ve tane boyutu, su debisi, hava debisi, çözülmüş oksijen derişimi ve malzeme kalınlığı gibi değişkenlerin AMD oluşumuna etkilerini araştırmak üzere kinetik testler uygulanmıştır. AMD'nin saptanmasının madencilik sektörü bakımından önemi ve çevresel açıdan yaratacağı olumsuzluklar irdelenmiştir.



BÖLÜM İKİ

ASİDİK MADEN DRENAJI

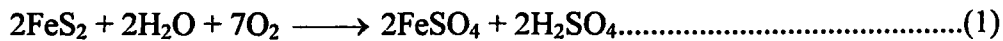
Yeryüzünde akan dereler, nehirler, göller ve yeraltı suları çok çeşitli kimyasal bileşikler içerebilirler. Bu kimyasal bileşikler, doğal etkilerden, insan etkilerinden ya da bu iki etkinin bileşiminden kaynaklanırlar. Suyun kimyasal yapısının değişimine etki eden doğal olayların bir kısmı şunlardır:

- ↳ Volkanik patlamalar
- ↳ Hidrotermal aktiviteler (görünür sıcak su kaynakları)
- ↳ Kireçtaşı mağaraları, sarkıt ve dikit oluşumu
- ↳ Çözünebilen minerallerden oluşan tuzlu su kaynakları (örneğin, tuz gölleri)
- ↳ *Asidik Maden Drenajı üretimi*

2.1. Asidik Maden Drenajı Oluşum Mekanizması

Piritli malzeme hava ve su ile temas ettiğinde, oksidasyona ve hidrolize maruz kalır. Malzeme atmosfer içinde ise tepkimeler için gerekli oksijen havadan, su altında ise su içinde çözülmüş olan oksijenden karşılanır. Su içindeki çözülmüş oksijen, atmosfer altındaki malzemenin maruz kaldığı tepkimelerin ilerlemesine de katkıda bulunur.

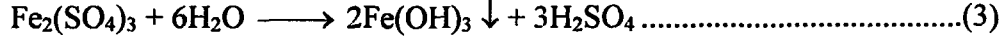
Asidik maden drenajının oluşumunu pirit için aşağıdaki tepkimelerle açıklamak mümkündür. Oluşan H₂SO₄, silikatlarla tepkimeye girerek K, Na, Ca, Al ve Si iyonlarını mobil hale getirir.



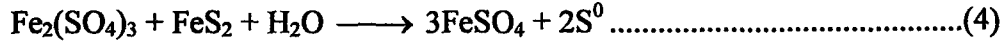
İki değerlikli Fe oksitlenerek üç değerlikli Fe'e dönüşür.



Ferrik iyonları, hidroliz tepkimesi sonucunda, asidik ortamda ferrik hidroksit halinde çökelir.



Ferröz sülfatın oksidasyonu ile oluşan ferrik iyonlar demir sülfürleri sülfata çevirir ve böylece daha fazla asit oluşumuna yol açar. Oksidasyon hızları demir sülfürlere oranla daha yavaş olan metal sülfürler (Cu, Ni, Co, Zn ve Cd vb.), olaya doğrudan katkı yapamazlar. Ancak, ferrik sülfatın kendilerini etkilemesiyle metal tuzları ortaya çıkar.



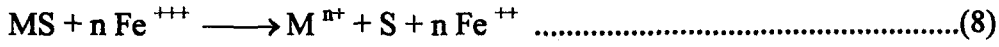
(M: metal; örn. Cu, Zn, vb.)

Canlı organizmaların (bakterilerin), asidik maden drenajı tepkimelerinin oluşum hızını artırıcı yönde etkilediği bilinmektedir.



Bu işlemde etkili olan başlıca bakteriler, thiobacillus thiooxidan, thiobacillus ferrooxidan, ferrobacillus ferrooxidan ve ferrobacillus sulphooxidant olmakla birlikte, daha başka bakterilerin de bu tepkimelerde etkili olduğu düşünülmektedir. Thiobacillus thiooxidan, elementel kükürdü, kükürt dioksiti ve tiyosülfatı; thiobacillus ferrooxidan, ferrobacillus ferrooxidan ve ferrobacillus sulphooxidant ise çözeltilerdeki iki değerlikli demiri oksitleyerek enerji kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca asidik ortamda ve oksijen varlığında thiobacillus ferrooxidan türü bakteriler, demir sülfatın oksitlenme sürecini kısalttığı ileri sürülmektedir (Zawadski, 1967).

pH'ın 2.5–3.0 arasında stabil olduğu durumda ortamlarda sülfürik asit ve ferrik sülfatın ürünleri varsa ferrik sülfat kendi başına bir oksitleyici gibi hareket eder. pH'ın 3'ün üzerinde olması durumunda ferrik iyonu kendi kendine hidrolize olarak asidik kayaç drenajı ile birleşen pas gibi çökelen ferrik hidroksiti oluşturur. pH 2.5–3.0'te ferrik demirin olmaması durumunda, sülfürik asit bazı ağır metalleri, karbonatları ve oksit mineralleri çözecektir ancak sülfürik asit ağır metal sülfürler üzerinde daha az etkiye sahiptir. Buna karşın ferrik demir iyonu, içlerinde kurşun, bakır, çinko ve kadmiyumun da bulunduğu pek çok ağır metal sülfür minerallerini çözebilecek özelliğe sahiptir (Shaw & Mills, 1999). Çözünmenin genel denklemi;



Burada MS: katı ağır metal sülfür, Fe^{+++} : sıvı ferrik demir iyonu, M^{n+} : sıvı ağır metal iyonu, S: kükürt, Fe^{++} : sıvı ferröz demir iyonunu göstermektedir.

Bu proses süresince önemli miktarda ağır metal, asidik maden drenajı ile çözünebilir.

2.1.1. Temel AMD Kinetiği

Kimyasal denklemler ve buna bağlı termodinamik veriler, asidik maden drenajı üretiminin anlaşılmasında yararlı kavramlardır. Bunlar sınırsız süredeki denge koşullarından bahsederken, oluşacak tepkimenin kinetiği ya da hızı hakkında bilgi vermezler. Kimyasal tepkimelerin kinetiğinin hem kimyasal hem de transport kontrollü olduğu düşünülür. Transport kontrollü bir tepkime, reaktiflerin ya da ürünlerin tepkime bölgesine (veya bölgesinden) transfer oranına bağlıyken, kimyasal kontrollü bir tepkime, sadece bir diğeriyle tepkimeye giren kimyasalların derişimiyle kontrol edilir. Ayrıca tepkime oranları, biyolojik aktiviteler tarafından da kontrol edilir.

Asidik maden drenajı üretimi, bu üç olasılığı da içeren karmaşık bir grup tepkimedir. Bu sebeple asidik maden drenajı üretimi, atmosferik oksidasyon koşullarında, çok yağış ve akışı mevsimlerde transport kontrollü, az yağışlı ve bakterilerin yetişmesi için optimum sıcaklıkta biyolojik kontrollü, diğer zamanlarda da kimyasal kontrollüdür. Herhangi bir anda tepkimeler, bu üç mekanizma tarafından da kontrol edilebilir.

Ayrıca sıcaklık bu üç mekanizmaya da farklı şekilde etki eder ve sıcaklık etkileri sadece atmosferik değişimlerle değil aynı zamanda ekzotermik ve endotermik kimyasal tepkimeler tarafından kontrol edilir. Bu sebeple çökelmelerdeki mevsime bağlı değişiklikler, su akışı ile işlemin transfer karakteristiğine ve ısı transferiyle sıcaklık kontrolüne etki edebilir (Mills, 1999).

Asidik maden drenajı üretim oranının tahmini, çok sayıda sistem değişkenlerinin etkileşimini içeren karmaşık ve zor bir işlemdir. Asidik maden drenajından metal hidroksit çökmesi tahmini de tepkime kinetiğinin kompleks olması nedeniyle aynı derecede zordur.

2.1.2. AMD Nötralizasyonu

Temel minerallerden kalsit (CaCO_3) veya dolomitin teması ya da daha yüksek pH'lı bir su sisteminin karışması ile asidik maden drenajının pH'ı artırılabilirse, Fe^{+++} ve Cu^{++} , Zn^{++} , Pb^{++} ve As^{+++} , hidroksit halinde çökerler.



Burada M: metali göstermektedir.

Çökelen ürünler genellikle karbonat, sülfat ve onların hidrate olmuş ve/veya hidroksil – kompleks formlarıdır. Doğada pirit gibi asit üreten mineraller genellikle kalsit ve dolomit gibi asit nötrleyen minerallerle yakın birliktelik halindedir. Piritten üretilen asit bu minerallerle yerinde nötrleştirilir. Suda az çözünebilir sülfat bileşiklerinden en yaygın olanı jipstir ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Bundan dolayı yüzey ve yeraltı sularında sülfat seviyesi artmaktadır. Plajiyoklas, feldspat gibi bazı silikatları içeren diğer mineraller de sülfat minerallerinin oksitlenmesiyle oluşan asit üretimini nötrleştirebilirler.

Yeni maden tasarımları, başlangıcından kapanmasına, hatta kapanma sonrasına kadar maden işletmesinin her aşamasında asidik maden drenajı oluşumunu engellemek ya da bastırmak için ayrıntılı planlama yapmayı ve potansiyel asidik maden drenajı oluşumunu en ince detayıyla hesaplamayı gerektirir. Söz konusu

değerlendirme, kuyu duvarları, dekapaj, yan kayaç, artıklar ve maden işletilmesi sırasında oluşan diğer tüm materyalleri içermektedir.

Asidik maden drenajının nötralizasyonu, ister yerinde isterse üretim kaynağından uzakta olsun, kayaç görünüşündeki farklılıklar (oksidlenme, şekil ve renk farklılığı) ve/veya alt sedimentler veya sediment partiküllerinin yüzeylerinin demir sülfat ile kaplanması ile sonuçlanır. Bu etkiye maruz kalmış formasyonlara literatürde “Gossan Formasyonları” denir. Gossanlar, insanlık tarihi boyunca, özellikle maden arayanların hedefi ve önemli ekonomik madenlerin keşifine neden olmuştur.

2.1.3. AMD Belirlenmesinde Mineraloji ve Petrografi

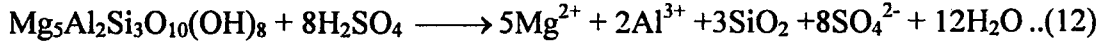
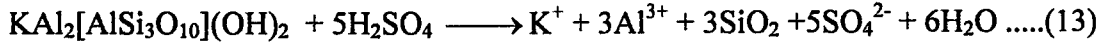
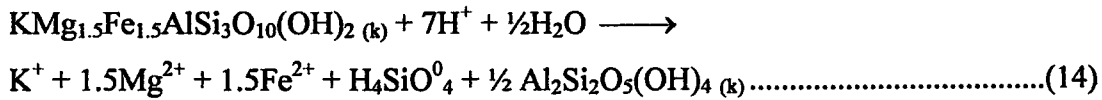
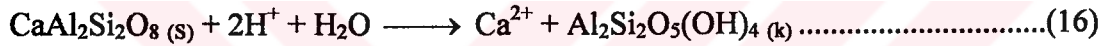
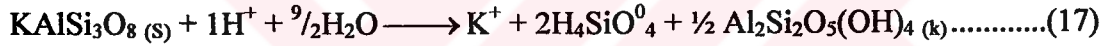
Metal iyonlarınca zengin asidik çözeltilerin nötralizasyonu, asidik çözeltilerle temas eden karbonat gibi minerallerin çözünmesi ve pH'ı yüksek suların bu çözeltilerle karışması ile gerçekleşmektedir. Bu kimyasal tepkimeler, oluşan işlemleri ve meydana gelen çözeltilerin içeriğini tahmin etmek açısından önemlidir.

Çözünme tepkimelerinin hızı ve mekanizması, genellikle yan kayaç ve artıkların bünyesinde bulunan minerallerin nötralizasyon potansiyellerinin belirlenmesi açısından önemlidir. Pek çok kayaç bünyesindeki, karbonat, silikat, oksit, oksihidroksit ve hidroksitleri içeren mineraller, oluşan asitleri nötralize etme kapasitesine sahiptir. 1 mol piritin oksitlenmesiyle oluşan asidi nötrlemek için 2 mol karbonata ihtiyaç vardır.

Yan kayaç ve artıklarda bulunan bazı mineraller, karbonatlardan daha yüksek nötralize etme kapasitesine sahiptir. Örneğin, plajyoklas ve K-feldspatlar, kalsitten 2-4 kat daha yüksek potansiyel nötralizasyon kapasitesine sahipken, 1 mol kloritin $[Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8]$ çözünmesi için 8 mol sülfürik asit gereklidir (Paktunc 1998). Bu tür tepkimelerin stokiometrik gelişimi aşağıda verilmektedir.

Kalsit çözünmesi



Dolomit çözünmesi***Klorit çözünmesi******Muskovit çözünmesi******Biyotit çözünmesi******Albit çözünmesi******Anortit çözünmesi******K-Feldspat çözünmesi******Demir oksi-hidroksit çözünmesi***

Bu tepkimeleri ve sistemleri incelerken akılda bulundurulması gereken nokta, mineraloji faktörünün anahtar rol oynamasıdır. Mineralojinin ihmal edilmesinin ana sebebi, mineraloji çoğunlukla pahalı, zaman alıcı ve uzmanlık isteyen bir dal olmasıdır (Shaw & Mills, 1999). Çizelge 2.1’de bazı yaygın minerallerin nötralizasyon potansiyelleri verilmektedir.

Asidik maden drenajı belirlenmesinde, üzerinde çalışılacak olan numunelerin mineralojik ve petrografik analizi geçirimli ve yansıtımlı ışık mikroskopisi ve farklı X-ray difraksiyon ve floresans teknikleriyle gerçekleştirilmektedir. Elektron probe mikroanalizi, taramalı elektron mikroskopisi ve diğer daha modern teknikler varolsa da, bunların kullanımı, sülfür mineralleri ile sınırlıdır. Bu tür teknikler özellikle

kenar, kalıntı ve amorf sülfür oksitlenme ürünlerinin kimyasal bileşiminin belirlenmesinde kullanılır.

**Çizelge 2.1 Bazı Minerallerin^a Maksimum Nötralizasyon Potansiyelleri
(Paktunc, 1998)**

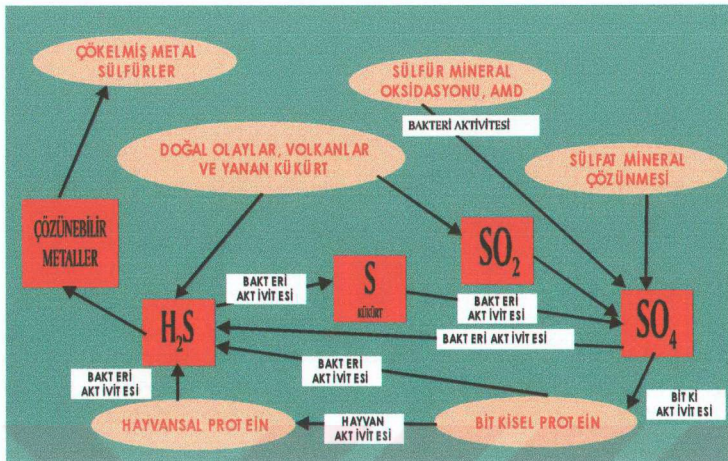
Mineral	Formül	1 mol H ₂ SO ₄ 'ü nötrlemek için gerekli mol
Kalsit	CaCO ₃	1
Dolomit	Ca _{0.5} Mg _{0.5} CO ₃	1
Ankerit	Ca _{0.5} Fe _{0.2} Mg _{0.3} CO ₃	1.25
Klorit	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	0.125
Muskovit	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	0.2
Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0.67
Olivin (Fo ₁₀₀)	Mg ₂ SiO ₄	0.5
Hornblend	Ca _{1.7} Mg _{3.5} Fe _{1.3} Al _{1.3} Si ₇ O ₂₂ (OH) ₂	0.11
K-Feldspat	KAlSi ₃ O ₈	0.5
Plajoklas (An ₀)	NaAlSi ₃ O ₈	0.5
Plajoklas (An ₁₀₀)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	0.25
Götit	Fe(OH) ₃	0.67
Brusit	Mg(OH) ₂	1
Jipsit	Al(OH) ₃	0.67

^a Mineralin çözeltide tamamen çözüldüğü ve ikincil faz olarak tekrar çökelmediği kabul edilmiştir.

Asidik maden drenajı, bünyesinde bulunan zehirli olan ya da olmayan değişik bileşimlerdeki iz elementler nedeniyle yeraltı ve yerüstü sularına, toprağa, bitkilere ve deniz canlılarına zarar vermektedir. Bu zararlı etki, alıcı ortama karışan iz elementlerin türü ve miktarı ile belirlenebilir.

2.2. Asidik Maden Drenajında Mikro-organizmaların Rolü

Çevresel kükürt dönüşümü pek çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik maddeleri ilgilendirir. Mineral birikimleri ile ilgili temel kükürt dönüşüm aşamalarını göstermek için hazırlanmış olan basit bir şematik diyagram Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Mineral Yataklarının Basitleştirilmiş Kükürt Sirkülasyonu

Şekil 2.1, S-kükürt, H_2S -hidrojen sülfür, SO_2 -kükürt dioksit ve SO_4 -sülfat iyonu arasındaki bağlantıları göstermektedir. Mineral şeklinde kükürt, sülfürler (FeS_2 -pirit, $FeS.CuS$ -kalkopirit, FeS -pirotit) ve/veya sülfatlar ($CaSO_4.2H_2O$ -alçı taşı, $BaSO_4$ -barit) olarak bulunabilir. Minerallerdeki sülfür kükürt, sülfürün oksidasyonla sülfatlaşması ve/veya sülfatların çözülmesinin bir sonucu olarak sirkülasyon içerisinde hareket edebilir. Örneğin, piritin oksidasyonu ile oluşan sülfürik asit, kalsiyum karbonat tarafından nötralize edilerek kalsiyum sülfat oluşmasına katkıda bulunur. Hidrojen sülfürün çözülmüş metal iyonları ile tepkimesi sonucu, doğal sülfür mineralleri ile aynı kimyasal yapıya sahip metalik sülfürler çökebilir.

2.2.1. Kükürt Sirkülasyonunda Mikro-organizmaların Rolü

Mikro-organizmalar (çoğunlukla bakteriler), genellikle minerallerin alterasyonunda önemli rol oynarlar. Mineraller veya bunların çözünmesinden ortaya çıkan ara ürünler, bakterilerin metabolizmaları için doğrudan veya dolaylı olarak gerekli olabilirler. Sülfür minerallerinin asidik şartlarda çözünmesi, minerallerin havasız ortamda çökmesi, metallerin bakteriler veya yosunlar tarafından adsorplanması, organo-metalik komplekslerin oluşması ve bozunması, hep dolaylı

mikro-organizma katılımının örnekleridir. Minerallerin mikro-organizma varlığında oksitlenme-indirgenme tepkimeleri üç kategoride incelenebilir:

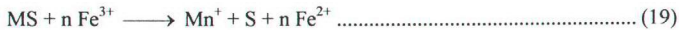
- ↳ Ototrofik (karbondioksitten hücre karbonu üreten) veya mikсотrofik (karbondioksit veya organik ortamdan hücre karbonu üreten) organizmalar tarafından oksitlenme.
- ↳ Heterotrofik (organik ortamdan hücre karbonu üreten) ve mikсотrofik bakteri için mineraller tarafından elektron alınması (indirgeme). Bir organik alt maddeden yeni hücre malzemesi oluşturmak için kimyasal enerji kullanılır.
- ↳ Bakteriyel veya yosunsal fotosentez (tepkime, foton enerjisi ile beslenir) için mineraller tarafından elektron verilmesi (oksidasyon).

2.2.2. Kükürt Sirkülasyonunda Doğal Oksitlenme

Kükürt veya sülfürlerin enerji üretimi için oksidasyonu, Thiobacillus, Thiomicrospira ve Sulfolobus bakteri cinsleri için geçerlidir. Bu bakterilerin hepsi metabolik ürün olarak sülfürik asit (yani H^+ hidrojen iyonları ve SO_4^{2-} sülfat iyonları) üretirler. Bunlar uygun koşullar altında piritik ve pirotitik kayaçlardan asidik maden drenajı oluşumunu hızlandırdığı bilinen bakterilerdir.

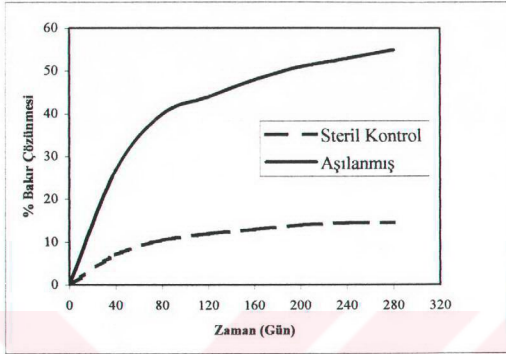
Thiobacillus Ferrooxidans'ı ilgilendiren diğer önemli bir tepkime, ferröz demirin ferrik demire oksitlenmesidir. Asidik maden drenajı söz konusu olduğunda Thiobacillus Ferrooxidans, ferrous demirin ferrik demire oksitlenme oranını 10^6 kat hızlandırır (Evangelou & Zhang, 1995) (Tepkime 7).

Fe^{3+}/Fe^{2+} redoks çifti güçlü bir yükseltgendir. 1:1.000.000'lük bir Fe^{3+}/Fe^{2+} oranısında bile +0.4V'tan daha büyük bir redox potansiyeli vardır, bu da bir çok baz metal sülfürleri çözmeye yeterlidir. Ferrik iyonunun baz metal sülfürleri ile tepkimesi için genel denklem şudur :



Bunun sonucu olarak Thiobacillus Ferrooxidans, Fe^{3+} üretmesinden dolayı, baz metal sülfür minerallerinin çözünmesine ve Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} gibi metalik

katyonlarının serbest kalmasına neden olmaktadır. Baz metal sülfürler, ferrik demirin yokluğunda sülfürik asitle çok yavaş olarak tepkimeye girerler. Şekil 2.2'de kalkopiritteki bakırın çözülme oranı üzerindeki bakteri etkileri görülmektedir.



Şekil 2.2. Kalkopiritteki Bakırın Çözülmesi Üzerindeki Bakteri Etkileri (Malouf & Prater, 1961)

Metal sülfürlerden ağır metallerin çözünmesi için aşağıdaki şartların sağlanması gereklidir:

- ↳ Sülfür oksidasyonu için ferrik demir
- ↳ Ferröz demirin ferrik demire dönüşmesi için Thiobacillus Ferrooxidans ve oksijen
- ↳ Thiobacillus Ferrooxidans'ların yaşaması için uygun pH (1.5 – 3.5) (Roman & Benner, 1973)

Thiobacillus Ferrooxidans sadece 30-35°C sıcaklıkta metabolik faaliyetini sürdürebilir, yükselen ve düşen ortam sıcaklığında metabolik faaliyeti azalmaktadır.

2.2.3. Kükürt Sirkülasyonunda Doğal İndirgeme

Sülfat iyonlarının hidrojen sülfüre doğrudan indirgenmesi doğadaki özel oksijensiz ortam bakterisi olan Desulfovibrio ve Desulfotomaculum tarafından etkilenmektedir.

Bu sülfat indirgeyici bakteriler (SRB) heterotrofik (organik bileşiklerden karbon hücresi) organizmalar olup sülfat, tiyosülfat ($S_2O_3^{2-}$), sülfid (SO_3^{2-}) ve diğer indirgenbilir kükürt içeren iyonları solunum metabolizmalarında terminal elektron alıcıları olarak kullanırlar. İşlem sırasında bu sülfür içerikli iyonlar hidrojen sülfüre indirgenirler.

Bakteri, genellikle laktik veya pirüvik asit gibi kısa bir zincir olan bir organik alt madde gerektirmektedir. Laktat SRB tarafından havasız ortam solunumu sırasında tepkimeye uygun olarak asetat üretmek üzere kullanılır (Cork & Cusanovich 1979) :



Bu, sülfat iyonunun dönüştürülmesi için temel doğal işlemdir. Yine de bu işlem kontrollü bir mühendislik işlemine, havasız ortam tepkime kapları ve karbon monoksit (CO), ve bakteri için enerji kaynağı olarak hidrojen (H_2), veya kısmen oksitlenmiş propan veya doğal gaz kullanılarak uyarlanabilir. Sülfat iyonunun hidrojen sülfüre dönüştürülmesi işlemi, 1996'da British Columbia'daki eski bir İngiliz maden sahası olan bir pilot tesisteki ilk aşama olarak yapılmakta, oluşan H_2S , ikinci aşamada AMD'den bakır (Cu^{2+}), çinko (Zn^{2+}) ve kadmiyum (Cd^{2+}) iyonlarını metalik sülfürler olarak çöktürmektedir (Mills, 1999).

2.2.4. Kükürt Sirkülasyonunda Diğer Mikro-organizma Tepkimeleri

Sülfat iyonu topraktan bitkilerle alınır, bitkiler bunları protein içine katar, bitki proteini hayvanlar tarafından tüketilir, hayvanlar bitki proteinini hayvansal proteine dönüştürür. Bitkilerin ve hayvanların ölümü sonucu oluşan artıklar, pek çok mantarı aktinomisetleri ve heterotrof proteus vulgaris gibi bakterilerin bakteriyel bozulma işlemleriyle hidrojen sülfür ve diğer ürünleri verir.

Bazı bakteriler havalı ve havasız ortamların arasındaki geçiş bölgelerinde işlev yapabilirler. Hidrojen sülfür, hücrelerinde elementsel kükürt biriktiren ve oksijeni elektron alıcısı olarak kullanan bu tür bakteriler tarafından kükürde dönüştürülebilir.

Hidrojen sülfür aynı zamanda Chromtiaccae ve Chlorobiaccae bakterileri tarafından foto sentez ile sülfata dönüştürülebilir.

2.3. Asidik Maden Drenajı Belirlenmesinde Kullanılan Test Yöntemleri

Oldukça karmaşık tepkimeler sonucu oluşan asidik maden drenajını belirlemek için 3 değişik çalışma yapılmaktadır. Bunlar, mineralojik ve kimyasal yapısının belirlenmesine yönelik jeokimyasal araştırmalar, statik testler ve kinetik testlerdir.

Asit – baz hesaplaması olarak adlandırılan asit üretim ve nötralizasyon potansiyellerinin belirlenmesine dayanan çok sayıda statik test yöntemi vardır. Bu bölümde, Mills (1999), Kania (1998), Durkin & Herrmann (1994), Lawrence & Scheske (1997) gibi pek çok araştırmacı tarafından referans olarak gösterilen seçilmiş statik ve kinetik test yöntemleri hakkında bilgi verilecektir.

2.3.1. Statik Testler (Asidik Maden Drenajında Asit-Baz Hesabı)

Statik testler, malzemenin laboratuvar şartları altında asit üretim ve nötralizasyon değerlerini belirlemeyi amaçlayan çalışmalardır.

2.3.1.1. BC Research Inc. Başlangıç Testi (BCRI)

Başlangıç testi olarak da adlandırılan bu yöntem, cevher, yan kayaç ve artıkların asit üretim ve asit tüketim potansiyellerini belirlemek için kullanılır. Asit üretimi potansiyelini belirlemek için numunenin içerdiği toplam kükürt (S) değerinden yararlanılarak üretebileceği en yüksek H_2SO_4 miktarı bulunur. Asit tüketim potansiyelini belirlemek için ise numune sülfürik asit ile pH 3.5'e kadar titre edilir. Harcanan asit miktarından numunenin asit tüketim potansiyeli hesaplanır. Eğer asit tüketim değeri asit üretim değerinden fazla ise, numune bir asidik maden drenajı kaynağı olmayacaktır ve ileri test çalışmalarına gerek yoktur. Eğer asit tüketimi, asit üretim potansiyelinden daha az ya da yaklaşık eşitse, asidik maden drenajı üretimi mevcuttur ve bu durumda doğrulama testi yapılabilir. Titrasyon için pH değeri 3.5

olarak seçilmiştir, bu değerin üstünde asit üretimini artırıcı yönde etkili Thiobacillus Ferrooxidan türü bakteriler aktif değildir.

2.3.1.2. BC Research Inc. Doğrulama Testi

Bu testin amacı BCRI (başlangıç) testi sonuçlarını doğrulamak ve örnekte bulunan S'i oksitleyen bakterilerin, tüketilenden çok asit üretilmediğini belirlemektir.

BCRI (başlangıç) testinde kükürdün tamamının oksitlendiği varsayılarak elde edilen asit potansiyeli, saha koşulları altında gerçekleşmeyebilir. Bir numunenin kükürt içeriğinin oksitlenme derecesini ve bu asit üretim potansiyelinin numunenin nötrleme kapasitesini aşıp aşmayacağını belirlemek için biyolojik oksidasyon testi uygulanabilir. Genellikle bu test, sadece örneğin statik testlerde potansiyel asit ürettiğinin gözlenmesi sonucunda uygulanır.

Çok ince öğütülmüş test örneği içeren ve asitlendirilen bir bulamaç, T. Ferrooxidan gibi kükürt oksitleyen bir aktif bakteri kültürü ile aşılabilir ve ideal şartlar altında bakteriyel oksidasyon için kondüsyonlanır. Pülp pH'ı, oksitlenme sonunda stabil hale gelene kadar izlenir. Orijinal örneğe eşdeğer bir ağırlık, 24 ve 48 saat sonra iki aşamada ilave edilir ve her ekleden 24 saat sonra pH değeri ölçülür. Ölçülen bu pH değerleri 3.5'ten yüksek ise, örnek asit üretmeyen olarak sınıflandırılır. Bu durumda pH, bakterilerin yetişme ve oksitleme aktivitesi için düşünülen baz aralığının dışındadır. Eğer pH, 3.5'in altında kalırsa, asit üretimi için bir potansiyel teşkil etmektedir.

Daha düşük maliyet ve hızlı bir kinetik test olması, geniş çapta kullanımı ve biyokimyasal oksidasyon potansiyeli için bir değerlendirme sağlaması, testin avantajlarıdır. Testin dezavantajları olarak;

↳ Görünüşe göre basit bir test olmasına rağmen, testlerde bakteri kullanımı deneyim gerektirir. Uygun kültürlerin kullanılmaması, adapte edilmemiş bakterilerin

kullanılması ve farklı laboratuvar sonuçlarının karşılaştırılmasındaki güçlükler problemlere neden olabilir.

↳ Asitleştirme prosedürü, gerçek dışı bir durum yaratır, oksidasyon tepkimelerinde artıktaki alkali bileşenlerin engelleme etkileri değerlendirilmez ve yöntem daha yüksek pH aralıklarında başlangıç asidik maden drenajı oluşumunun değerlendirilmesine ve modellenmesine olanak tanımaz.

↳ Testlerde üretilen asit miktarı, aşılama için pH'ın uygun aralığa getirilmesinde başlangıçta eklenen asit için düzeltilmez. Bu asit sınıflandırması ile ilgili sonuçları önyargılı kılabilir.

↳ Yüksek kükürt içerikli örnekler için gerekli örnek miktarı, test işlemlerindeki gibi seçilirse, tepkime ürünleri ve düşük pH yüzünden tepkime engelleneceği için mevcut tüm kükürt yükseltgenmeyebilir.

2.3.1.3. Coastech Değiştirilmiş Biyolojik Oksidasyon Testi

BCRI Doğrulama testinin bazı dezavantajları, aşağıdaki değişiklikler kabul edilerek azaltılabilir.

Başlangıç örnek ağırlığı, Çizelge2.2'deki gibi kükürt içeriğine bağlı olarak seçilir.

Çizelge 2.2 Değişik Kükürt İçeriklerine Bağlı Olarak Alınan Örnek Ağırlığı

%S	Örnek Ağırlığı, g
<4	10.0
4-8	7.5
8-15	5.0
>15	3.0

Testin bitiminde ağırlığın tamamı kadar örnek eklenmesini takiben, eğer pH halen 3.5'in altında ise pülpe 3–6N sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilir. Stokiyometrik olarak eşdeğer asit, başlangıçta pH'ı biyokimyasal oksidasyon aralığına getirmek için

ilave edilir. Nihai pH 1 saat sonra kaydedilir. Bu işlem, asit sınıflandırması ile ilgili eğilimi ortadan kaldırır.

2.3.1.4. Lapakko Nötralizasyon Potansiyeli Yöntemi (LNP)

LNP yöntemi metal maden artıklarının veya cevherin nötralizasyon potansiyelini belirlemek için kullanılır. Kullanılan bu metot, BCRI Başlangıç testinin bir modifikasyonudur. Bu iki metot arasındaki en önemli farklılık, nihai pH değerinin 3.5 yerine 6.0 olmasıdır. Bunun nedeni ise, yönetmeliklere göre (Su Kirliliğini Koruma Yönetmeliği, 1988) kullanılacak suyun pH değerinin 6.0 ile 9.0 arasında olmasıdır.

2.3.1.5. Nötralizasyon Potansiyeli – EPA (Sobek) Yöntemi

Nötralizasyon işleminde aktif rol oynayan bazların miktarı, karbonat içeriği, dekapaj malzemesindeki varlığı, bir örneğin standart hidroklorik asitle işleme sokulmasıyla bulunur. İşlem sıcakta yapılır.

Örnek standart sodyum hidroksitle titre edilerek, tüketilmeyen asit miktarından örneğin kalsiyum karbonat eşdeğeri bulunur.

2.3.1.6. Statik Net Asit Üretim (NAG) Yöntemi

Bu testin amacı, asidik maden drenajını laboratuvar koşullarında hızlandırılmış olarak gerçekleştirmektir. Bunun için, örnek içinde mevcut olan kükürt (S), H_2O_2 ilave edilerek oksitlemek suretiyle tamamen H_2SO_4 'e dönüştürülür. Bu dönüşüm sırasında örnek içinde bulunan nötrale edici diğer mineraller de çözünerek nötralizasyon işlemini gerçekleştirirler. İşlem sonucunda pülpün pH'ına bağlı olarak belirli bir derişimdeki NaOH ile numune titre edilir ve tüketilen NaOH miktarından örneğin net olarak ne kadar asit üreteceği belirlenir.

2.3.1.7. Nötralizasyon Potansiyeli için Değiştirilmiş Asit Baz Hesaplaması Yöntemi (LAWRANCE)

Lawrence & Wang (1997)'ın geliştirdiği bu yöntemde numuneye belirli zaman aralıklarında HCl ilave edilerek, 24 saat boyunca içerdiği nötralize edici minerallerin çözünmesi sağlanmaktadır. Bu işlemin ardından pülp, NaOH ile titre edilerek tüketilen NaOH miktarından örneğin asit tüketim potansiyeli belirlenmektedir.

2.3.1.8. Değerlendirme Kriterleri

Nötralizasyon potansiyeli (NP) ve Asit üretim potansiyeli (AP) bir örnek için belirlendikten sonra bu iki değer, tecrübeler veya tüzüklere konulmuş kriterlere göre birleştirilmektedir. Genelde, birleştirmede kullanılan iki yöntem şöyledir.

↳ NP ve AP arasındaki fark alınır

$$\text{Net Nötralizasyon Potansiyeli NNP} = \text{NP} - \text{AP}$$

↳ NP değerinin AP ye oranı

$$\text{Nötralizasyon Potansiyel Oranı NPR} = \frac{\text{NP}}{\text{AP}}$$

Birinci yöntem Apalachian kömür madenlerinde ikinci yöntem ise Batı Kanada demir madenlerinde tercih edilen yöntemdir.

Bir örneğin NNP veya NPR değeri, NP ve AP'yi belirlemede kullanılan yöntemi yansıtacak, fakat özellikle NP belirleme için kullanılan yöntemden etkilenecektir. Kullanılan yönteme bağlı olarak tek bir örnek için elde edilen NP değeri potansiyel olarak büyük aralıklarda yer alabileceğinden, NNP ve NPR'nin de kullanılan yöntemlere aynı şekilde hassas olduğu sonucu çıkacaktır.

Asit baz hesaplaması testlerine dayalı değerlendirme kriteri şöyledir:

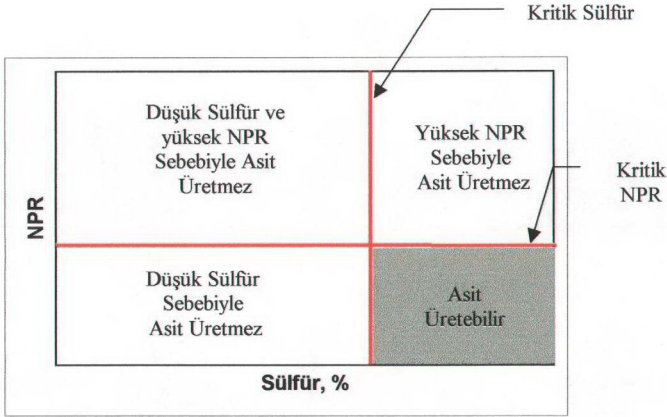
↳ Net Nötralizasyon Potansiyeli (NNP) negatif olan, sülfür minerali içerikli materyal muhtemelen bir asit drenaj kaynağıdır. Eğer sülfür içeriği çok düşük ise karbonat olmayan kaynaklı alkalilik varsa, istisnalar mümkündür.

↳ Malzemenin asit drenaj potansiyeli; nötralizasyon potansiyellerinin potansiyel asitliklerine oranı (NP:AP) 4'ten küçükse belirsiz olarak değerlendirilecektir.

Çizelge 2.3 Nötralizasyon Potansiyel Oranı (NPR) Değerlendirme Kriterleri

AMD POTANSİYELİ	İLK NPR KRİTERİ	DÜŞÜNCELER
Olabilir	< 1	AMD üretimi muhtemel
Muhtemel	1 – 2	AMD üretimi olası (eğer NP yetersiz bir reaktiviteye sahipse veya sülfürlerden daha hızlı olarak tüketiliyorsa)
Düşük	2 – 4	AMD üretme potansiyeli yok (Kırılma düzlemleri boyunca sülfürler selektif olarak açıkta kalmamış veya aşırı reaktif sülfürler yeterince reaktif olmayan NP ile bulunmuyorsa)
Yok	> 4	Materyaller alkalilik kaynağı olarak kullanılmayacaksa daha ileri AMD testi gerekmemektedir.

Geleneksel olarak örnek NPR değerlerinin “Gri Bölge”ye düştüğü numunelerde asit üretim potansiyeli bakımından örneğin durumunu netleştirmek için kinetik testler (nem hücre ve kolonları) yapılır. NPR değerlerinin logaritmik bir eksenle sülfür kükürdü ile grafiğe geçirilmesi, bu değerlerin sunumu için çok faydalı bir yöntemdir.



Şekil 2.3 NPR'ye Karşı Sülfür Grafiği Üzerinde Örneğin Asit Üretim Potansiyelinin Gösterilmesi

2.3.2. Kinetik Test Yöntemleri

Asit – Baz hesaplama yöntemleri, malzemeleri potansiyel asit üreten, potansiyel asit üretmeyen ve belirsiz gruplar şeklinde kategorize etmek üzere bir tarama işlemi olarak kullanılmaktadır. Asit üretme potansiyelinin belirsiz olduğu malzemeler için asit üretim karakteristiklerini belirlemeye çalışmak üzere kinetik test çalışması yapılır. Kinetik deyimini bir örnekteki asit üretim karakteristiklerinin (metalın çözülme ve taşınması) zaman açısından ölçüldüğü bir test çalışması yöntemleri grubunu tanımlamak için kullanılır. Asit baz belirleme usulleri statik olarak algılanır çünkü ölçümler kısa ve sabit bir zaman sürecinde yapılmaktadır. Sondaj kuyusu, yan ve diğer kayaç örnekleri ve artığın kinetik asidik maden drenajı karakteristiklerini belirlemek için kullanılan en yaygın üç yöntem olan nem hücreleri, kolonlar ve lizimetreler için yöntemler aşağıda açıklanmaktadır. Kuyu duvarları, maden ocakları ve diğer yeraltı çalışmaları gibi kayacın kinetik asidik maden drenajı karakteristiklerini yerinde belirlemek üzere bir test işlemi, MEND programı ve British Columbia Asidik Maden Drenajı Çalışma Grubu tarafından geliştirilmiştir. Bu işleme “Minewall” (MEND, 1995) denilmektedir. Nem hücreleri 1-15 kg

çivarında numune kullanan tipik laboratuvar üniteleridir. Kolonlar, numune ölçüsü birkaç kg'dan yüzlerce kg'a kadar değişen laboratuvar, pilot tesis veya saha çapında olabilirler. Lizimetreler saha çapında ünitelerdir ve numune boyutları tonlarla ölçülmektedir. Maden duvarı yöntemi, 1m × 1m den büyük olmayan kaya yüzeylerine uygulanmaktadır.

2.3.2.1. Nem Hücresi Yöntemi

Nem hücresi çalışma yöntemi döngüsel bir yapı arz eder, çalışma sırasında numune üç gün süreyle kuru havada kalma, üç gün süreyle nemli havada (suya doymuş) kalma ve bir gün süreyle suyla yıkama (sabit miktardaki bir su içerisinde) işlemlerine tabi tutulur.

Bu yöntem genellikle hızlandırılmış iklimlendirme prensibine dayanmaktadır. Çünkü bu sistem potansiyel asit üreten numunelerin doğal iklim ortamını hızlandırmakta ve test çalışmasının süresini kısaltmaktadır.

Çözünebilen ürünler, haftalık olarak toplanan ve analiz edilen sabit miktardaki liç sıvısı ile taşınırlar.

1. ASTM yöntemi (ASTM, 1996) en azından 20 haftalık bir test süresini gerektirir. Price (1997) ise en az 40 hafta tavsiye etmektedir. Batı Kanada'da nem hücresi testlerinin iki yılı aşan süreler (104 hafta) için yapılmakta olduğu bilinmektedir.

Bir nem hücresi test çalışması genellikle verilen numune asit üretecek ise sonuç verecektir, çünkü nem hücresinin çalışması bilinçli olarak sülfürlü mineral oksidasyonu için hızlandırılmıştır.

Bir nem hücresi testine başlamadan önce örnek malzeme tartılmalı, ABH analizi, ICP multi-element analizi, tüm kayaç ana element analizi, boyut taraması ve mineralojik inceleme ile karakterize edilmelidir. Aynı tartı ve analizler test bittikten

sonra hücrede kalan artık malzemeye de uygulanmalıdır. Başlangıç ve bitim numunelerinin asit üretim potansiyeli ve nötralize olma potansiyelinin aynı yöntemler kullanılarak belirlenmesi, mineralojik özelliklerinin de uygun olarak karakterize edilmesi önemlidir. Çünkü numuneler kinetik testler sırasında kompleks mineralojik değişimlere maruz kalırlar. “Önceki” ve “sonraki” mineralojik bilgi olmaksızın kinetik test verilerinin değerlendirilmesi bazen çok güç veya imkansız olabilir.

Çözülebilir sülfat mineralleri içeren numuneler veya önceden oksitlenmiş malzemeler, nem hücresi test çalışmasından önce bir ön işlem gerektirebilir. Bunun nedeni asit üretimini engelleyecek veya geciktirecek minerallerin veya kimyasal bileşiklerin çıkarılmasıdır.

Nem hücresi test numunelerinin hazırlanması boyut indirgeme işlemlerinden (kırmak gibi) mümkünse uzak tutulmalıdır. Artık numuneleri genellikle “oldukları gibi” test edilebilirler, Price (1997) mevcut yan kayaçların sadece 2 mm’den küçük kısımlarının kullanılmasını tavsiye etmektedir. Karot numuneleri, uygun hale getirmek için kırılmalıdır. Price (1997) %80’i 6 mm’den geçen kayaç ve cevheri, %80’i 150 mikron’dan geçen artık kullanılmasını tavsiye etmiştir. Karotların %80’inin 150 mikrona indirgenmesi, laboratuarda kırılmasını ve öğütülmesini gerektirir ve bu da kullanılan alet ve kırma yöntemlerinden dolayı gerçeğinden çok farklı mineral özellikleri eldesine neden olur. Bu nedenle kinetik test çalışmasında kullanılacak numunelerin metalurjik test çalışmalarından alınmış olmaları tercih edilmelidir.

Nem hücresin (ve kolon) test çalışmasında bir diğer partikül boyu bağlantılı konu, numune içerisinde 2 mikrondan küçük kil minerallerinin (illitler ve smektitler gibi) varlığıdır. Yukarıdaki düzenleme çizimlerinde numune bir ızgara ile desteklenmektedir. Uygulamada bu ızgara, yıkama sırasında küçük partiküllerin kaybolmasını engellemek amacıyla bir filtre ortamıyla kaplıdır. Bu filtre kimyasal olarak zayıf ve suya dayanıksız olduğundan yeterince gözenekleri bulunmalıdır. Genellikle uygulamada 22 mikron tel çaplı polipropilen keçe veya eşdeğerleri

kullanılmaktadır. Bu tür malzemeler 2 mikrondan küçük partikülleri tutmaz ve bu partiküllerden önemli miktarlarda bulunduran numunelere, çözülmüş metaller belirlenmeden önce ve yaklaşık 0.45 mikron ilave bir filtre sistemi koymak gerekecektir.

Buradaki önemli bir belirsizlik nem hücrelerine Thiobacillus Ferrooxidans gibi bakterilerin aşılınmış olması ihtimalidir. ASTM Dizaynı D5744-96 (ASTM, 1996) nem hücrelerinde kullanım için Thiobacillus Ferrooxidans kültürü hazırlama talimatlarını ve kayaç numunesine aşılama bilgilerini vermektedir. Mevcut yan kayaçların, cevher veya artığın aşılama gerekmediği fakat karot örneklerinin gerektirdiği görünmektedir. Bununla birlikte sülfür gelişimi sadece Thiobacillus Ferrooxidans yerine bir bakteri birliği gerektirdiğinden, ve Thiobacillus Ferrooxidans saha özellikli olduğundan laboratuarda hazırlanmış bir Thiobacillus Ferrooxidans'ın yararı tartışmalıdır.

Nem hücrelerinin çalışması tek yönlüdür ve peristaltik pompalar ve kronometreler konularak sistem önemli ölçüde otomasyona kavuşur. Yıkama işleminin başlangıcında örneğin tamamen ıslatılması için hücrenin üstünden 750 ml/kg deiyonize su ilave edilir. 2 saat sonra, (artık için 4 saat) liç sıvısı toplanır, tartılır (hacim belirlenmesi için) ve pH, iletkenlik, asidite, alkalinite, sülfat ve çözülmüş metaller için analiz edilir. Liç sıvısının redox potansiyel (Eh) ölçümü de testin tanımında yararlı olabilir. Takip eden üç gün hücreye belirlenmiş bir değerde kuru hava verilir. Daha sonra üç gün hücreye yine belirlenmiş bir değerde nemli hava verilir. Hava akım değerleri belirli bir standart olabilir veya saha özellikli olarak verilebilir. Yedinci günde numune 500 ml deiyonize suyla yıkanır (1 kg numune için) ve 2 saat (artık için 4 saat) sonra liç sıvısı olarak toplanır, tartılır ve yukarıda verilen parametreler için analiz edilir. Yukarıdaki işlemler test bitinceye kadar, 7 günlük periyotlar halinde devam ettirilir. Test bittikten sonra kalan örnek, hücreden çıkarılır, kurutulur, tartılır ve ABH analizine, ICP metal analizine, kayacın ana bileşik analizine ve mineralojik incelemeye tabi tutulur.

Haftalık liç analizleri ($\mu\text{g/l}$ veya mg/l) hacimle (l) ve numune başlangıç ağırlığı ile birlikte anyon ve katyon liç değerlerini ($\mu\text{g/kg/hafta}$ veya mg/kg/hafta) hesaplamak için kullanılır. Liç değerleri, iletkenlik, pH (ve Eh) değerlerine karşılık testin döngü sayısı kullanılarak bir eğri oluşturulur. Sonuçta elde edilen eğri, asit üretimi ve nötrleşmeyi belirler. Nem hücresi verilerini işlemenin çeşitli yolları vardır, bunlara toplam liç anyon ve katyon verileri veya artık anyon ve katyon verileri (başlangıç eksi toplam liç) dahildir. Normal olarak liç sıvısı verileri, özellikle pH açısından nem hücresini izlemek üzere haftadan haftaya kaydedilir. Genellikle pH düzenli bir değere geldikten sonra nem hücresi testlerine son verilir. Yine de çözülebilir sülfat minerallerinin varlığı veya daha önceden oksitlenmiş malzemelerin varlığı asit üretiminin başlamasını önceden de belirtildiği gibi engelleyebilir ve bazı numunelerin dengeli bir değere ulaşması için 60 veya daha fazla hafta gerekebilir. Nem hücresi testleri sona erdirildiğinde gelinen nokta, genellikle sahadaki özellikleri yansıtır.

2.3.2.2. Kolon Testleri

Kolon test çalışması yüzeyde depolanmış (hava ortamında depolama) veya su altında depolanmış (su ortamında depolama) ve atmosferik şartlara maruz kalmış yan kayacın, cevherin, artığın kinetik davranışını belirlemek üzere yapılabilir. Her iki durumda da amaç su (liç sıvısı) kalitesini periyodik olarak (haftalık veya aylık) örneklemeaktır. Nem hücresi yöntemindekinin aksine, önemli esneklikler sağlayan kolon test çalışma standartları mevcuttur. Bu esneklik kolon testlerinin malzeme boyutları ve dağılımı (yan kayac, cevher veya karot, nem hücresi testlerinde kullanılandan çok çok fazla olup saha şartlarından yine de az olan), numune kütlesi, su filtrasyonu veya akış oranı ve oksijenlik derecesi açısından, yer veya malzeme özellikli olmasını sağlamaktadır. Kolon testinin şu dezavantajları vardır :

1. “Temel iklim ürünleri tutulabilir ve bu nedenle liç kimyası, asit üretimi ve nötrleşme ve mineral tüketim zamanı nispi değerlerinin ölçümünde kullanılamaz.

2. Laboratuvar sıcaklığında, genellikle ince (kırılmış) boyutlarda ve mevsim değişimleri, aşırı sıcaklık ve yağış değişimleri olmaksızın uygulanır. Bunun sonucu olarak, oldukça asidik pH değerleri altında heterojen drenajlar, ikincil mineral çökmesi veya çözülmesi ve metal liç kontrol faktörleri için zayıf bilgiler sunarlar.

İlk verilen dezavantaj, nem hücresi testlerinin bilinçli olarak hızlandırıldığını ve asit üretimi ve nötrleşmenin saha değerlerini ölçmekte kullanılamayacağı gerçeğini inkar eder gibi görünmektedir; ikinci dezavantaj, kolon testleri değişmez bir şekilde daha büyük malzemelerle yapıldığından (artık hariç), saha, mevsim şartları, yağış ve sıcaklık değişimlerinin benzetiminde yapılabildiğinden tartışmalıdır.

Hava ortamı kolonu test çalışması, yağış liçi etkilerine benzeterek, drenaj açıkta muhafaza edilip atmosfere açık olarak yürütülür. Kolona su ilavesi sabit olabilir veya mevsim benzetimi olarak değişebilir.

Su ortamı kolonu test çalışması, su altında depo edilen, atmosferle fiziki teması olmayan malzemeden suya sızma şeklindeki liç etkilerine benzetilerek yapılır. Artık veya yan kayaçların doğal veya insan eliyle doldurulmuş suyun altında saklanması halinde yüzer bölümlerden gelen oksijenli su yer altına kaçan suyun yerini alır. Bu durum bir kolonda yukardan dökülen suyla aşağıya doğru akan suyun yer değiştirmesi şeklinde benzetim yapılabilir. Sızıntı nedeniyle su kaybının söz konusu olmadığı fakat ısı veya yoğunluk farklılıklarının bulunduğu yerlere yan kayaç veya artığın saklanması halinde akıntı benzetimi (ve muhtemel liç) oksijensiz suyun kolon içerisinde yukarıya doğru yavaşça çıkmasıyla sağlanabilir.

Testten önce ve sonra örnek özelliklerinin belirlenmesi, nem hücresi testlerinde olduğu gibi kolon testlerinde de önemlidir. Döngüye tabi olan numuneler haftalık veya aylık olarak ölçülür ve analiz edilir ve sonuçlar liç sıvısı içerisinde μg veya mg olarak anyon ve katyon şeklinde bildirilir. Daha önceden oksitlenmiş malzeme içeren numuneler veya çözülebilir sülfat mineralleri asit üretimini engelleyeceğinden ön işleme tabi tutulmaları gerekecektir.

2.3.2.3. Minewall Liç Yöntemi

Maden duvarı yöntemi şu ana kadar çok sınırlı kullanılmıştır. Halen geliştirme aşamasındadır. Küçük, fiziksel olarak izole edilmiş bir yerin periyodik olarak ıslatılmasını gerektirir. Uygulama yeri bir kuyu duvarı veya bir kayaç yüzeyi olabilir. Fiziksel izolasyon silikon benzeri bir sızdırmazlık malzemesi ile plastik çerçevenin bir kayaç yüzeyine yerleştirilip sızdırmazlığın sağlanması ile yapılabilir.

Hazırlanan yer, 200 ml veya daha fazla arı su ile ıslatılır. Sızan liç sıvısı toplanır ve analiz edilir. Yöntem haftalık olarak tekrar edilir ve sonuçlar anyon ve kationun $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{hafta}$ veya $\text{mg}/\text{m}^2/\text{hafta}$ olarak belirtilir.

2.3.2.4. Diğer Yöntemler

Saha Lizimetreleri, pilot çaplı kinetik test yastıkları ve fiili maden bölümlerinin izlenmesi gibi diğer yöntemler yukarıda açıklanan yöntemlerin yanında önemli bir artış göstermektedirler. Çaplar büyüdükçe, test şartları, çalışan veya kapanmış madenlere yönelmektedir. Böylece bu yöntemler, test çalışmasından ziyade izleme yöntemi olarak kabul edilebilir.

2.4. Zararlı AMD Etkilerinin Giderilmesi

Geçmişte yapılan çalışmaların çoğu, problemi yerinde kontrol etmekten çok belirtileri yok etmeye yönelik olmuştur. 1990'lı yıllardan önce sülfürlü atık yönetim teknikleri geliştirmek için önemli araştırmalara girilmiştir. Asit üretim işlemindeki üç temel bileşen olan sülfür, hava ve sudan birini ya da birkaçını ortamdaki uzaklaştırarak asit üretimi kontrol altına alınabilir. AMD'nin kontrol altına alınabilmesi için aşağıdaki yöntemler kullanılabilir:

Atık Ayırma ve Karıştırma: Bu yöntem, asit üreten kayaç ile oluşacak asidi nötrleştirecek miktardaki kayacın karıştırılması sonucu pH'ı nötrleştirmeyi amaçlamaktadır.

Baz İlavesi: Kireçtaşı, kireç ve soda külü gibi bazik malzemeler, asit üretim tepkimelerini kontrol ve nötralizasyon için sülfürlü kayaç üzerine ilave edilebilir.

Kaplama ve Üzerini Örtme: Hava ve suyun, asit üreten kayaç ile temasını önlemek için toprak, kil ve/veya sentetik kaplama malzemesi, söz konusu kayacın üzerine örtülebilir.

Bakteri Etkisini Ortadan Kaldırma: Uygun kimyasal madde ilavesiyle, asit üretim tepkimelerini katalize eden Thiobacillus Ferrooxidan türü bakteriler azaltılabilir. Bu AMD'nin kontrol altına alınması için çok etkili bir yöntemdir.

Kirleticilerin Toplanması ve Zararlı Etkilerinin Giderilmesi: Bu yöntemde, AMD toplanır ve aktif ya da pasif arıtma sistemleri kullanılarak arıtılır. Aktif arıtma, baz ilavesi, metallerin çözeltiden çöktürülerek uzaklaştırılması, sonuç atığın uzaklaştırılması ve arıtılmış suyun dışarı verilmesini içerir. Pasif arıtma ise kirli suyun, kirleticilerin uzaklaştırılması için oluşturulmuş nemli alanlardan geçirilmesini kapsamaktadır. Bu kontrol seçenekleri uzun süreli arıtmalar için çok etkili değildir.

Biyolojik Arıtma: Mikro-organizmalar kullanılarak asidik maden drenajından metallerin uzaklaştırılmasını içeren bir yöntemdir.

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan numuneler, Küre-Aşıköy piritli bakır cevheri, yüksek piritli masif yan kayaçlarından alınmıştır. Yaklaşık 300 kg olarak ana galeriden alınan numuneler, oksidasyonu engellemek için hiçbir hazırlama işlemine tabi tutulmadan Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarlarına getirilmiştir.

3.1.1. Kimyasal Bileşim

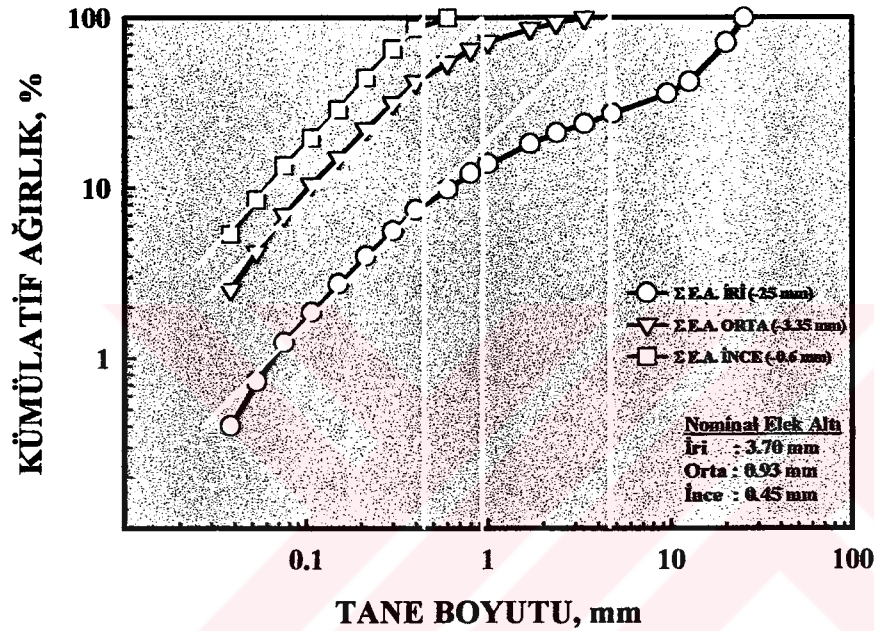
-25 mm boyutuna kırılan malzemeden kimyasal analiz için alınan numune, bileşimindeki element miktarlarının belirlenmesi için, Bölüm 3.2.1.1'de detaylı olarak anlatıldığı şekilde kimyasal analize tabi tutulmuştur. Analiz sonuçları Çizelge 3.1'de sunulmaktadır.

Çizelge 3.1 Ana Malzemenin Kimyasal Bileşimi

Element	%	Element	mg/kg	Element	mg/kg
S	37.49	Ca	2800	Pb	390
Fe	33.13	K	2500	Cd	280
Si	5.80	Cu	1400	Ni	190
Al	5.75	Zn	1220	Mo	140
Mg	2.03	Co	1190	Mn	100
Na	0.63	Sr	430	Cr	100

3.1.2. Tane Boyutu

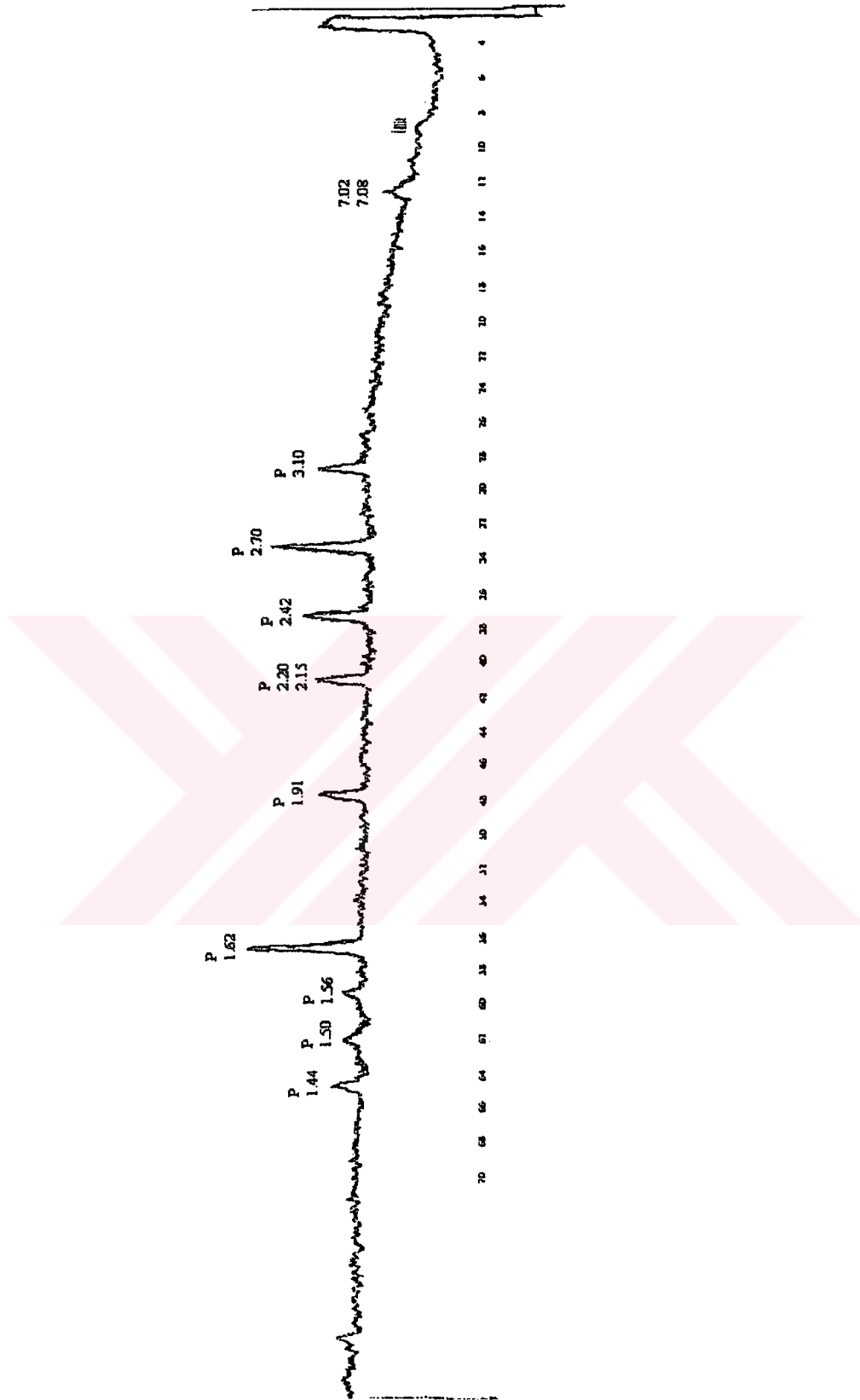
Asidik maden drenajı statik ve kinetik testlerinde tane boyutunun etkisini belirlemek için -25 mm, -3.35 mm ve -0.600 mm boyutuna kapalı devre olarak indirilen malzemelerden alınan numunelere yapılan elek analiz sonuçları Şekil 3.1'de verilmektedir. Elek serileri ASTM standartlarına göre üretilmiş Retsch marka eleklerden seçilmiştir. Görüleceği gibi iri, orta ve ince malzemeler için nominal elek altı değerleri sırasıyla 3.70, 0.93 ve 0.45 mm'dir.



Şekil 3.1 İri, Orta ve İnce Boyuttaki Malzemelerin Boyut Analiz Sonuçları

3.1.3. Mineralojik Yapı

-25 mm boyutuna kırılan malzemedan mineralojik analiz için alınan numune, bileşimindeki mineral ve elementleri belirlemek üzere, Bölüm 3.2.1.2'de ayrıntıları verilen difraksiyon ve floresans analizlerine tabi tutulmuştur. Difraksiyon analizi sonucunda elde edilen pikler Şekil 3.2'de gösterilen difraksiyon grafiğinde verilmektedir. Piritin, bakırın K α radyasyonunu absorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasından dolayı, yüzdesi düşük olan mineraller belirlenmemiş olabilir. Numune, yüksek oranda pirit içermekte, bununla birlikte az miktarda illit ve kaolen ya da klorit görülmektedir.



Şekil 3.2 Orijinal Malzemenin X-Ray Difraksiyon Grafiği

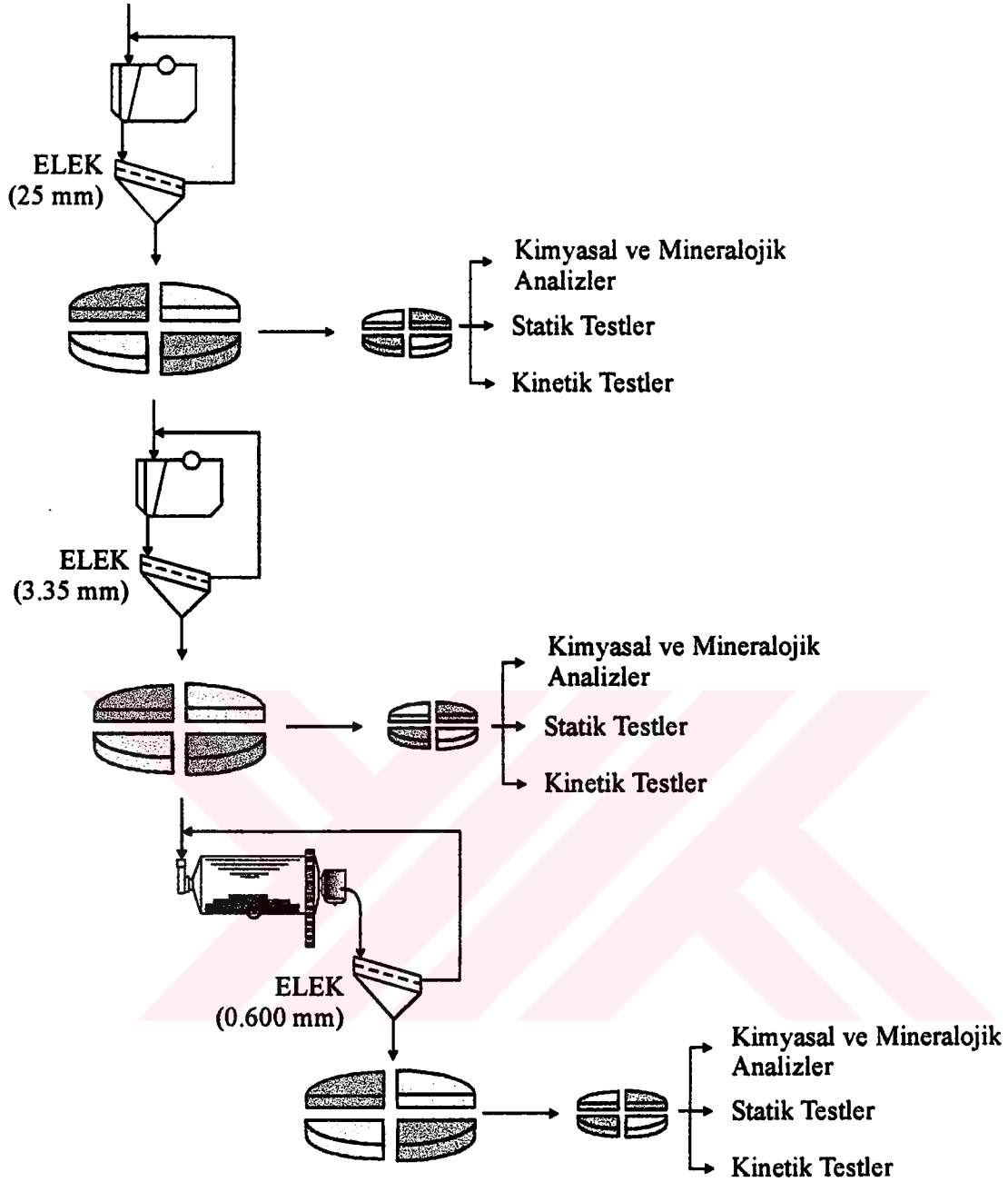
7.02 derecedeki pikin kaolen mi klorit mi olduğunu anlamak için numune 550°C'ye ısıtılarak tekrar yapılan difraksiyon analizi sonucunda büyük olasılıkla kaolen olduğu anlaşılmıştır. 500-600°C'de kaolen bozunmakta ve difraksiyon sırasında pik kaybolmaktadır. Klorit ise bozunmayarak pik vermeye devam etmektedir. Ancak düşük bir olasılık da olsa metamorfizma geçirmiş klorit de kaolen gibi bir davranış gösterebilmektedir.

Yapılan X-Ray floresans analizinde malzemede S, Fe, Si, Al, Mg, K, Ca, Mn, Cr, Cu, Ti, Ni, Zn, As, Pb, Sr ve Zr elementlerinin mevcut olduğu tespit edilmiştir. X-Ray Floresans grafikleri Ek-I'de verilmektedir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Numune Hazırlama ve Saklama

Denwer marka laboratuvar tipi çeneli kırıcı ile numunenin tümü önce iri (-25 mm) boyuta kapalı devre olarak kırılmış ve içerisinde yaklaşık 25 kg numune alındıktan sonra geri kalan kısım orta (-3.35 mm) boyuta kapalı devre olarak kırılmıştır. Yine, orta boyuta kırılan numune içerisinde yaklaşık 25 kg numune alındıktan sonra artan kısım şarj oranı %30 olan Denwer marka laboratuvar tipi çubuklu değirmende 90 dev/dk. hızda ince (-0.600 mm) boyuta kapalı devre olarak öğütülmüştür. Her üç boyuttan, boyut analizleri ve statik testler için 2 kg'lık numuneler alındıktan sonra tüm numuneler, kinetik testlerde kullanılmak üzere yaklaşık 2 kg'lık plastik torbalarda, pozitif azot (N₂) ortamında saklanmıştır. Kırılan ve öğütülen kısımlardan numune alma işlemleri konileme – dörtleme yöntemine göre yapılmıştır. Numune hazırlama çalışmalarının detaylı akım şeması Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3 Numune Hazırlama Akım Şeması

3.2.2. Analiz Yöntemleri

Asidik maden drenajı oluşumunu belirlemek için kullanılacak malzemenin kimyasal ve mineralojik yapısını belirlemek üzere numuneler bir dizi kimyasal ve mineralojik analizden geçirilmiştir. Bu bölümde söz konusu analizler sırasında uygulanan yöntemlerin ayrıntıları sunulmaktadır.

3.2.2.1. Kimyasal Analiz Yöntemleri

Malzemenin element analizi için -25 mm boyutuna kırılan malzemeden ve -25 mm, -3.35 mm ve -0.600 mm boyutuna indirilmiş numunelerin her fraksiyonundan numuneler alınarak, analiz boyutu olan -0.100 mm boyutuna öğütülmüştür. Daha sonra platin kroze içerisine yaklaşık 0.25 g örnek tartılarak üzerine 3 g Merck marka analiz saflıkta lityum tetraborat ilave edilmiş ve 1100°C'de, 1.5 saat fırında bırakılmıştır. Fırından çıkarılan krozeler desikatörde soğutulduktan sonra cam beher içerisinde üzerine hacimce %10'luk 100 ml Merck marka %37 saflıkta HCl ilave edilerek İKA marka manyetik karıştırıcı kullanılarak çözündürülmüştür. Çözelti balon jöjeye aktarılarak saf su ile 250 ml'ye tamamlanmış ve Perkin Elmer marka 2280 model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılan yöntemle metal element miktarları tespit edilmiştir. Toplam sülfür tayini gravimetrik yöntemle yapılmıştır.

Kinetik test kolonlarından alınan çözeltilerin element analizleri AAS cihazı, anyon analizleri ise Shimadzu marka Class-VP model IC-A1 anyon kolonuna sahip iyon kromatograf cihazı kullanılarak yapılmıştır. İyon kromatograf cihazında kullanılan saf su Barnstead marka ultra saf su cihazından elde edilmiştir ve anyon analizine tabi tutulacak drenaj sıvıları cihaza verilmeden önce Schleicher&Schuell marka FP 030/0.45 CA-S kodlu 0.45 µm'lik membran filtrelerden süzölmüştür.

3.2.2.2. Mineralojik Analiz Yöntemleri

Malzemenin X-Ray difraksiyon ve flouresans analizleri bölümümüze ait X-Ray laboratuvarında bulunan Jeol marka JSDX-100-S4 model X-Ray cihazında yapılmıştır. Difraksiyon analizleri için 40 kV, 30mA şartlarında nikel filtre kullanılmıştır. Fluoresans analizleri ise EDDT, Lif ve RbAP kristalleri kullanılarak yapılmıştır. Bu analizler için mazleme -0.100 mm tane boyutuna öğütölmüştür. Difraksiyon için toz örnek cam aparat üzerine yerleştirilmiş, fluoresans analizi için ise yaklaşık 10 g toz örnek alüminyum halka içine yerleştirilerek preslenmiş ve pelet numune ile analiz gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Statik AMD Test Yöntemleri

3.2.3.1. BC Research Inc. Başlangıç Testi

Test için alınan temsili numune kurutulmuş ve analiz için %60'ı 400 mesh'in (38 µm) altına öğütülmüştür.

Öğütülmüş numune toplam sülfür tayini için gravimetrik yaş kimyasal analize tabi tutulmuştur. Bulunan toplam kükürt miktarından numunenin asit üretim potansiyeli "kg H₂SO₄" olarak bulunmuştur.

İki adet paralel 10 g'lık öğütülmüş numune birer erlenmayer içinde üzerine 100 ml distile su ilave edilerek manyetik karıştırıcıda yaklaşık 15 dakika karıştırılmıştır. Numunenin doğal pH'ı kaydedildikten sonra numune Merck marka %98 saflıkta 1.0 N sülfürik asit ile pH 3.5'e kadar titre edilmiştir. Test, asit ilavesi 4 saatlik bir periyotta 0.1 ml'den daha az olana kadar devam ettirilmiştir. Eklenen asidin toplam hacmi kaydedilmiş ve "ton örnek başına kg (kg/ton)" cinsine çevrilmiştir. Asit tüketimi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\text{Asit Tüketimi (kg/ton)} = \frac{\text{Harcanan Asit Miktarı (ml)} \times N (\text{eşdeğer gr/l})}{\text{Numune Miktarı (gr)}}$$

3.2.3.2. Nötralizasyon Potansiyeli – EPA (Sobek) Yöntemi

Bu yöntemin uygulanması sırasında dikkat edilmesi gereken unsurlar:

- Nötralizasyon potansiyelinin bir köpürme testi, mevcut tüm kalsiyum karbonatı tepkimeye sokmak için yeterli asit eklenmesini garantilemek için her örneğe yapılmalıdır.
- Hazırlama sırasında örnekler kaynatılmamalıdır. Eğer kaynama gerçekleşirse, örnek atılmalı ve deneye yeni bir örnekle yeniden başlanmalıdır. Titrasyondan önce büret, asitle doldurulup boşaltılır.

Yöntem

Yaklaşık 0.5 g örnek, -250 µm tane boyutuna öğütülerek, bir parça alüminyum folyo üzerine konmuş, üzerine bir ya da iki damla 1:3 HCl eklenerek örnekteki CaCO₃ varlığı göreceli olarak oluşan köpürme ile tespit edilmiştir.

Bu ön test ile köpürme oranı “yok” olarak belirlendikten sonra 2.00 g örnek 250 ml’lik erlenmayer içine tartılmış ve köpürme miktarına bağlı olarak üzerine Çizelge 3.2’de gösterildiği gibi dikkatlice 0.1 N 20 ml HCl ilave edilmiştir. Kaynamaya yakın bir sıcaklığa kadar ısıtılmış ve tepkime tamamlanana kadar 5 dakikada bir çalkalanmıştır.

Çizelge 3.2 Her Bir Köpürme Oranı için Kullanılan HCl Hacmi ve Normalitesi

Köpürme Oranı	HCl (ml)	HCl (Normalite)
Yok	20	0.1
Az	40	0.1
Orta	40	0.5
Güçlü	80	0.5

EPA-NP ve Maksimum Nötralizasyon Potansiyeli (MNP) yöntemlerinde, ekstraksiyonda tüketilen asit miktarını belirlemede kullanılan köpürme testi subjektiftir ve testi yapanın muhakemesini gerektirir. Bu nedenle Çizelge 3.3, dört köpürme oranının değerlendirilmesi için testlerde elde edilen tipik nihai pH değeri ve nihai pH değer aralığını göstermektedir. Köpürme oranının tespitinde zorlanılması durumunda bu çizelgedeki değerlerden yararlanılabilir.

Çizelge 3.3 Sobek NP Yöntemini Kullanarak Elde Edilen Değişik Köpürme Oranı Değerlendirmeleri için pH Nihai Noktaları

Köpürme Oranı	Tipik Nihai pH	pH Aralığı
Yok	2.0 – 2.5	1.60 – 5.20
Az	1.5	0.76 – 2.10
Orta	1.0	0.77 – 1.83
Güçlü	0.8	0.35 – 1.07

Tepkime bittikten sonra örnek üzerine distile su ilave edilerek hacim 125 ml'ye tamamlanmış ve 1 dakikalığına kaynatılarak yavaşça oda sıcaklığının üstünde bir sıcaklığa soğumaya bırakılmıştır.

Soğuyan örnek pH metre ve büret kullanılarak pH 7.00'a kadar, kullanılan HCl derişimi ile uyumlu olarak, 0.1 N Merck marka standart Titrisol NaOH ile titre edilmiş ve titrasyon işlemi pH 7.00'da en az 30 saniye sabit kalıncaya kadar sürdürülmüştür.

Ayrıca örneğe paralel olarak bir de kör numune hazırlanarak aynı işlemler bu kör numuneye uygulanmıştır. Aşağıdaki eşitlikler kullanılarak, örneklerin nötralizasyon potansiyelleri tespit edilmiştir.

1. Sabit (C) = (kör içerisindeki asit (ml))/(kör içindeki baz (ml))
2. Asit Tüketimi (ml) = (eklenen asit (ml)) – (eklenen baz (ml) × C)
3. CaCO₃ eşdeğeri ton/1000 ton malzeme=(asit tüketimi (ml))×(25.0)×(eklenen N)

3.2.3.3. Statik Net Asit Üretim (NAG) Yöntemi

Numune, test için %60'ı 38 µm elekten geçecek şekilde öğütülmüştür. 2.5 g öğütülmüş örnek, 500 ml'lik bir beher içerisine konmuş, üzerine pH'ı 4.00 ile 7.00 arasında olan, 250 ml %15'lik Panreac marka H₂O₂ ilave edilmiştir.

Örnek kendiliğinden kaynayınca ya da köpürünceye kadar beklenmiş daha sonra kum ocağında köpürme bitene kadar en az 2 saat yavaş bir şekilde kaynatılmıştır. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulularak son pH <2 olarak kaydedilmiştir. Daha sonra distile su ile 250 ml'ye tamamlanmıştır. Çözelti, Çizelge 3.4'teki gibi son pH derecesine uygun 0.1 M NaOH ile pH 4.5'e kadar titre edilmiş ve örneklerin Net Asit Üretim Potansiyelleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak bulunmuştur.

Çizelge 3.4 Titrasyon için Gerekli NaOH Derişimi

Son pH	NaOH Derişimi
>2	0.10 M
<2	0.50 M

Net asit üretimi (NAG) = $49 \times V \times M/W$ [kg H₂SO₄/ton]

V: titre edilen NaOH hacmi [ml]

M: NaOH'ın molaritesi [mol/litre]

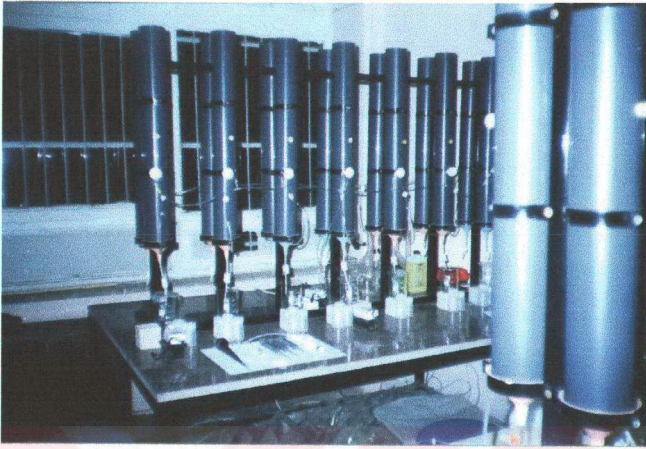
W: örnek ağırlığı [g]

3.2.4. Kinetik AMD Testleri

AMD oluşum mekanizmasının belirlenmesi için her biri 9 cm çapında, 75 cm yüksekliğinde olan 14 adet kolondan oluşan bir kinetik test düzeneği hazırlanmıştır (Şekil 3.4). Her kolonun birer drenaj çıkışı, birer hava bağlantısı mevcuttur. Gerekli hava 2 L/dk. kapasiteli pompalarla sağlanmış ve sisteme gelmeden önce su içerisinden geçirilerek nemlendirilmiştir.

İlgili kolonlarda GFL marka 2108 model saf su cihazında üretilen bi-distile su kullanılmış ve kolona verilme şartı olan 25°C ve bu sıcaklıktaki maksimum O₂ derişimi olan 8.4 mg/L'ye koşullandırılmıştır. 2.0 mg/L çözülmüş O₂ derişimi için su 35°C'ye, 1.0 mg/L çözülmüş O₂ derişimi için ise 45°C'ye ısıtıldıktan sonra azot (N₂) atmosferi altında oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Çözülmüş O₂ derişimleri WTW marka Oxi-340 model oksijen-metre ile tespit edilmiştir.

Kinetik testler ile malzeme tane boyutunun, hava ve su debisinin, suda çözülmüş O₂ derişiminin ve malzeme kalınlığının AMD oluşumu ve çözülmüş metal derişimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla hazırlanan kolonların çalışma şartları Çizelge 3.5'te, kolon doldurma görünüşleri şematik olarak Şekil 3.5'te verilmektedir. Kolonlarda filtrasyon amacıyla Merck marka analiz saflıkta cam yünü kullanılmış ve kolonların üç değişik bölgesine yerleştirilmiştir.



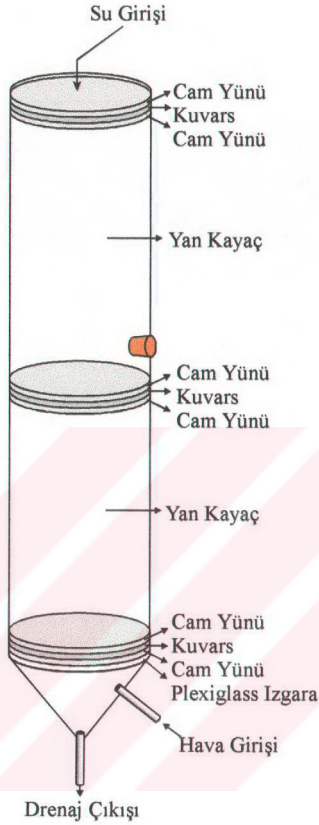
Şekil 3.4 Kinetik Test Düzeneğinin Görünüşü

Çizelge 3.5 Kinetik Test Kolonlarının Çalışma Koşulları

Kolon No	Sıvı türü	Tane boyutu	Su Debisi	Hava debisi	Çözülmüş O ₂ kons.
C#01	Bi-distile su	-25 mm	100 ml/gün	150 ml/dk.	8.4 mg/L
C#02	Bi-distile su	-3.35 mm	100 ml/gün	150 ml/dk.	8.4 mg/L
C#03	Bi-distile su	-0.600 mm	100 ml/gün	150 ml/dk.	8.4 mg/L
C#04	Bi-distile su	-0.600 mm	50 ml/gün	150 ml/dk.	8.4 mg/L
C#05	Bi-distile su	-0.600 mm	250 ml/gün	150 ml/dk.	8.4 mg/L
C#06	Bi-distile su	-0.600 mm	500 ml/gün	150 ml/dk.	8.4 mg/L
C#07	Bi-distile su	-0.600 mm	100 ml/gün	75 ml/dk.	8.4 mg/L
C#08	Bi-distile su	-0.600 mm	100 ml/gün	500 ml/dk.	8.4 mg/L
C#09	Bi-distile su	-0.600 mm	100 ml/gün	Yok	8.4 mg/L
C#10	Bi-distile su	-0.600 mm	100 ml/gün	150 ml/dk.	2.0 mg/L
C#11	Bi-distile su	-0.600 mm	100 ml/gün	150 ml/dk.	1.0 mg/L
C#12	Bi-distile su	-0.600 mm	250 ml/gün	150 ml/dk.	8.4 mg/L
C#13	S1*	-0.600 mm	240 ml/gün	150 ml/dk.	8.4 mg/L
C#14	S2**	-0.600 mm	230 ml/gün	150 ml/dk.	8.4 mg/L

* S1: C#12 kolonundan alınan drenaj çözeltisi

** S2: C#13 kolonundan alınan drenaj çözeltisi



Şekil 3.5 Kolon Doldurma Planının Şematik Görünümü

Kinetik test kolonları çalışmaya başladıktan 1 ila 2 hafta sonra drenaj çözeltileri alınmaya başlanmıştır. Başlangıçta 12 saatte bir daha sonra günde 1 kez drenaj çözeltileri kolonlardan deşarj edilmiştir. Drenaj çözeltilerinin, alındıktan hemen sonra WTW marka pH-330 model pH-metre ile pH ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca kolonlardan alınan drenaj çözeltileri, başlangıçtan itibaren 12 saat, 24 saat, 2 gün, 4 gün, 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ... 19 hafta şeklinde birleştirilerek çözülmüş Fe, Cu, Cd, Ni, Pb, Sr, Mn, Zn, Co, Ca, Mg, Na, K, Al ve Si metal iyonları ile SO_4 ve Cl anyon derişimleri belirlenmiştir.

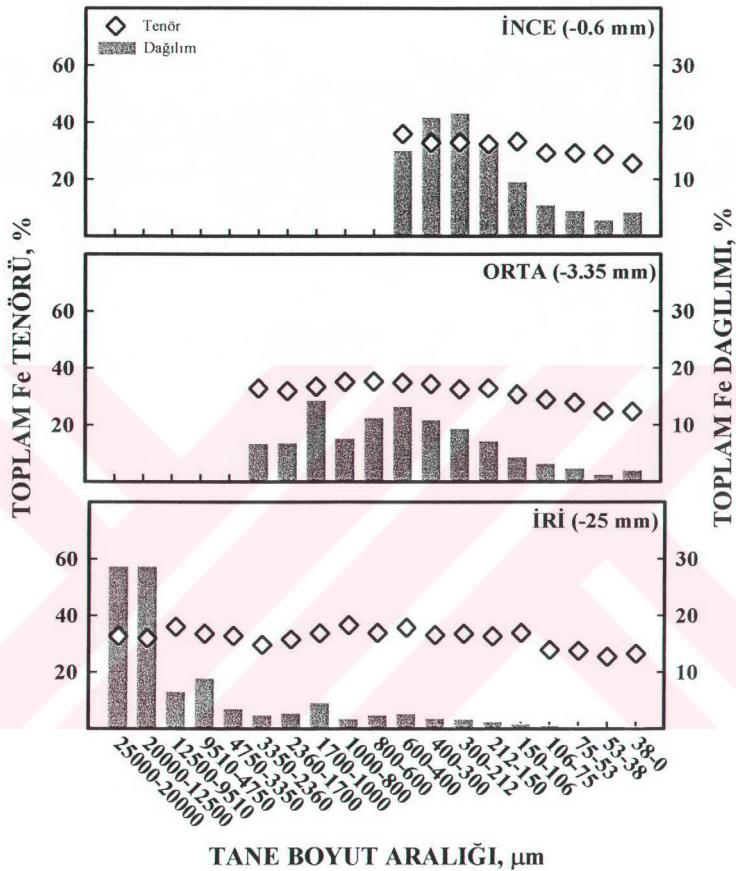
BÖLÜM DÖRT

BULGULAR VE İRDELEME

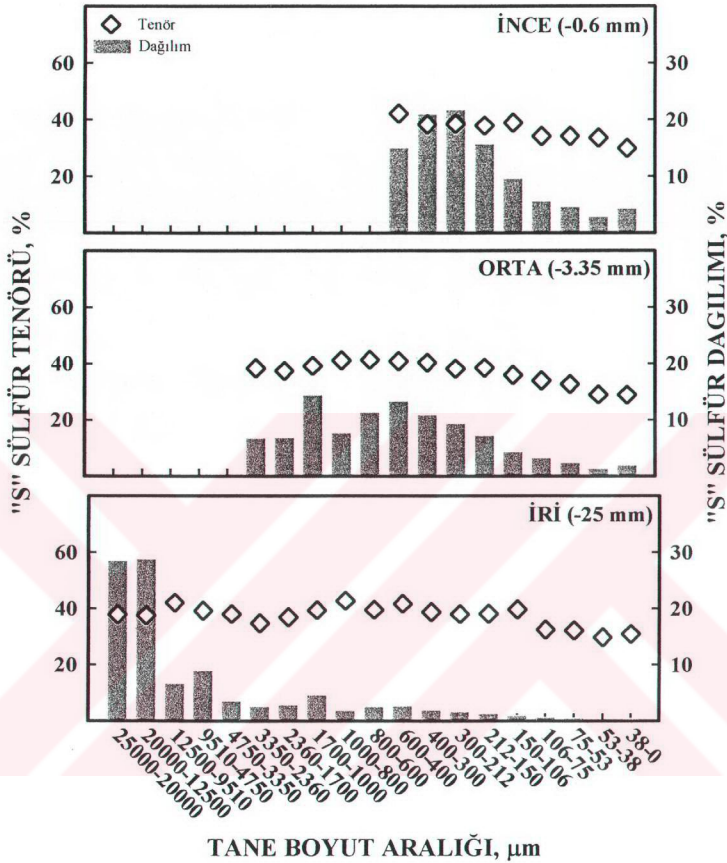
4.1. Kimyasal Analiz

Bölüm 3.1.2.1’de anlatılan yöntemlerle iri (-25 mm), orta (-3.35 mm) ve ince (-0.6 mm) boyutlardaki örneklerin tüm fraksiyonlarına uygulanan kimyasal analizler sonucunda fraksiyonlarına göre ince boyutlu malzemenin Fe tenörünün %35.6 ile %36.1, orta boyutlu malzemenin Fe tenörünün %24.7 ile %35.4 ve iri boyutlu malzemenin Fe tenörünün %25.5 ile %36.6 arasında, Fe dağılımının ise ince boyutlu malzemede %2.83 ile %21.69, orta boyutlu malzemede %1.26 ile %14.3 ve iri boyutlu malzemede ise %0.26 ile %28.62 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 4.1).

Fe tenörleri her üç boyuttaki malzemenin fraksiyonlarına göre büyük değişkenlik göstermezken, ince boyutlu malzemede, fraksiyonların % ağırlıklarına paralel olarak Fe içeriğinin %80’i ilk dört fraksiyonda toplanmış, ince fraksiyonlara doğru bu içerik azalmıştır. Orta boyutlu malzemenin iri fraksiyonlarında Fe dağılımı yaklaşık %6 iken orta fraksiyonlara doğru yaklaşık %13’lere kadar yükselmiş ve ince fraksiyonlara doğru azalmıştır. İri boyutlu malzemede Fe içeriğinin yaklaşık %60’ı ilk iki fraksiyondadır. İnce fraksiyonlara doğru bu içerik azalarak son fraksiyonda %0.32 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.1 İnce, Orta ve İri Boyutlu Malzemelerin Fraksiyonlarına göre Toplam Fe Tenör ve Dağılım Grafikleri



Şekil 4.2 İnce, Orta ve İri Boyutlu Malzemelerin Fraksiyonlarına göre Sülfür Tenör ve Dağılım Grafikleri

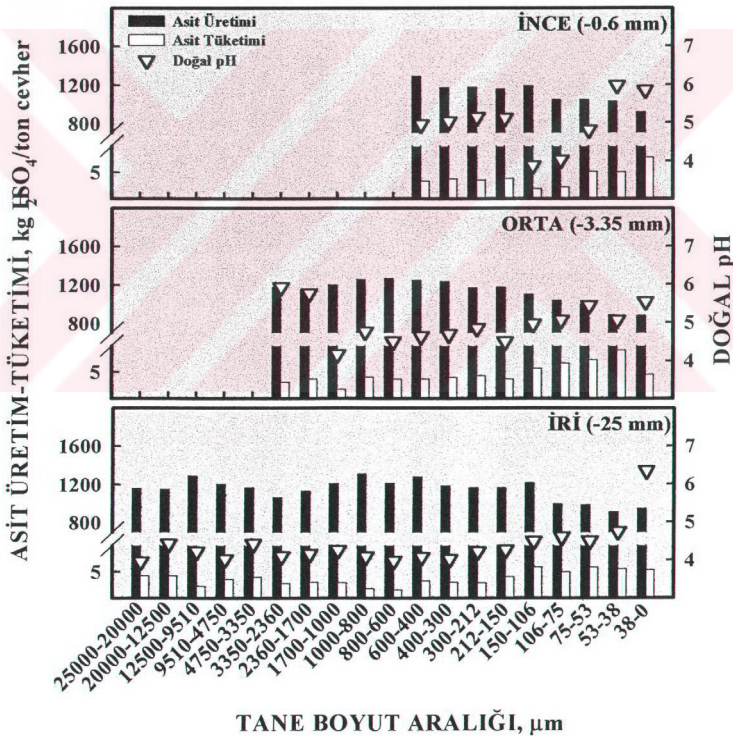
Şekil 4.2'de tüm malzemelerin fraksiyonlarına göre Sülfür tenör ve dağılımları görülmektedir. Mevcut sülfürün çok büyük bir kısmı piritin bünyesinde olmasından dolayı sülfür tenör ve dağılımları, Fe tenör ve dağılım sonuçlarına benzerlik göstermektedir. Buna göre ince boyutlu malzemenin S tenörleri %30 ile %42.2 arasında, orta boyutlu malzemenin S tenörleri %28.9 ile %41.3 ve iri boyutlu malzemenin S tenörleri ise %29.8 ile %42.8 arasında değişmektedir.

Cu, Cd, Ni, Pb, Sr, Mn, Zn, Co, Ca, Mg, Na, K, Al, Si, Cr ve Mo metal tenörleri fraksiyonlara göre değişiklik göstermektedir. Bu metal tenör ve dağılımları Ek II'de verilmektedir.

4.2. Statik Testler

4.2.1. BC Research Inc. Başlangıç Testi

Tüm malzemelerin fraksiyonlarına uygulanan BC Research Inc. Başlangıç testi ile elde edilen doğal pH ve asit tüketim değerleri ile fraksiyonların içerdiği toplam S değerlerinden stokiometrik olarak hesaplanmış asit tüketim değerleri Şekil 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3 İnce, Orta ve İri Boyutlu Malzemelerin Fraksiyonlarına göre Doğal pH, Asit Üretim ve Tüketim Grafikleri

İnce ve orta boyutlu malzemelerde asit üretim ve tüketim potansiyeli değerleri düzenli dağılmaktadır. Genel olarak tane iriliği azaldıkça asit üretim potansiyeli azalırken asit tüketim potansiyeli artmaktadır. Asit üretim potansiyeli değerleri ince boyutlu malzeme için 920 kg/t ile 1290 kg/t, orta boyutlu malzeme için 880 kg/t ile 1265 kg/t arasında değişirken, asit tüketim potansiyeli değerleri ince boyutlu malzeme için 1.9 kg/t ile 7.75 kg/t, orta boyutlu malzeme için 1.75 kg/t ile 9 kg/t arasında değişmektedir.

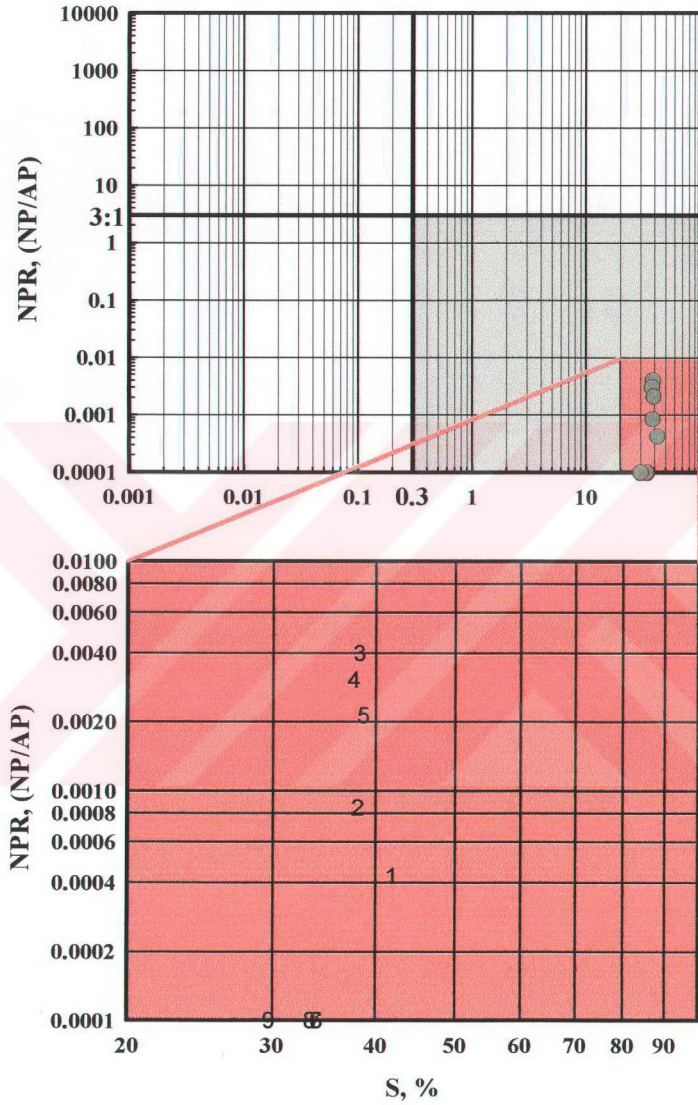
İri boyutlu malzemenin asit üretim ve tüketim potansiyeli değerleri fraksiyonlara bağlı olmaksızın değişken dağılım göstermektedir. Ancak ince fraksiyonlara doğru gidildikçe asit üretim potansiyeli azalırken asit tüketim potansiyeli artmaktadır. Buna göre iri malzeme için asit üretim potansiyeli değerleri 910 kg/t ile 1310 kg/t arasında, asit tüketim potansiyeli değerleri ise 1.6 kg/t ile 5.8 kg/ton arasında değişmektedir. Her üç boyuttaki malzeme için doğal pH değerleri genel olarak asit tüketim potansiyeli değerleri arttıkça yükselmekte ve 4 ile 6 arasında değişmektedir.

Malzemelerin asit üretim potansiyeli değerleri, asit tüketim potansiyeli değerlerinin yaklaşık 100 ile 750 katı arasında değişmektedir.

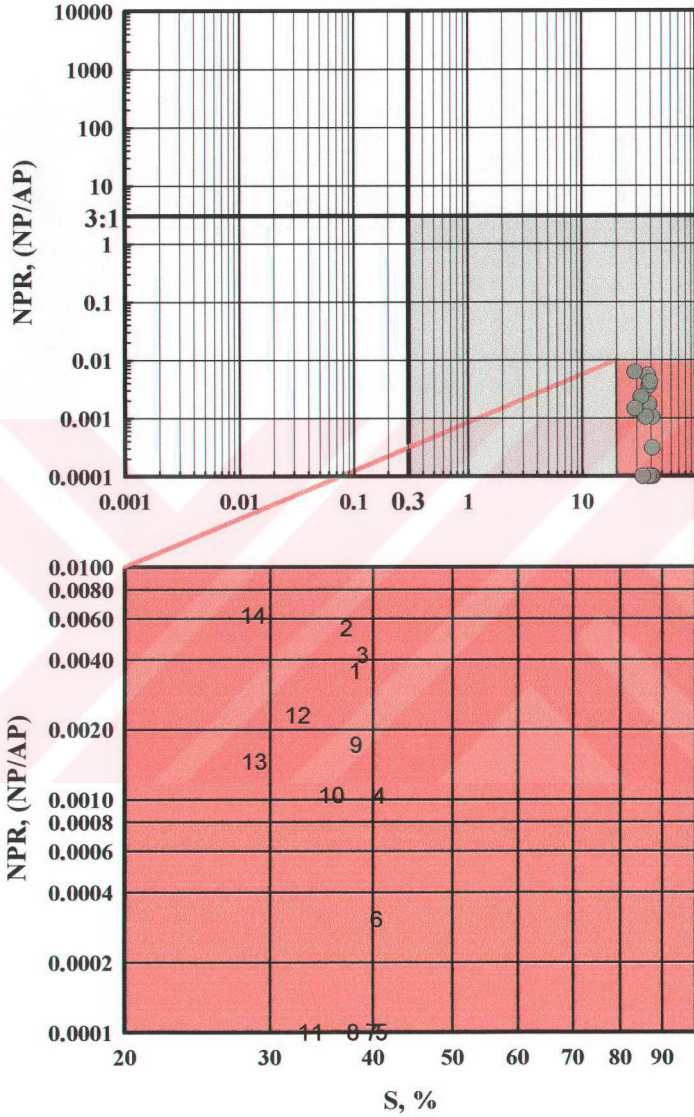
Genel olarak tane iriliğinin küçülmesiyle asit üretim potansiyelinin azalması ve göreceli olarak asit tüketim potansiyelinin artması, asit üretiminde aktif rol oynayan piritin kristal yapıda olması ve sertliği nedeniyle kırma ve öğütme işlemleri sırasında iri boyutlarda kalmasına bağlanabilir.

4.2.2. Nötralizasyon Potansiyeli – EPA (Sobek) Yöntemi

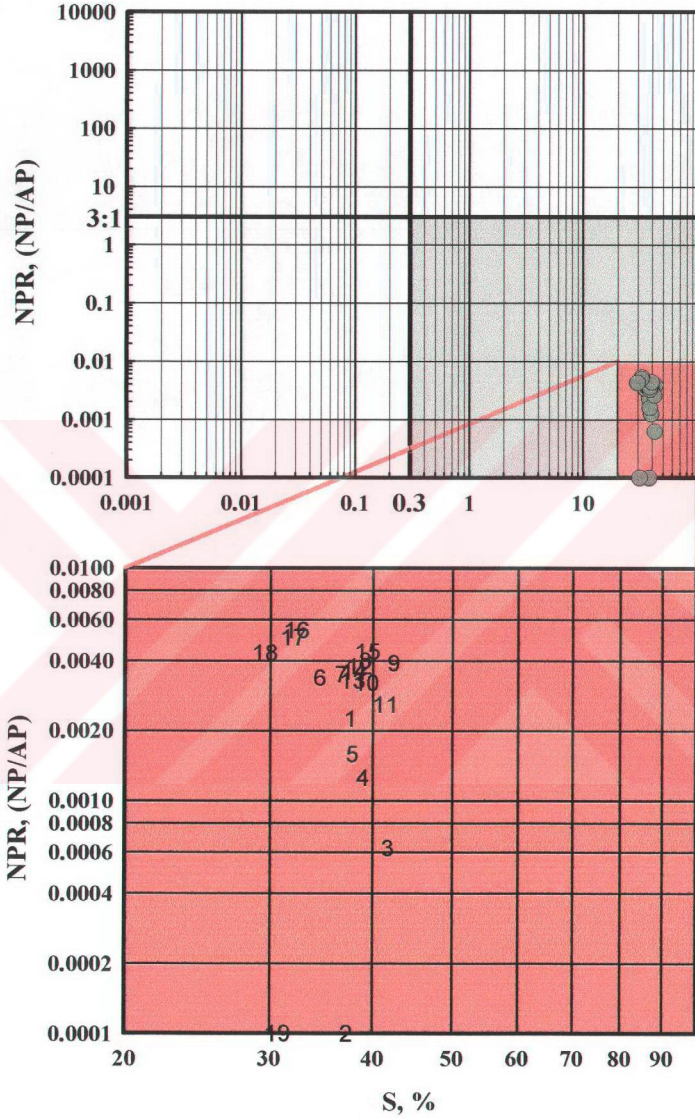
İnce, orta ve iri boyutlu malzemelere ait fraksiyonların EPA-Sobek yöntemi kullanılarak belirlenen nötralizasyon potansiyelleri (NP), toplam S değerlerinden hesaplanan asit üretim potansiyellerine (AP) oranlanarak her fraksiyon için nötralizasyon potansiyel oranları (NPR) hesaplanmıştır. NPR değerleri ile %S değerleri kullanılarak çizilen asit üretim risk grafikleri, ince boyutlu malzeme için Şekil 4.4, orta boyutlu malzeme için Şekil 4.5 ve iri boyutlu malzeme için Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.4 İnce Boyutlu Malzeme için NPR – %S Karşılaştırması (Grafiklerdeki 1, en iri tane fraksiyonunu; 9, en ince tane fraksiyonunu temsil etmektedir)



Şekil 4.5 Orta Boyutlu Malzeme için NPR – %S Karşılaştırması (Grafiklerdeki 1, en iri tane fraksiyonunu; 14, en ince tane fraksiyonunu temsil etmektedir)



Şekil 4.6 İri Boyutlu Malzeme için NPR – %S Karşılaştırması (Grafiklerdeki 1, en iri tane fraksiyonunu; 19, en ince tane fraksiyonunu temsil etmektedir)

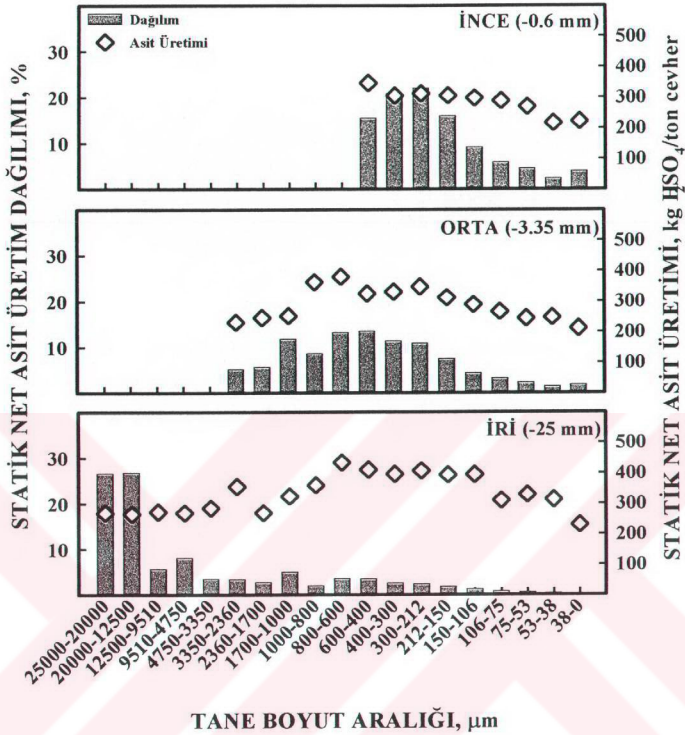
EPA (Environmental Protection Agency) – Sobek yöntemiyle yapılan nötralizasyon potansiyeli test sonuçlarına göre nötralizasyon potansiyeli değerleri ince boyutlu cevher için 0.5 ile 4.8, orta boyutlu cevher için 0.4 ile 6.4, iri boyutlu cevher için 0.8 ile 5.5 ton $\text{CaCO}_3/1000$ ton arasında değişmektedir.

NPR – %S grafiklerinde, gri bölgenin dışında kalan alanlardaki malzemelerin asidik maden drenajı üretmedikleri söylenebilir. Gri bölgede kalan malzemeler asidik maden drenajı üretebilirler ve bu malzemelere bir sonraki aşama olan kinetik testlerin uygulanması gerekmektedir. Buna göre malzemelerin tüm fraksiyonları gri bölge olarak tanımlanan alan içinde bulunmaktadır ki, bu testten önce yapılan BCRI başlangıç testinde de malzemelerin asit üretim potansiyellerinin asit tüketim potansiyellerinden çok daha fazla olduğu görülmektedir.

4.2.3. Statik Net Asit Üretim (NAG) Yöntemi

Bu test yönteminde malzemelerdeki mevcut tüm sülfürü, laboratuvar koşullarında hızlı bir şekilde sülfürik aside dönüştürmek suretiyle malzemelerin asit üretim potansiyellerini uygulamalı olarak hesaplamak amaçlanmıştır. Yapılan testler sonucunda elde edilen asit üretim potansiyelleri ve bunların fraksiyonlara göre dağılımları Şekil 4.7’de gösterilmektedir.

Grafiklere göre, malzemelerin tüm fraksiyonları asit üretmektedir. İri ve orta boyuttaki malzemede net asit üretimi değerleri fraksiyonlara göre sırasıyla 230–390 ve 210–380 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ton}$ arasında değişmektedir. İnce boyuttaki malzemenin tane iriliği azaldıkça statik net asit üretim (NAG) değerleri de 350’den 210 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ton}$ ’a doğru azalmaktadır.

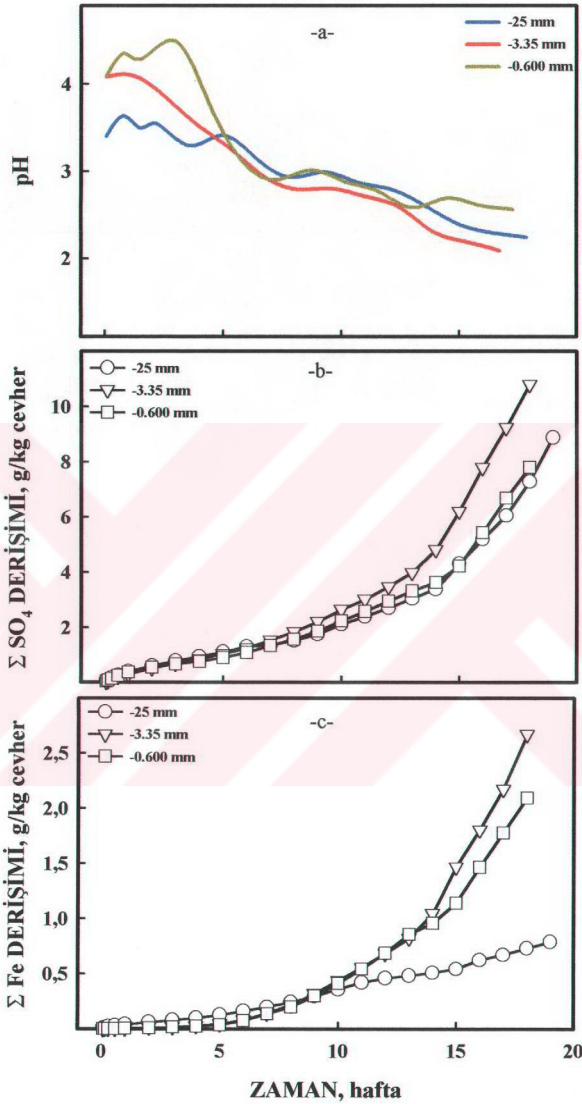


Şekil 4.7 İnce, Orta ve İri Boyutlu Malzemelerin Fraksiyonlarına göre Statik Net Asit Üretim (NAG) ve Dağılım Grafikleri

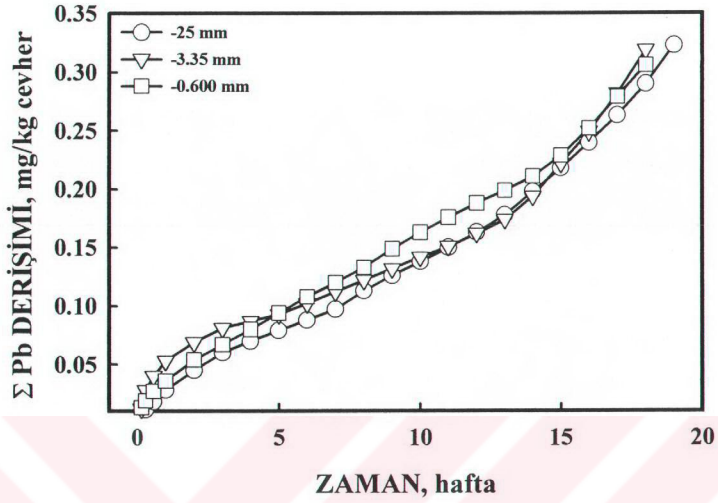
4.3. Kinetik Testler

4.3.1. Tane Boyutunun Etkisi

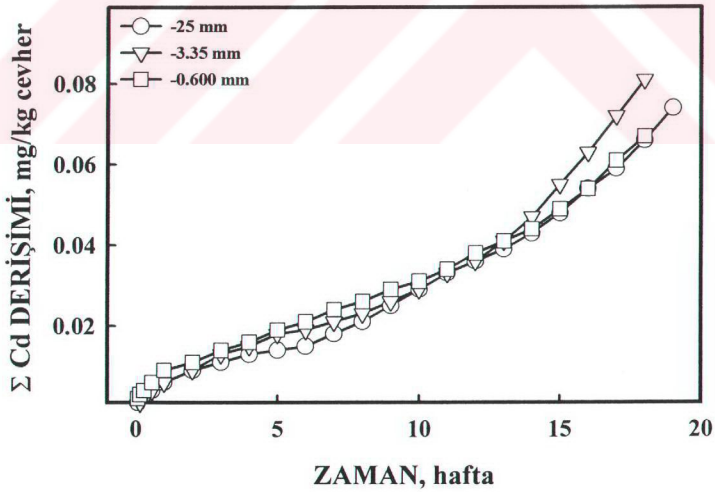
Malzemenin tane boyutunun asidik maden drenajına etkisini belirlemek üzere 3 ayrı tane boyutu (-25 mm, -3.35 mm ve -0.6 mm) denenmiştir. Bu denemeler sırasında her üç kolona da beslenen su şartları (tür, debi ve çözünmüş O₂ derişimi) ve hava debisi sabit tutulmuştur. 19 hafta süresince pH değişimleri, çözünmüş kümülatif SO₄, toplam Fe, Pb ve Cd miktarları sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



Şekil 4.8 Tane Boyutunun Zamana göre pH (a), Çözülmüş Σ SO₄ (b) ve Σ Fe Derişimine (c) Etkisi



Şekil 4.9 Tane Boyutunun Zamana göre Çözünmüş Σ Pb Derişimine Etkisi



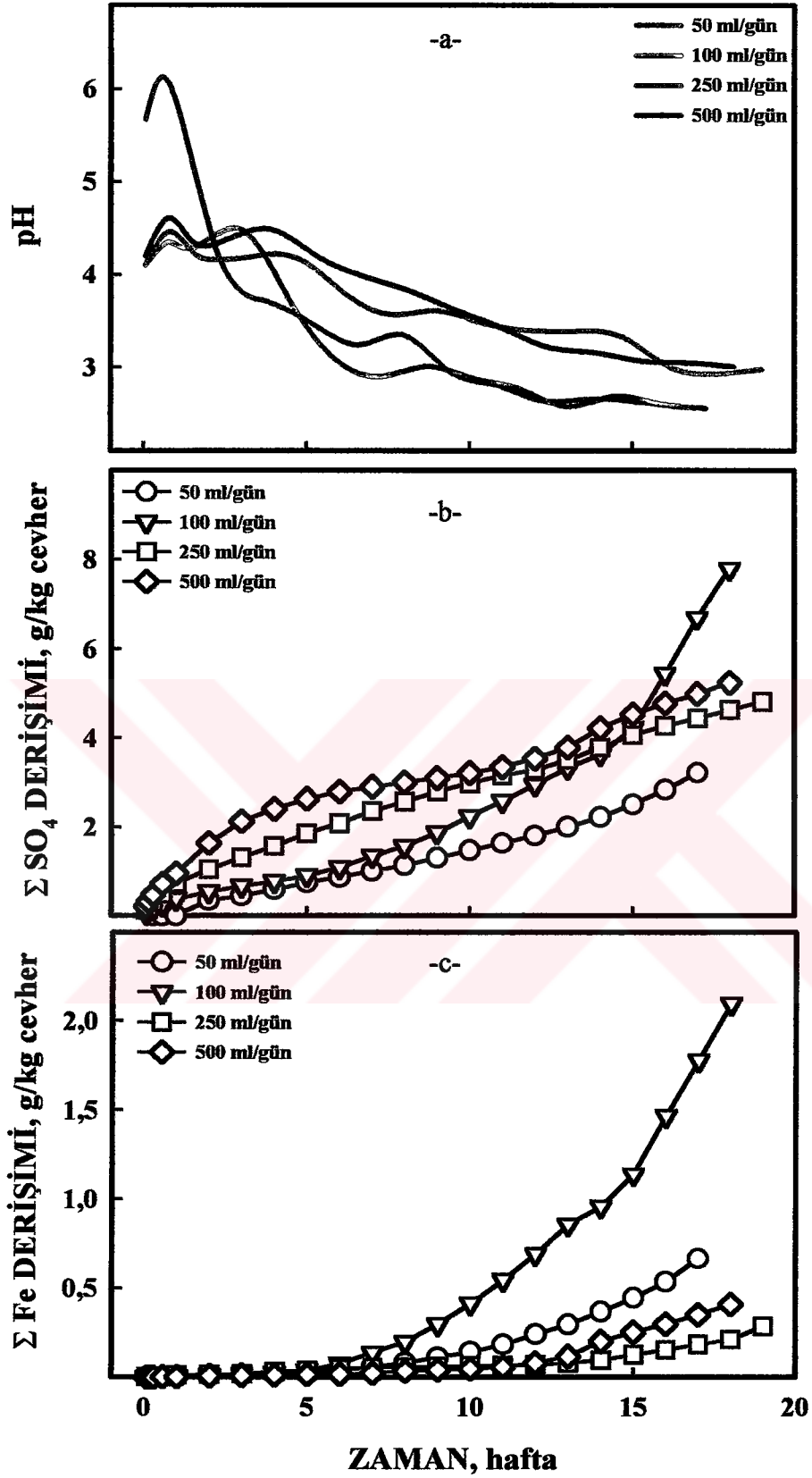
Şekil 4.10 Tane Boyutunun Zamana göre Çözünmüş Σ Cd Derişimine Etkisi

Şekil 4.8-a'dan görülebileceği gibi pH değerleri başlangıçta 3.5-4 arasında iken ilk 2-3 hafta boyunca bir miktar yükselmiş, işlem sonunda orta boyuttaki malzemede yaklaşık 2'ye, ince boyutlu malzemede 2.6'ya, iri boyutlu malzemede ise 2.3'e düşmüştür. Başlangıçta pH'ın bu kadar düşük olmasının nedeni, işleme başlamadan önce malzeme yüzeyinde oluşan oksidasyona bağlanabilir. Çözülmüş ΣSO_4 ve Σ toplam Fe değerleri işlem sonunda pH'a bağlı olarak sırasıyla orta boyutlu malzemede yaklaşık 11 g/kg – 2.7 g/kg, ince boyutlu malzemede 7.5 g/kg – 2 g/kg, iri boyutlu malzemede ise 7 g/kg – 0.75 g/kg olarak gerçekleşmiştir. Bu durumda orta boyutlu malzemede AMD tepkimelerinin diğer boyutlara göre daha hızlı ilerlediği görülmektedir. Bunun nedeni, orta boyutlu malzemenin iri boyutlu malzemeye göre daha serbest yüzeye sahip olması, ince boyutlu malzemeye göre ise daha homojen bir şekilde hava ve su ile temas etmesi (havalandırılması) olduğu düşünülmektedir. Ayrıca tane boyutunun küçülmesi ile yüzeyden iyon aktarımı güçleşmektedir. 14. haftadan sonra orta ve ince boyutlu malzemelerde çözünen Fe miktarında görünür bir artış gerçekleşirken iri boyutlu malzemede bu artışı görmek mümkün olmamaktadır. Bunun nedeninin ise Tepkime 3'te görüldüğü gibi Fe'in hidroliz olarak hidroksit halinde çökmesi şeklinde açıklamak mümkündür.

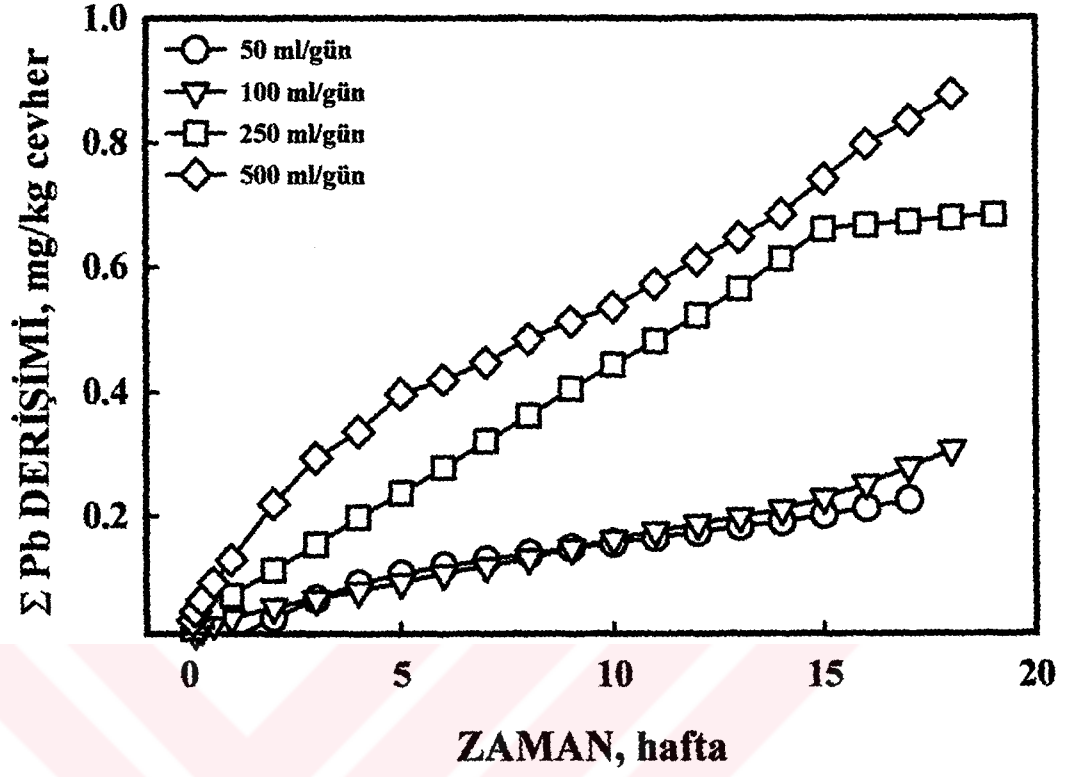
Pb ve Cd'nin çözünme grafiklerine bakıldığında, tane boyutu ile bu metallerin çözünmesi genelde bir değişiklik göstermemektedir. İşlem sonunda çözünen kümülatif Pb ve Cd miktarları sırasıyla ince boyutlu malzemede 0.306 mg/kg, 0.067 mg/kg, orta boyutlu malzemede 0.319 mg/kg, 0.081 mg/kg, iri boyutlu malzemede ise 0.323 mg/kg, 0.074 mg/kg olarak gerçekleşmiştir.

4.3.2. Su Debisinin Etkisi

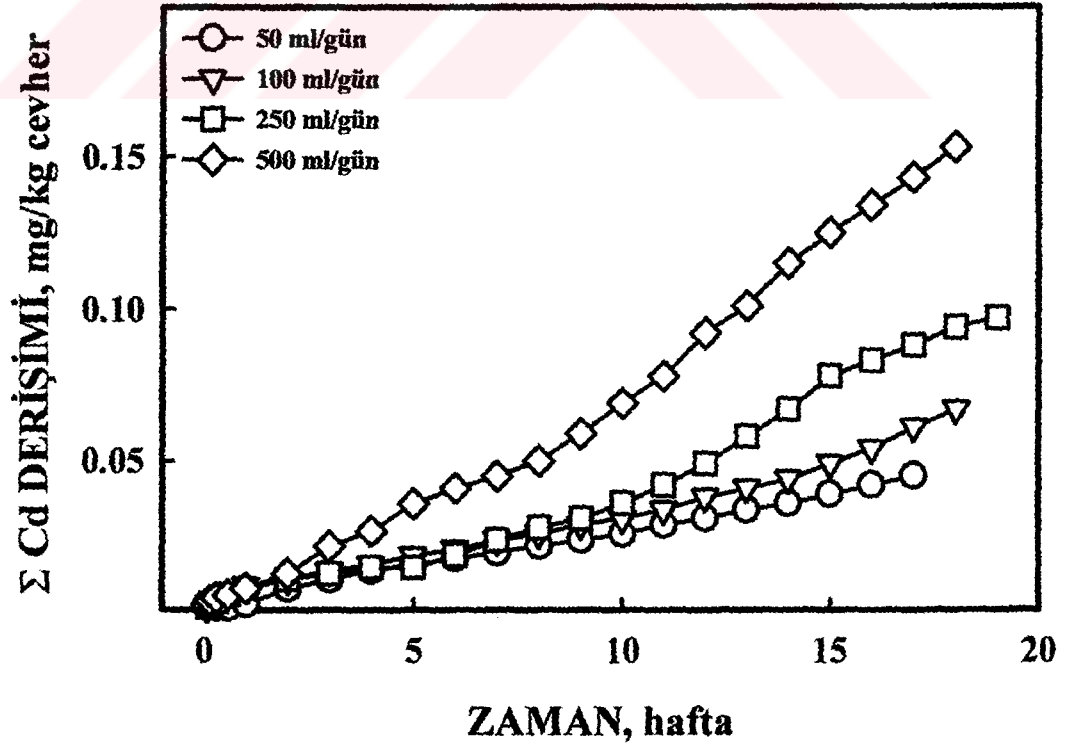
Su debisinin AMD oluşumuna etkisini belirlemek için 4 ayrı su debisi kullanılmıştır (50, 100, 250, 500 ml/gün). Bu denemeler sırasında her dört kolona beslenen diğer su şartları (tür ve çözülmüş O_2 derişimi), hava debisi ve malzeme tane boyutu sabit tutulmuştur. 19 hafta süresince pH değişimleri, çözülmüş kümülatif SO_4 , toplam Fe, Pb ve Cd miktarları sırasıyla Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te gösterilmektedir.



Şekil 4.11 Su Debisinin Zamana göre pH (a), Çözünmüş ΣSO_4 (b) ve ΣFe Derişimine (c) Etkisi



Şekil 4.12 Su Debisinin Zamana göre Çözünmüş Σ Pb Derişimine Etkisi



Şekil 4.13 Su Debisinin Zamana göre Çözünmüş Σ Cd Derişimine Etkisi

Şekil 4.11-a'ya bakıldığında 100, 250 ve 500 ml/gün su beslenen kolonların başlangıç pH'ları yaklaşık 4.0, 50 ml/gün su beslenen kolonun başlangıç pH değeri ise yaklaşık 5.5 olmuştur. İlk 3-4 gün boyunca tüm kolonların pH değerleri küçük bir artış gösterdikten sonra düşmeye başlamış ve işlem sonunda sırasıyla pH değerleri 2.6, 2.6, 3.0 ve 3.1'e düşmüştür.

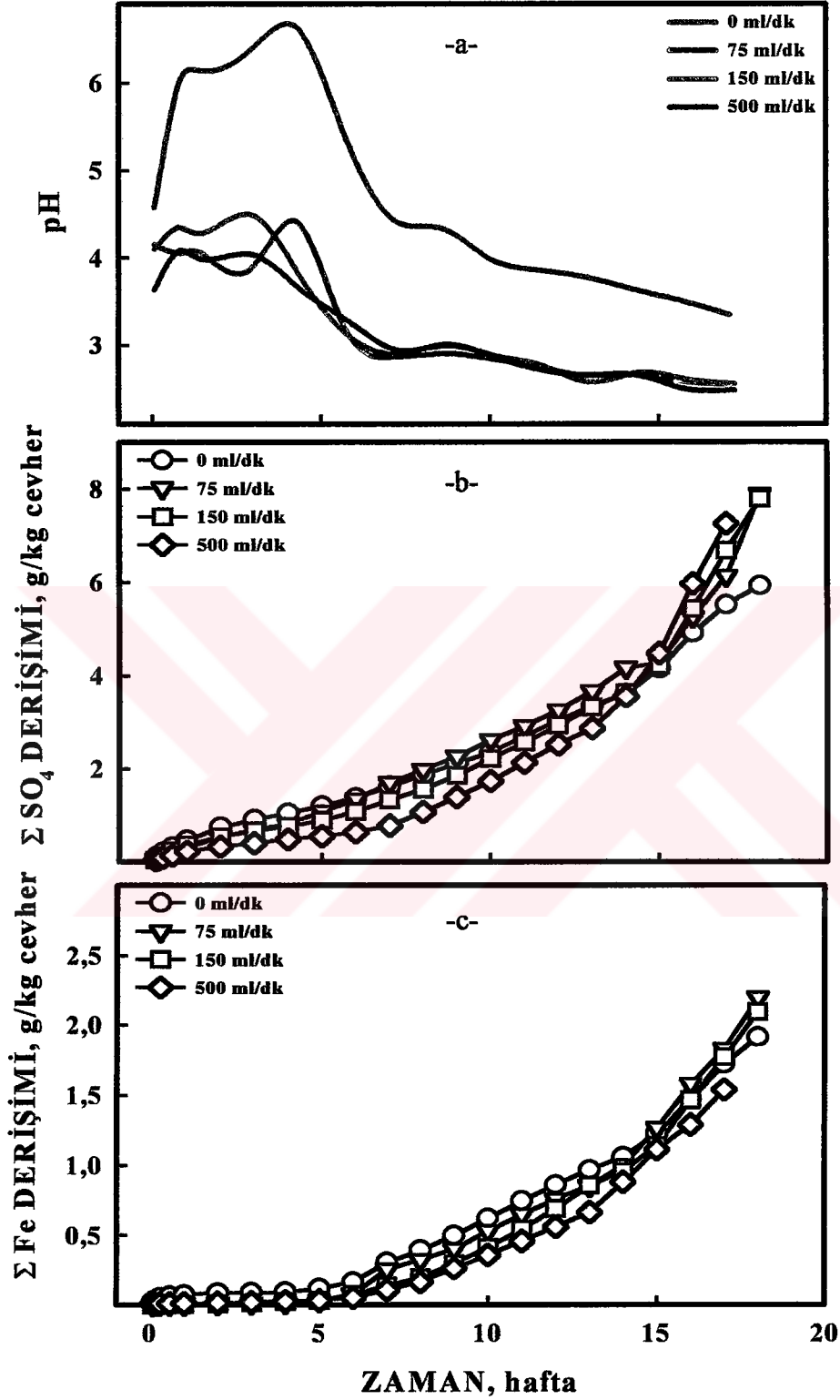
Çözünmüş ΣSO_4 değerlerine bakıldığında, 100 ml/gün debide su beslenen kolonun işlem sonundaki çözünmüş ΣSO_4 değeri yaklaşık 7.5 g/kg değeri ile diğer kolonlardan çok daha fazla olmuştur. 500 ml/gün su beslenen kolon için çözünmüş ΣSO_4 miktarı 5.1, 250 ml/gün su beslenen kolon için 4.8, 50 ml/gün su beslenen kolon için 3.3 g/kg olarak gerçekleşmiştir. Görüldüğü gibi 100 ml/gün su debisi olan kolondaki AMD tepkimeleri daha hızlı ilerlemektedir. Buna neden olarak, 50 ml/gün su debisinin AMD tepkimelerinin hızlı ilerlemesi için yeterli olmaması, 250 ve 500 ml/gün su beslenen kolonlarda ise pH'ın diğerlerine göre daha yüksek seyretmesi olduğu düşünülmektedir. AMD tepkimelerinin ilerleme hızında, pH'ın 1.5-3.5 arasında olduğu durumlarda bakterilerin rolü olduğu bilinmektedir. Çözünmüş toplam Fe miktarları için sıralama 100>50>500>250 ml/gün şeklinde gerçekleşmiştir. Burada da pH'ın Fe derişimleri üzerine etkisini görmek mümkündür. pH'ın yüksek kaldığı 250 ve 500 ml/gün su debili kolonlarda Fe derişiminin hidroliz nedeniyle düşük kaldığı düşünülmektedir.

Çözünmüş Pb ve Cd miktarlarında ise su debisinin önemli bir etkisi görülmektedir. Su debisi arttıkça çözünmüş Pb ve Cd miktarları da artmaktadır. İşlem sonunda Pb miktarları sırasıyla 0.22, 0.3, 0.68, 0.9 mg/kg, Cd miktarları ise 0.05, 0.06, 0.09, 0.15 mg/kg olarak gerçekleşmiştir.

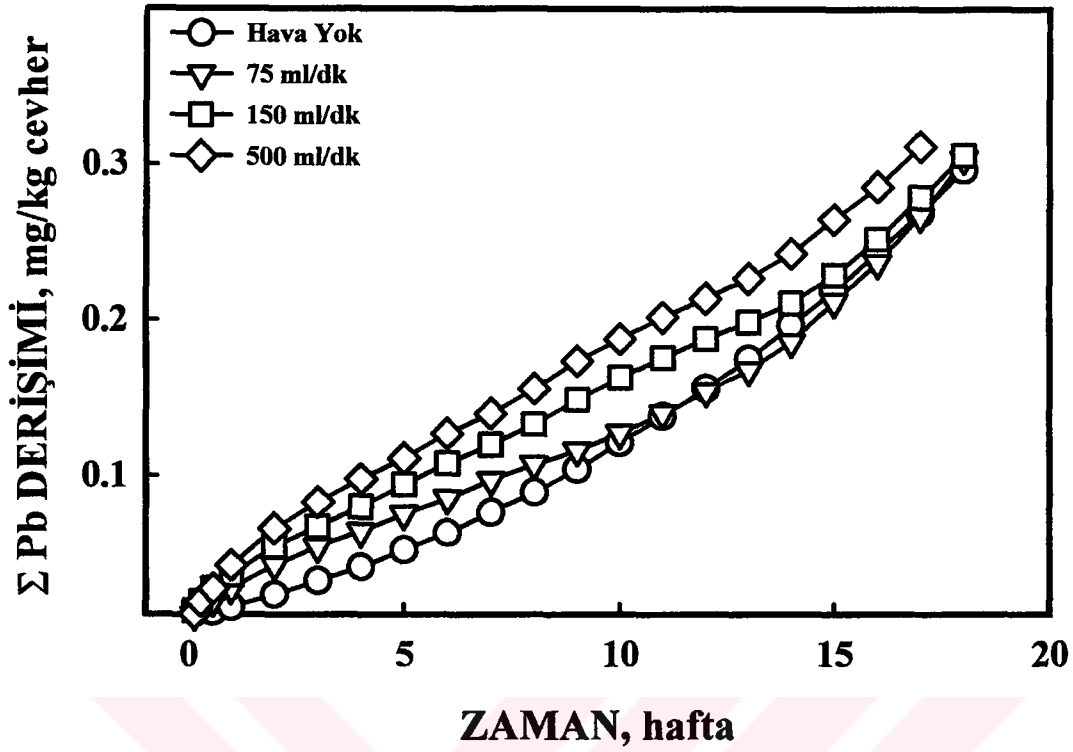
4.3.3. Hava Debisinin Etkisi

AMD oluşumuna hava debisinin etkisini belirlemek için 4 ayrı hava debisi kullanılmıştır (0, 75, 150, 500 ml/dk). Bu denemeler sırasında her dört kolona beslenen su şartları (tür, debi ve çözünmüş O_2 derişimi) ve malzeme tane boyutu sabit tutulmuştur. 18 hafta süresince pH değışimleri, çözünmüş kümülatif SO_4 ,

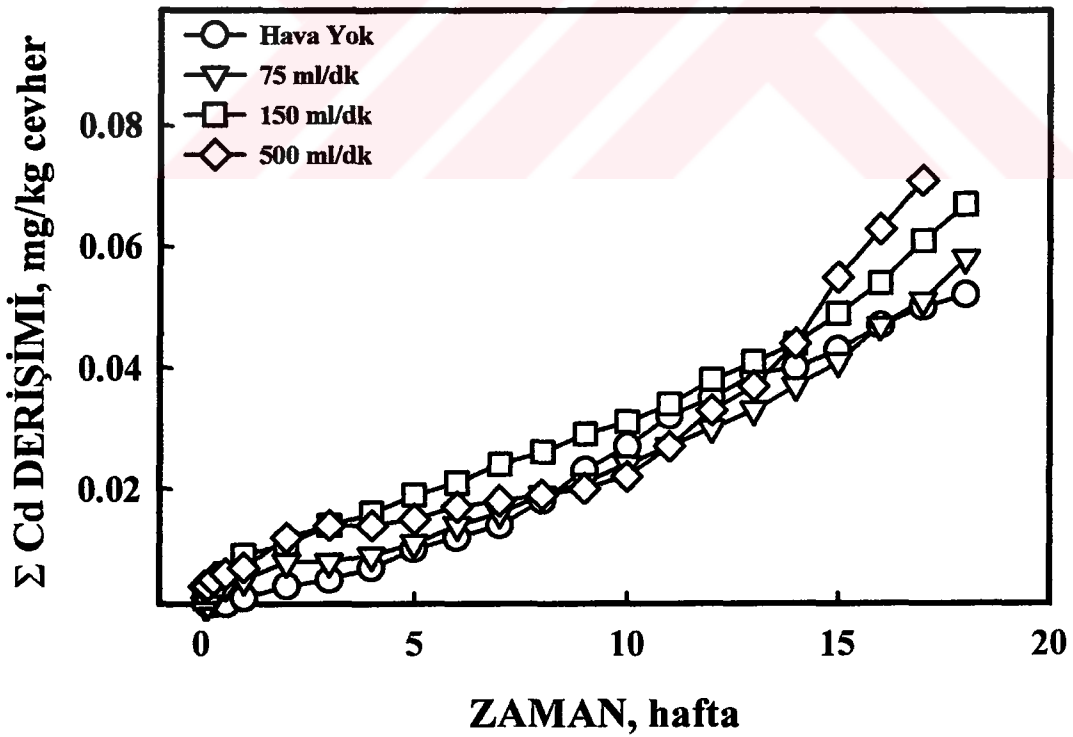
toplam Fe, Pb ve Cd miktarları sırasıyla Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterilmektedir.



Şekil 4.14 Hava Debisinin Zamana göre pH (a), Çözünmüş ΣSO_4 (b) ve ΣFe Derişimine (c) Etkisi



Şekil 4.15 Hava Debisinin Zamana göre Çözünmüş ΣPb Derişimine Etkisi



Şekil 4.16 Hava Debisinin Zamana göre Çözünmüş ΣCd Derişimine Etkisi

Hava debisinin pH, çözülmüş kümülatif SO₄ ve toplam Fe miktarları üzerine etkisini gösteren Şekil 4.14-a'ya bakıldığında, hava varlığında pH'ın büyük değişimler göstermediği, ancak havanın olmadığı durumda belirgin şekilde yüksek kaldığı görülmektedir. Başlangıçta pH 3.7-4.5 arasındayken, havanın olmadığı kolonun pH'ı 5. hafta süresince 6.8'e kadar yükselmiş, sonra 7. haftaya kadar hızlı bir şekilde düşmüş ve işlem sonunda pH yaklaşık 3.5 olarak gerçekleşmiştir. 75, 150 ve 500 ml/dk hava verilen kolonların son pH'ları ise yaklaşık 2.5 olmuştur.

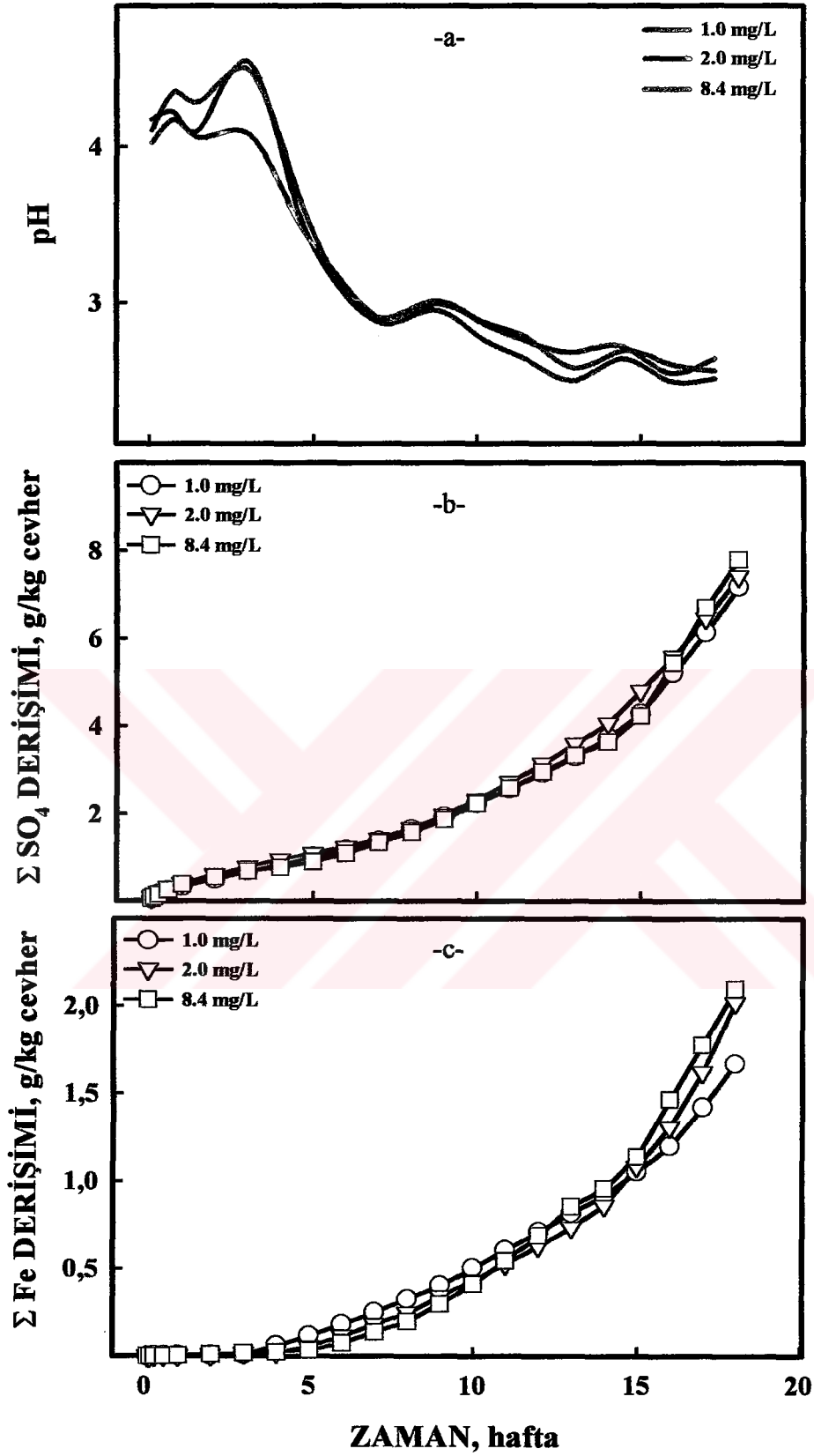
Çözülmüş SO₄ ve Fe miktarları işlem süresince büyük değişiklik göstermemiş, ancak 15. haftadan sonra hava verilen kolonlarda çözünen SO₄ miktarlarında bir artış gözlenirken, hava verilmeyen kolonda bu artış gerçekleşmemiştir. Çözülmüş Fe miktarlarında da hava debisinin etkisi belirgin bir şekilde gözlenmemiş olsa da hava verilmeyen kolondan alınan drenaj sızmaları içindeki Fe, kısa bir süre sonra hidroliz olarak demir hidroksit halinde çökmüştür. Bu olayda, hava verilmeyen kolondan alınan drenaj sızmalarının pH'ının yüksek olmasının etkisi olduğu düşünülmektedir.

Grafiklerden, hava verilmeyen kolonda da AMD tepkimelerinin gerçekleştiği görülmektedir. AMD tepkimelerinin ilerleyebilmesi için sülfür kükürdü, su ve oksijene ihtiyaç vardır. Büyük bir ihtimalle bu kolona hava verilmemiş olsa da tepkimeler için gerekli oksijen su içinde çözülmüş olan oksijenden karşılanmaktadır.

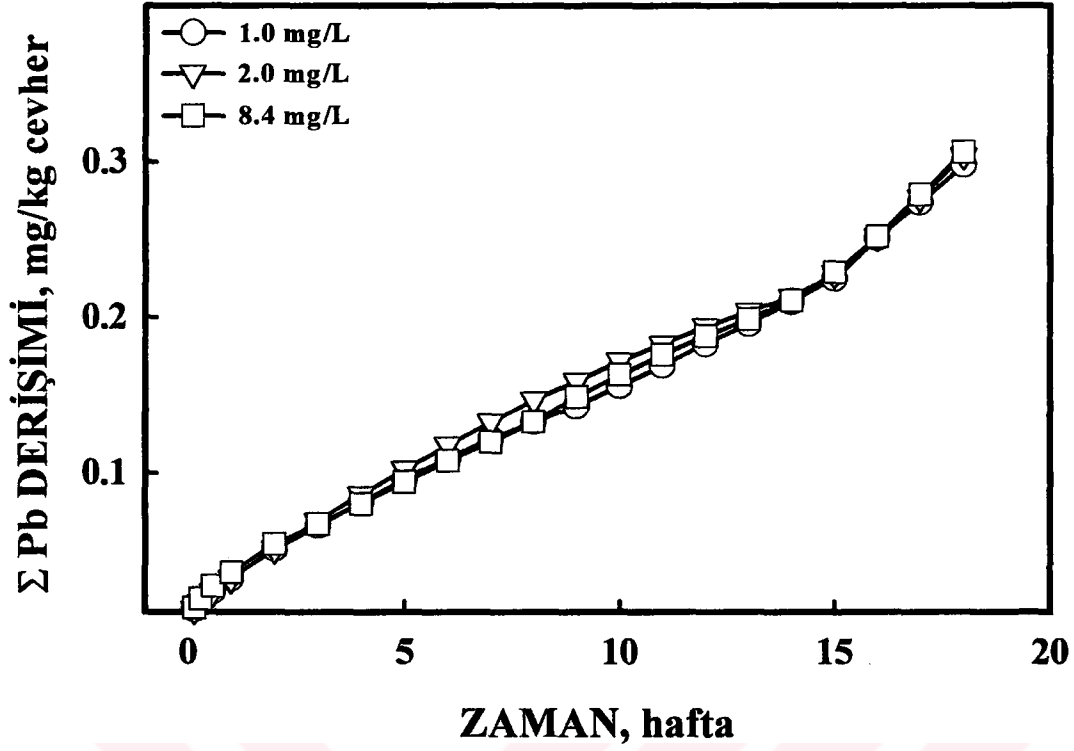
Çözülmüş kümülatif Pb ve Cd miktarlarına hava debisine göre önemli derecede değişiklik olmamasına karşın kolonlar 500>150>75>0 ml/dk hava şeklinde sıralanmaktadır. İşlem sonunda ΣPb miktarları 0.29-0.3 mg/kg, ΣCd miktarları ise 0.05-0.07 mg/kg arasında değişmektedir.

4.3.4. Suda Çözülmüş O₂ Derişiminin Etkisi

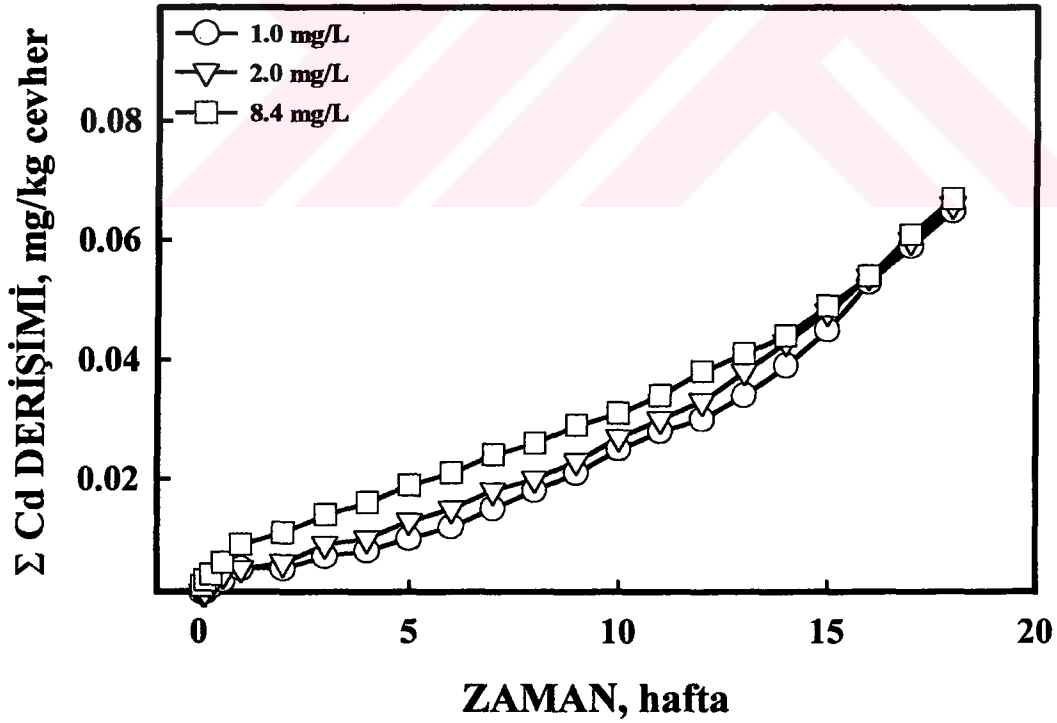
AMD oluşumuna suda çözülmüş O₂ derişiminin etkisini belirlemek için 3 ayrı O₂ derişimi kullanılmıştır (1.0, 2.0, 8.4 mg/L). Bu denemeler sırasında her üç kolona beslenen diğer su şartları (tür ve debi), hava debisi ve malzeme tane boyutu sabit tutulmuştur. 18 hafta süresince pH değişimleri, çözülmüş kümülatif SO₄, toplam Fe, Pb ve Cd miktarları sırasıyla Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da gösterilmektedir.



Şekil 4.17 Çözünmüş O_2 Derişiminin Zamana göre pH (a), Çözünmüş ΣSO_4 (b) ve ΣFe Derişimine (c) Etkisi



Şekil 4.18 Çözünmüş O₂ Derişiminin Zamana göre Çözünmüş ΣPb Derişimine Etkisi



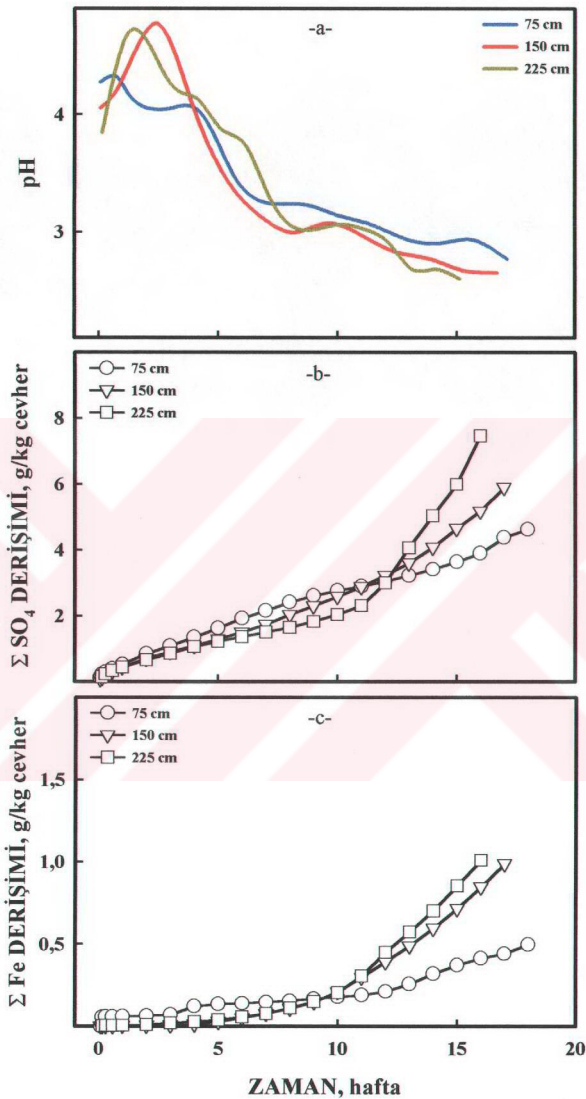
Şekil 4.19 Çözünmüş O₂ Derişiminin Zamana göre Çözünmüş ΣCd Derişimine Etkisi

Şekil 4.17'ye bakıldığında kolonlara beslenen su içinde çözünmüş bulunan O₂ derişiminin, pH, ΣSO_4 ve ΣFe miktarları üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Her üç koşulda da son pH değerleri yaklaşık 2.5 olmuş, çözünmüş SO₄ miktarları 7.2-7.8 g/kg, Fe miktarları ise 1.7-2.1 g/kg arasında gerçekleşmiştir. Her ne kadar bu üç kolona beslenen suyun içinde çözünmüş O₂ derişimleri farklı da olsa, kolonlara dakikada 150 ml hava verilmektedir. Bu koşullar altında AMD tepkimelerinin ilerlemesi için kolonlara dışarıdan verilen havanın içerisindeki O₂'in yeterli olduğu ve su içindeki çözünmüş O₂'nin tepkime hızlarını etkilemediği anlaşılmaktadır.

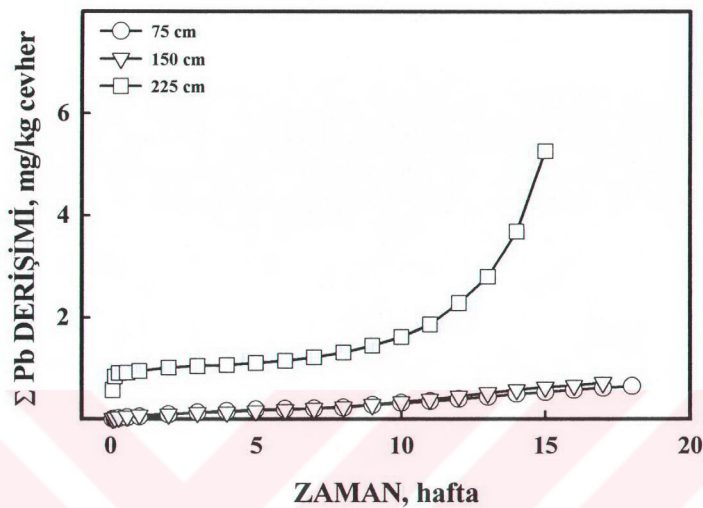
Çözünmüş O₂ derişiminin ΣPb ve ΣCd miktarlarına da etkisinin olmadığı Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'dan görülmektedir. İşlem sonunda çözünmüş ΣPb miktarları yaklaşık 0.3 mg/kg, ΣCd miktarları ise 0.07 mg/kg olarak gerçekleşmiştir.

4.3.5. Malzeme Derinliğinin Etkisi

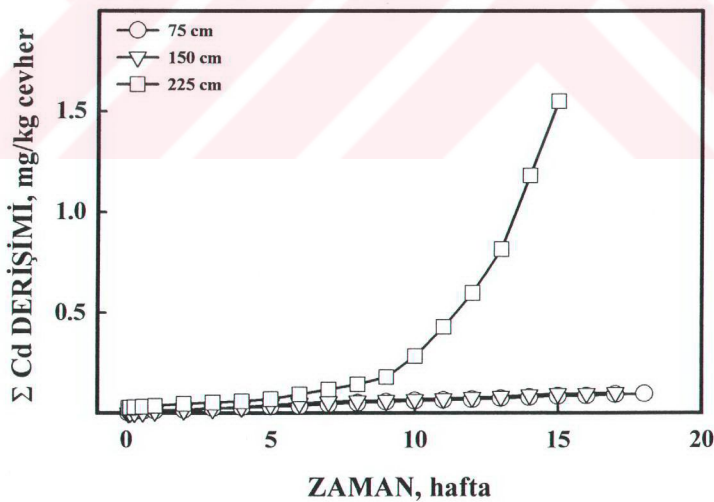
Malzeme derinliğinin AMD oluşumuna etkisini belirlemek için birbirinin aynı 3 kolon kullanılmıştır. Bir önceki kolondan çıkan drenaj sıvısı bir sonraki kolona beslenerek test gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sırasında her üç kolona beslenen diğer sıvı şartları (debi ve çözünmüş O₂ derişimi), hava debisi ve malzeme tane boyutu sabit tutulmuştur. 18 hafta süresince pH derişimleri, çözünmüş kümülatif SO₄, toplam Fe, Pb ve Cd miktarları sırasıyla Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de gösterilmektedir.



Şekil 4.20 Malzeme Derinliğinin Zamana göre pH (a), Çözülmüş Σ SO₄ (b) ve Σ Fe Derişimine (c) Etkisi



Şekil 4.21 Malzeme Derinliğinin Zamana göre Çözünmüş ΣPb Derişimine Etkisi



Şekil 4.22 Malzeme Derinliğinin Zamana göre Çözünmüş ΣCd Derişimine Etkisi

Malzeme derinliğinin, AMD oluşumuna etkisi Şekil 4.20'de görülmektedir. Buna göre ilk 3 hafta boyunca nötrale edici minerallerin de etkisiyle pH 150. cm'de ve 225. cm'de yükselirken, takip eden haftalarda pH tüm kolonlarda yaklaşık 2.7'ye kadar düşmektedir.

Çözünmüş ΣSO_4 değerleri 12. haftaya kadar birbirine yakın seyrederken, 12 haftadan sonra derinliğe bağlı olarak artış göstermiştir. İşlem sonunda çözünmüş ΣSO_4 miktarları 75. cm'de 4.6 g/kg, 150. cm'de 5.9 g/kg, 225. cm'de 7.5 g/kg olarak gerçekleşmiştir.

Çözünmüş Σ toplam Fe miktarları da ΣSO_4 miktarlarına paralel özellikler göstermektedir. Ancak Fe çözünme miktarlarındaki artış 10. haftada başlamıştır. İşlem sonundaki çözünmüş Fe miktarları sırasıyla 0.5 g/kg, 0.85 g/kg, 1.0 g/kg olmuştur.

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22, derinliğin çözünmüş Pb ve Cd miktarlarına etkisinden çok, AMD'nin çevre ve canlılar üzerinde ne denli olumsuz etkilerinin olabileceğini göstermesi bakımından son derece önemlidir. Her iki şekilde de 75 ve 150. cm'lerde ağır metal çözümleri birbirine yakın ve düşükken, 10. haftadan sonra 225. cm'de çözünmüş ağır metal miktarlarında çok önemli bir artış görünmektedir. Burada, Bölüm 2.1'de sözü edilen, uygun pH koşullarında ferrik demirin kendi başına bir oksitleyici gibi davrandığı ve ağır metal sülfürleri çözdüğü durumun oluştuğu düşünülmektedir (Tepkime 8). Grafikler, 150. cm'ye kadar ortamda yeterli ferrik demir olmadığını, bu derinliğe kadar çözünen ağır metallerin sülfürik asit tarafından çözüldüğünü, 150. cm'den sonra ağır metal çözünmesinde ferrik demirin etkili olduğunu göstermektedir.

Drenaj sıvılarında diğer metal (Cu, Cd, Ni, Pb, Sr, Mn, Zn, Co, Ca, Mg, Na, K, Al, Si) iyonları ve Cl anyonunun da analizleri yapılmıştır. Bu metallerin çözünme davranışları Pb ve Cd ile benzerlik gösterdiği için değerlendirmelerde kolaylık için sadece bu iki metal iyonunun sonuçları verilmiştir. Tüm kolonlara ait pH, çözünmüş SO_4 , Fe, Cu ve diğer baz ve iz metal iyonlarının derişimleri Ek-III'te verilmektedir.

4.4. Bulguların Değerlendirilmesi

Yapılan statik testlerden elde edilen sonuçlara göre malzemenin asit üreten bir malzeme olduğu görülmektedir. Bu malzemenin hava ve su ile teması sonucu üreteceği asit miktarına ve çözünecek ağır metal derişimine etki eden faktörlerin belirlenmesi için kinetik kolon testleri uygulanmıştır.

Asit üreteceği düşünölen malzemenin tane boyutu küçöldükçe yüzey alanının artacağı ve daha fazla pirit yüzeyinin oksijen ve su ile temas edeceği düşünölenerek tane boyutunun AMD oluşumuna etkilerinin araştırıldığı testlerde en ince boyut olarak malzemedeki piritin serbestleşme boyutu olan -0.600 mm tane boyutu kullanılmıştır. Ancak bu boyuttaki malzeme içerisinde su geçirildikten sonra malzeme orta boyutlu malzemeye göre daha kompakt bir davranış göstermiş ve uygun havalandırma koşulları sağlanamamıştır. Ayrıca ince boyutlu malzemelerde yüzeyden iyon aktarımının güçleşmesinin de bu oluşumu yavaşlatıcı bir etkisinin olduğu düşünölmektedir. Havalandırma koşullarının uygun olduğu durumda tane boyutunun küçölmesinin AMD oluşumunu hızlandırdığı görölmüştür.

Atmosferik oksidasyon koşullarında çok yağışlı mevsimlerde AMD tepkimelerinin transport kontrollü olduğu belirtilmektedir (Mills, 1999). Yapılan testler sonucunda ağır metal çözünmeme miktarları açısından bu görüşün doğru olduğu, ancak 19 haftalık test süresince su debisinin artmasının pH'ın yüksek kalmasına yol açtığı ve yüksek miktarlarda asit oluşumu ve Fe çözünmemesinin gerçekleşmediği saptanmıştır.

Hava, içerdiği oksijen nedeniyle AMD tepkimelerinin ilerlemesi açısından son derece önemlidir. Hava miktarının AMD tepkimelerinin ilerlemesine etkisinin araştırıldığı testler göstermektedir ki, tepkimeler için gerekli oksijen, piritin çok az miktarda havayla temas etmesi durumunda bile sağlanabilmektedir. Ortamda hava olmaması durumunda ise gerekli oksijen, suda çözünmüş olan oksijenden sağlanmaktadır. Bu durum, önceleri uygulanan, sülfürlü demir atıklarının su altında depolanma yönteminin AMD'nin önlenmesi için uygun olmadığını göstermektedir.

Malzemenin hava ile temasının olması durumunda ise suda çözülmüş oksijen miktarının tepkilerin ilerleme hızına bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

AMD üreteceği düşünülen malzemenin kalınlığının artması, drenaj sıvısının daha fazla malzeme ile daha uzun süre teması anlamına gelmektedir ki bu durumda bu sıvının asiditesi artmakta ve çözülmüş Fe^{3+} iyonundaki artış daha fazla ağır metalin iyon haline geçmesine olanak tanımaktadır.

AMD tepkimelerinin oluşum hızına etki eden diğer bir önemli etkenin bakteriler olduğu bilinmektedir. Uygun sıcaklık ve pH koşullarında bakterilerin kendiliğinden sisteme girmeleri, üremeleri ve bu tepkimelere etki etmeleri mümkündür. Bu testler sırasında ortama dışarıdan bakteri ilave edilmemiştir. Ancak bakterilerin üremesini engellemek için sterilizasyon çalışması da yapılmamıştır. Sistem tamamıyla doğa koşullarında ilerlemeye bırakılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda bakterilerin bu tepkimelere etkilerini araştırmak için aşılınmış örneklerle testler yapılabileceği düşünülmektedir.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Küre-Aşıköy piritik bakır cevher yatağı kan kayaçlarından alınan masif piritik cevher örneklerinin, uygulanan statik ve kinetik AMD test yöntemleri ile AMD oluşum potansiyelinin ve bu oluşumu etkileyen faktörlerin araştırıldığı bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar saptanmıştır.

- ☑ Piritik cevher, yan kayaç ya da atıkların su ile bir kez temas etmesiyle bile Asidik Maden Drenajının oluşabileceği görülmüştür.
- ☑ Zamanla artan asiditenin ve Fe^{3+} derişiminin ağır metal çözünmesini ivmelendirici etkisi vardır.
- ☑ Statik testler sonucunda, kullanılan malzemenin tüketebildiğinden yaklaşık 315 kat daha fazla asit üretme potansiyeli olduğu belirlenmiştir.
- ☑ Hava debisi ve suda çözülmüş oksijen derişiminin AMD oluşumuna etkisi olmamasına karşın drenaj sıvısının temas ettiği malzemenin kalınlığının artması AMD oluşumunu ve ağır metal çözünmesini belirgin şekilde artırmaktadır. Su debisinin artması ile tane boyutunun azalması, belirli bir optimum değere kadar tepkimelere etki etmektedir. Fazla miktarlardaki su debisi seyrelmeye neden olduğu için pH'ın yeterince düşmesine engel olmakta, çok ince tane boyutu ise homojen havalandırma koşullarına ve yüzeyden iyon aktarımına engel olmaktadır.
- ☑ Madencilik sektöründe sülfürlü mineral içeren cevher yatakları ve atık sahalarında oluşan AMD ve çözünen ağır metal yeraltı ve yüzey sularına karışacak, bu da çevre ve canlıların sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olacaktır. Yapılan çalışmada cevherin oluşturduğu AMD'nin pH'ı 2.0-3.0

arasında, içerdiği toksik element derişimleri 500 mg/L Cu, 70 mg/L Zn, 26 mg/L Co, 8.1 mg/L Mn, 1.7 mg/L Ni, 0.7 mg/L Pb, 0.1 mg/L Cd, 2000 mg/L Al değerlerinde olup bu durum çevresel açıdan büyük olumsuzluklar yaratacaktır.

Bu sonuçların ışığı altında;

- ☑ Öncelikle ülkemizde AMD oluşması muhtemel alanların ve halihazırda AMD oluşmuş alanların belirlenmesi ve bir durum tespitinin yapılması zorunludur.
- ☑ Dünya standartlarına göre, düşük de olsa sülfürlü mineral içeren cevher yatağı ya da atık sahalarında AMD incelemesi yapılması zorunlu hale getirilmelidir.
- ☑ %0.3'ten daha fazla sülfür içeren maden yataklarında işletilmeye başlamadan önce, işletme sırasında mutlaka AMD testleri yapılmalı, yataklar terk edildikten sonra bile yeraltı ve yüzey sularında asidite ve ağır metal seviyeleri izlenmelidir. Bu tür cevherlerin değerlendirilmesi düşünülen (örn. dolgu malzemesi olarak) atıkları da mutlaka AMD testlerine tabi tutulmalıdır.
- ☑ Sülfürlü demir minerali, su ve oksijen AMD tepkimelerinin üç temel girdisidir. Bu üç girdiden birinin bile olmaması AMD'nin oluşmaması anlamına gelmektedir. Bu bilgiden yola çıkarak günümüzde değişik ülkelerde AMD'nin önlenmesi için değişik çalışmalar yapılmaya devam edilmektedir. Ülkemizde de gerek bu tür atıkların yüzeyinin değişik yüzey aktif maddelerle kaplanması ile AMD oluşumunun önlenmesine yönelik, gerekse halihazırda oluşmuş AMD'nin alkali özellik gösteren başka atık maddelerle karıştırılarak zararsız hale getirilmeleri ve hatta mümkün olursa oluşacak yeni malzemenin endüstriyel bir alanda kullanımının araştırılmasına yönelik çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Yapılan bu çalışmalarla bölümümüzde Asidik Maden Drenajı ile ilgili bir altyapı oluşturulmaya çalışılmıştır.

KAYNAKLAR

American Society for Testing and Materials (1996). ASTM Designation: D 5744 - 96 - Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Modified Humidity Cell, ASTM, West Conshohocken, PA, 13p

Cork, D.J. & Cusanovich, M.A. (1979). Continuous Disposal of Sulphate by Bacterial Mutualism, Dev. Ind. Microbiol., 20, 591-602

Durkin T.V. & Herrmann J.G. (1994). Focusing on The Problem of Mining Wastes: An Introduction to Acid Mine Drainage. Managing Environmental Problems at Inactive and Abandoned Metals Mine Sites. EPA Seminar Publication no. EPA/625/R-95/007

Evangelou, V.P. & Zhang, Y.L. (1995). A Review: Pyrite Oxidation Mechanisms and Acid Mine Drainage Prevention, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 25, 141-199

Jiang, C.L., Wang, X.H. & Parekh, B.K. (2000). Effect of Sodium Oleate on Inhibiting Pyrite Oxidation. International Journal of Mineral Processing, 58, 305-318.

Kania, T. (1998). Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania. Laboratory Methods for Acid-Base Accounting: an Update.

Lawrence R.W. & Scheske M. (1997). A Method to Calculate the Neutralization Potential of Mining Wastes. Environmental Geology, 32, 100-106

- Lawrence, R.W. & Wang, Y. (1997). Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage. Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage. 449-464
- Malouf, E.E. & Prater, J.D. (1961). Role of Bacteria in the Alteration of Sulphide, J. Metals, 13, 353-356
- MEND, (1995). *MINEWALL 2.0*, Series of four reports: Literature Review, User's Guide, Application of MINEWALL to Three Minesites and Programmer's Notes and Source Code, plus one diskette, MEND, Ottawa, ON
- Mills, C. (1999). Acid Base Accounting (ABA) Test Procedures.
<http://www.enviromine.com/ard/>
- Mills, C. (1999). The Role of Micro-organisms in Acid Rock Drainage.
<http://www.enviromine.com/ard/>
- Paktunc, A.D. (1998). Environmental Impacts of Mining Activities – Emphasis on Mitigation and Remedial Measures. J.M. Azcue (Ed.), Characterization of Mine Wastes for Prediction of Acid Mine Drainage.
- Price, W.A. (1997). DRAFT Guidelines and Recommended Methods for the Prediction of Metal Leaching and Acid Rock Drainage at Minesites in British Columbia, British Columbia Ministry of Employment and Investment, Energy and Minerals Division, Smithers, BC, 143p
- Roman, R.J. & Benner, B.R. (1973). The Dissolution of Copper Concentrates, Minerals Sci. & Eng., 5, 3-24
- Shaw, S. & Mills, C. (1999). Petrology and Mineralogy in ARD Prediction.
http://www.enviromine.com/ard

Su Kirliliğini Koruma Yönetmeliği (4 Eylül 1988). Resmi Gazete, s.19919, syf.13-73.

White, W.W. & Jeffers, T.H. (1994). Chemical Predictive Modeling of Acid Mine Drainage from Metallic Sulfide-Pyrite Oxidation. Geochim Cosmochim Acta, 58, 5443-5454.

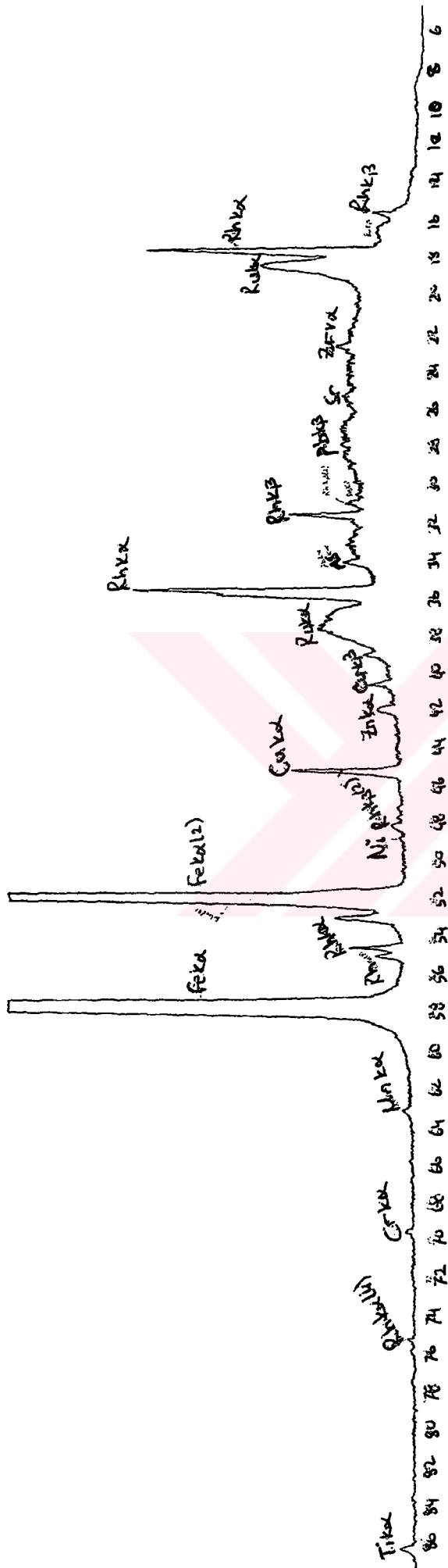
Zawadski, E.A. (1967, September). SME Metting. Acid Mine Drainage Research at Bituminous Coal Research Inc.

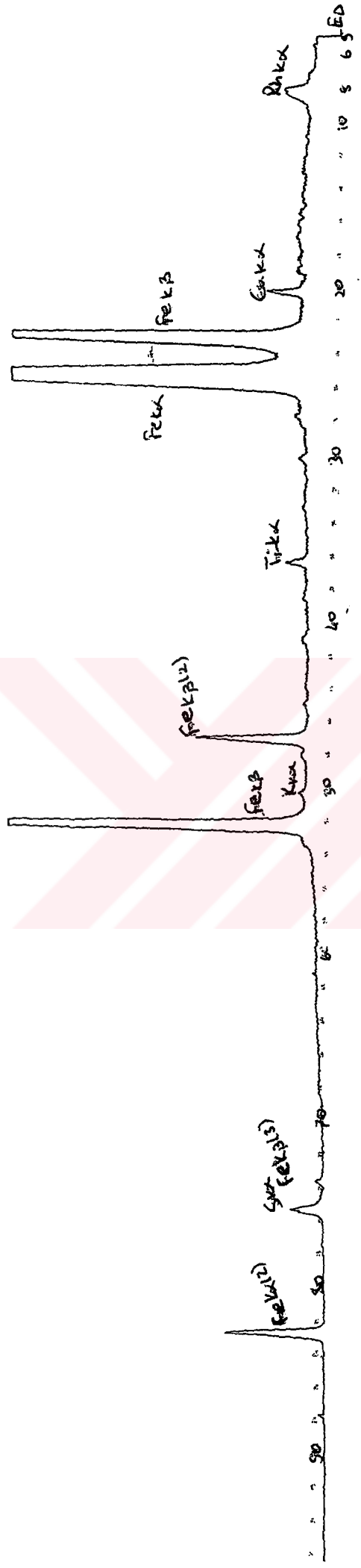




EK-1

X-RAY FLUORESANS ANALİZ GRAFİKLERİ



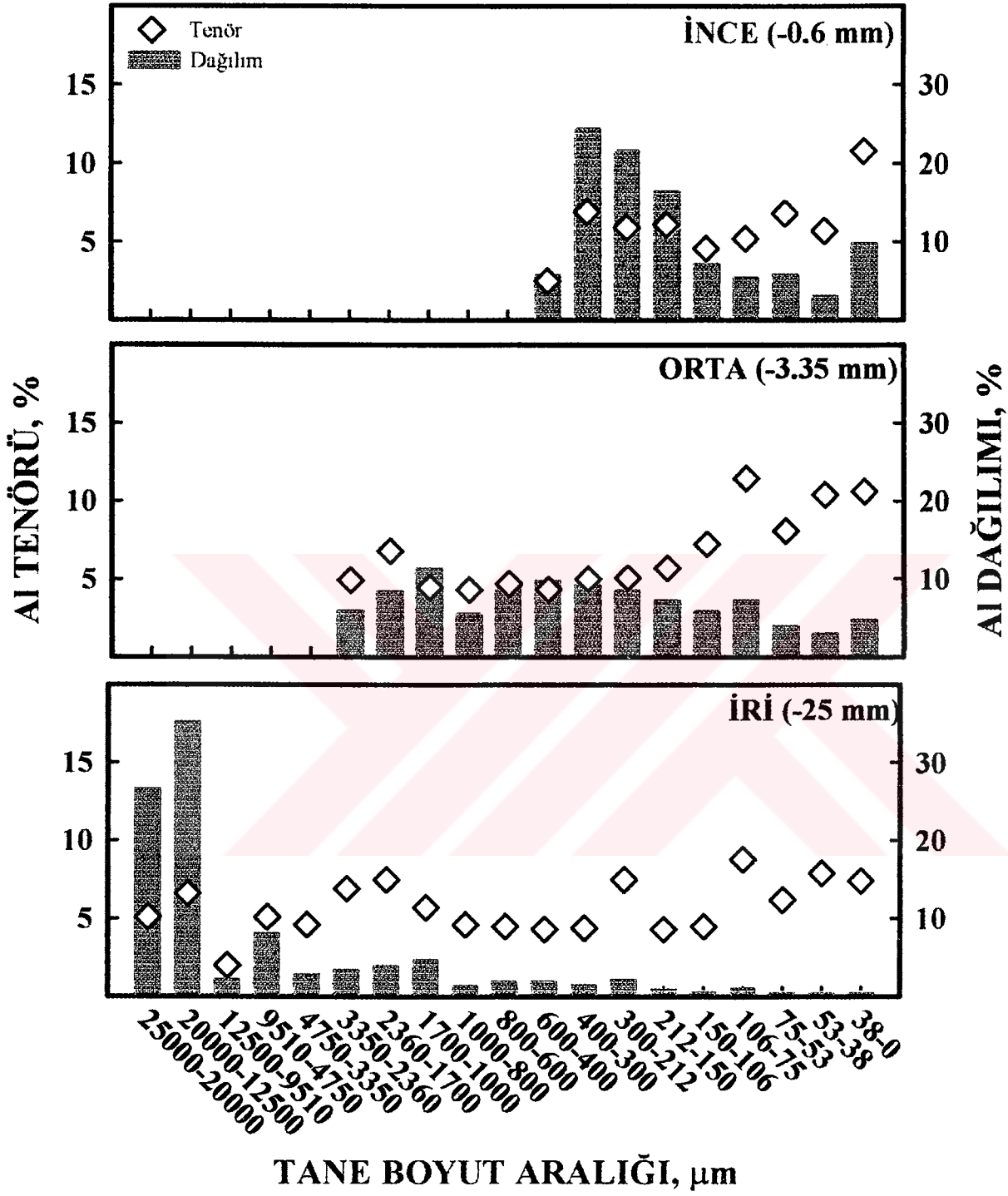




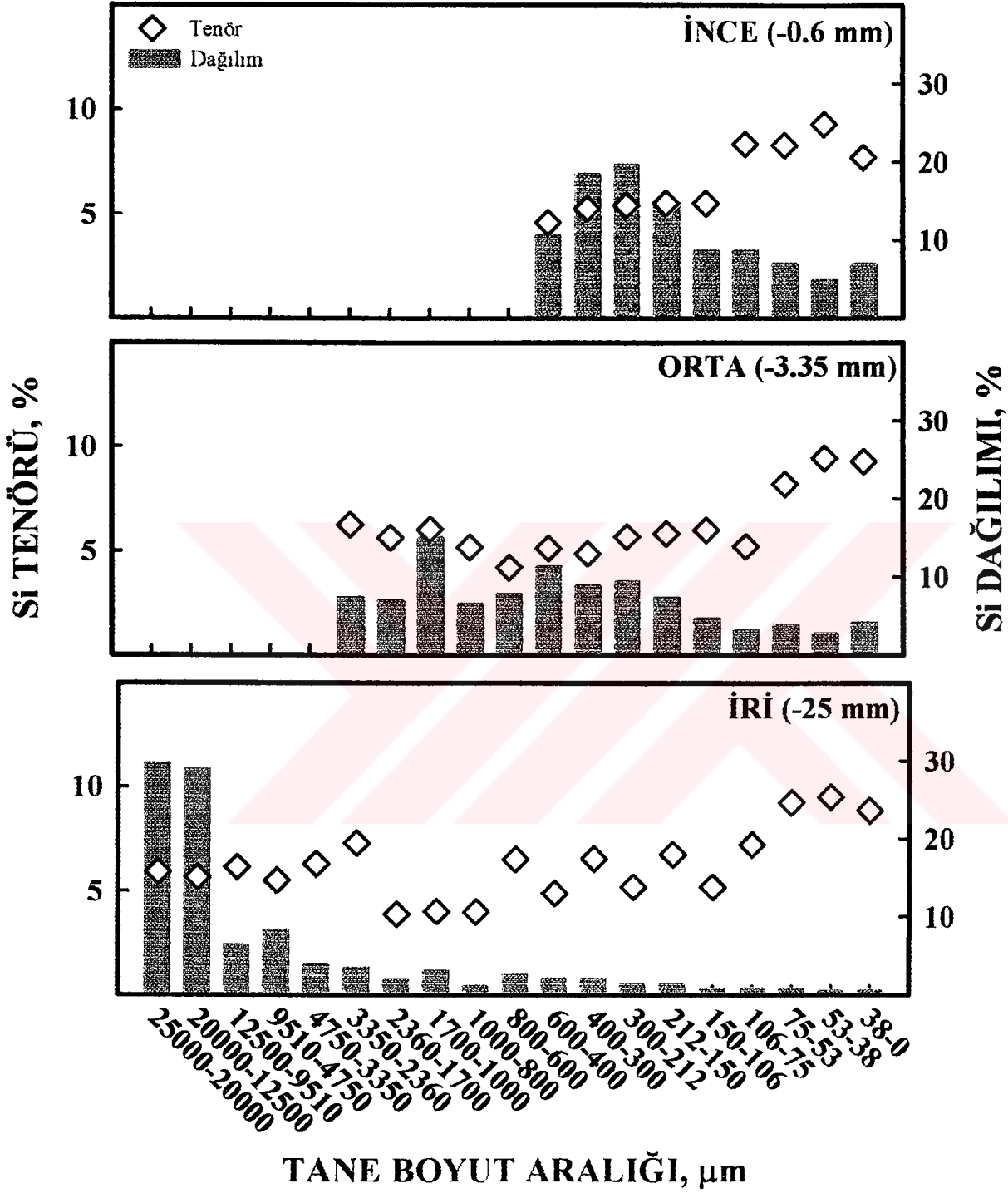
EK-2

KİMYASAL ANALİZ GRAFİKLERİ

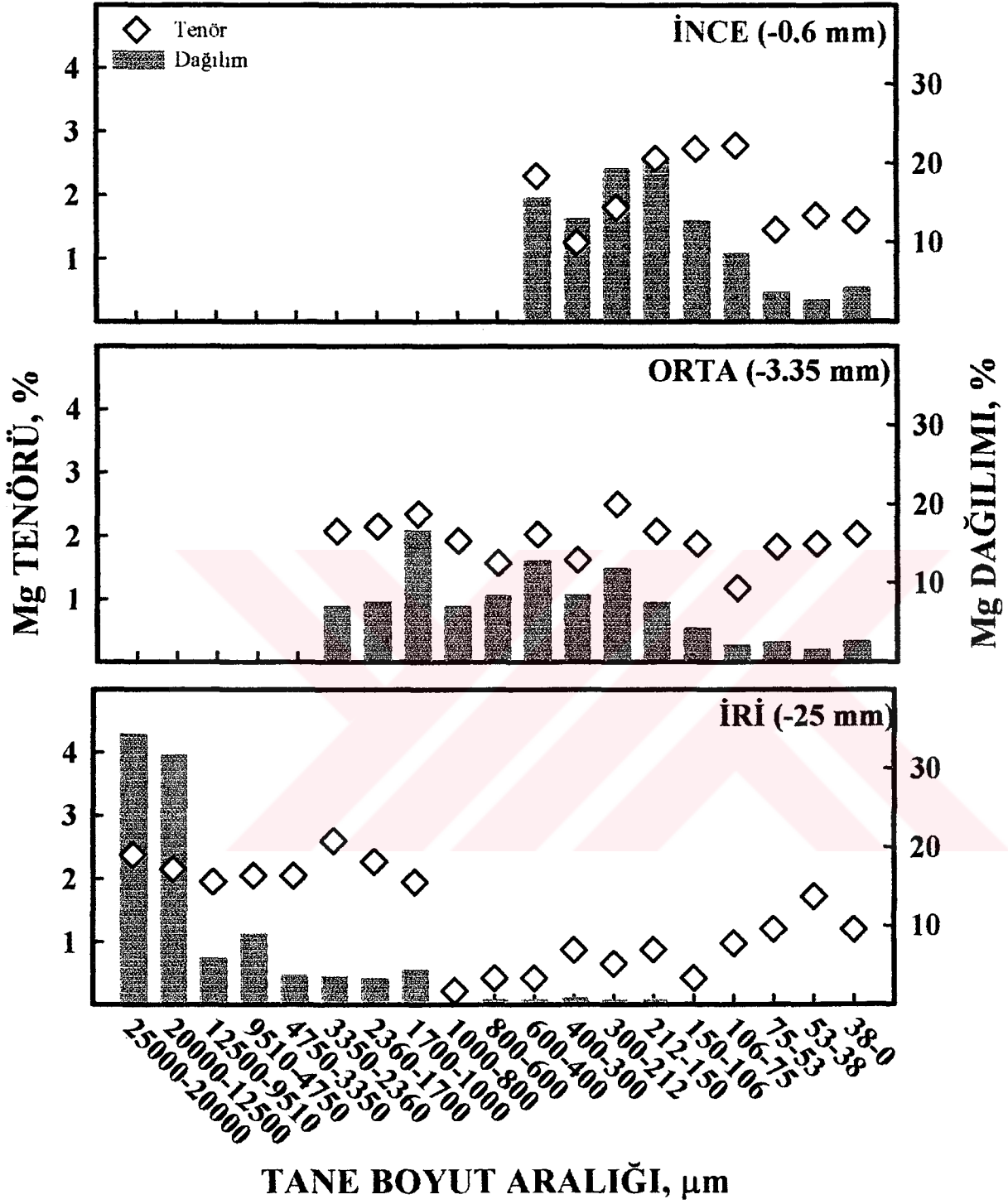
Malzemelere Ait Fraksiyonların Al Tenör ve Dağılımları



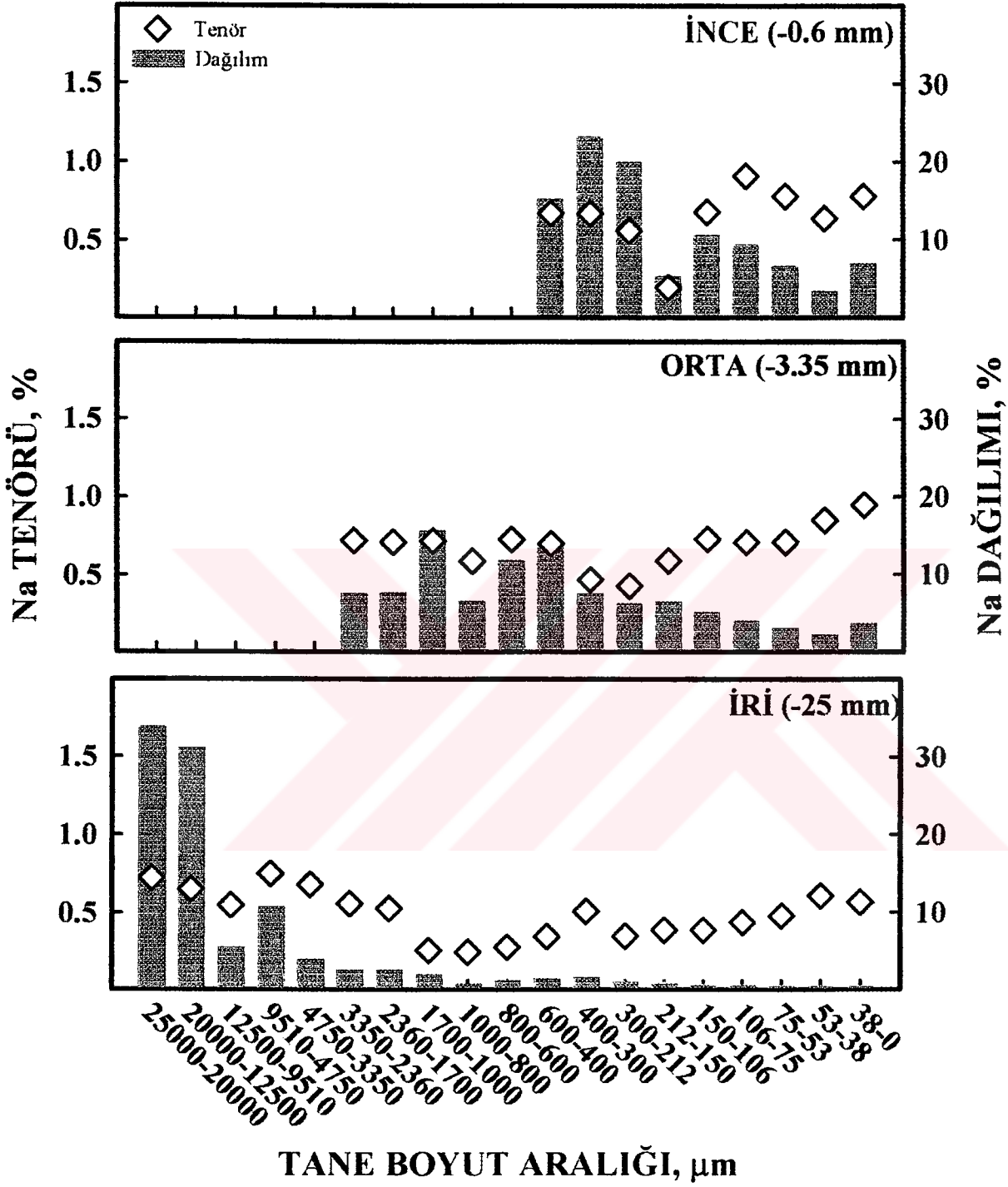
Malzemelere Ait Fraksiyonların Si Tenör ve Dağılımları



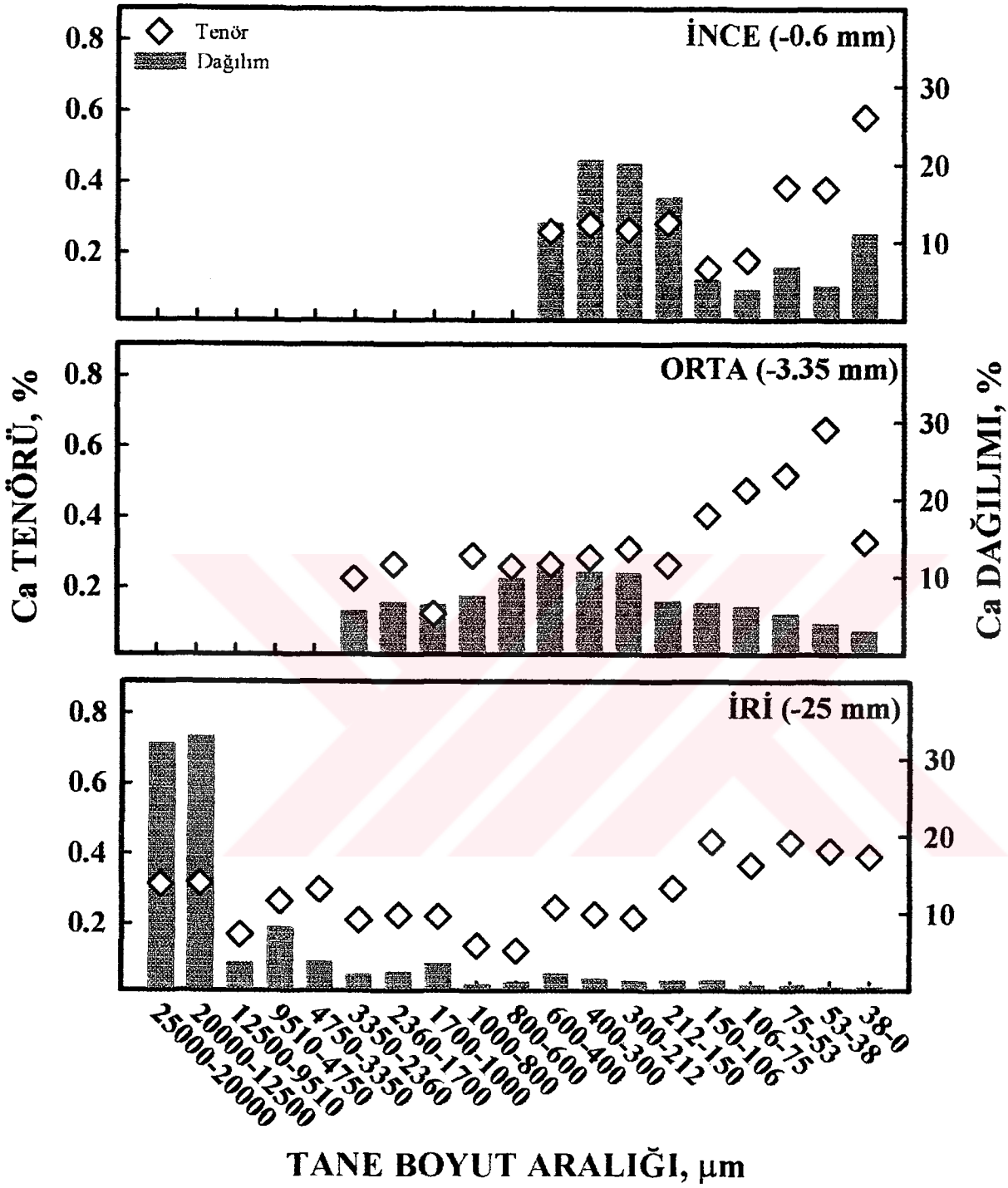
Malzemelere Ait Fraksiyonların Mg Tenör ve Dağılımları



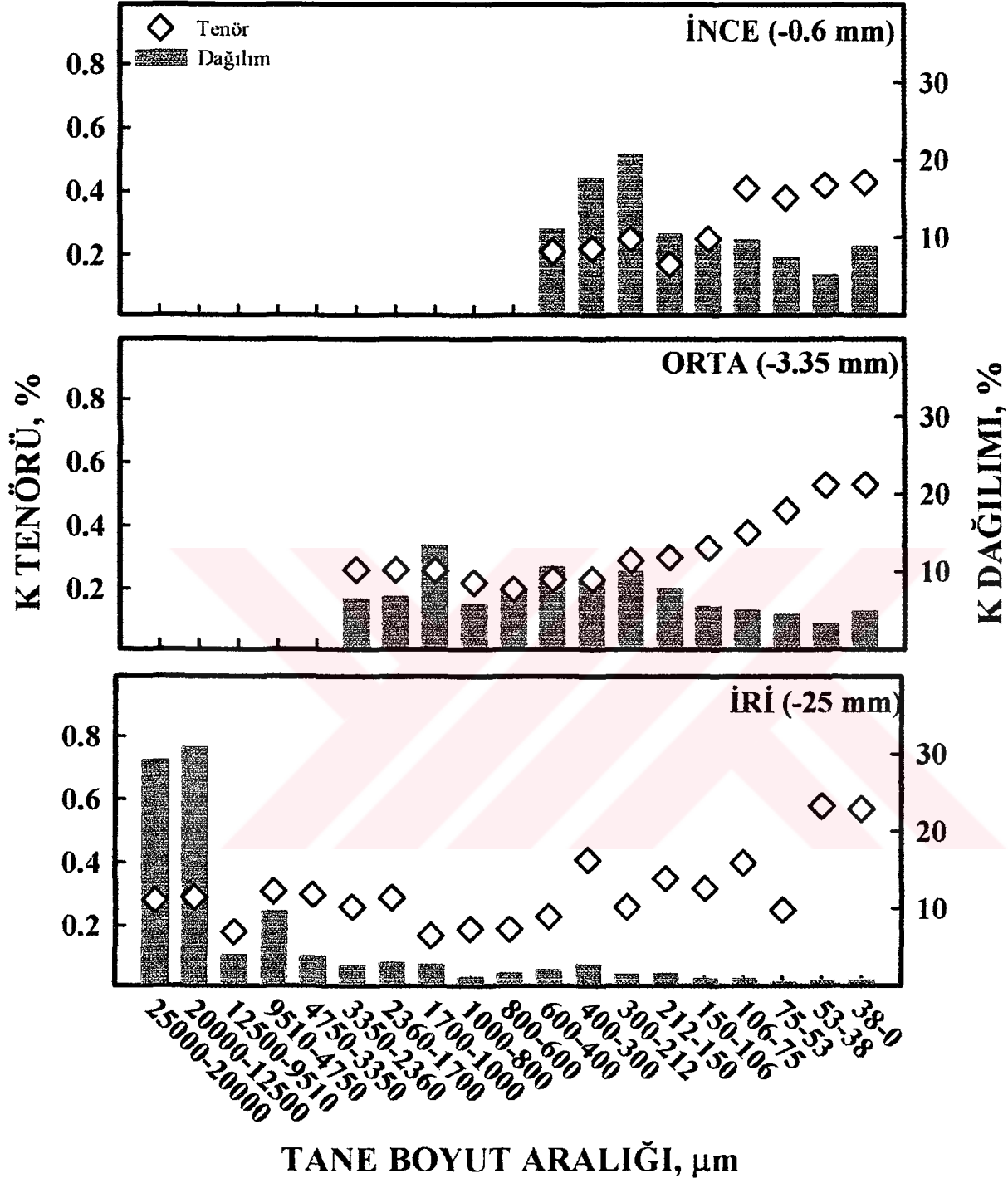
Malzemelere Ait Fraksiyonların Na Tenör ve Dağılımları



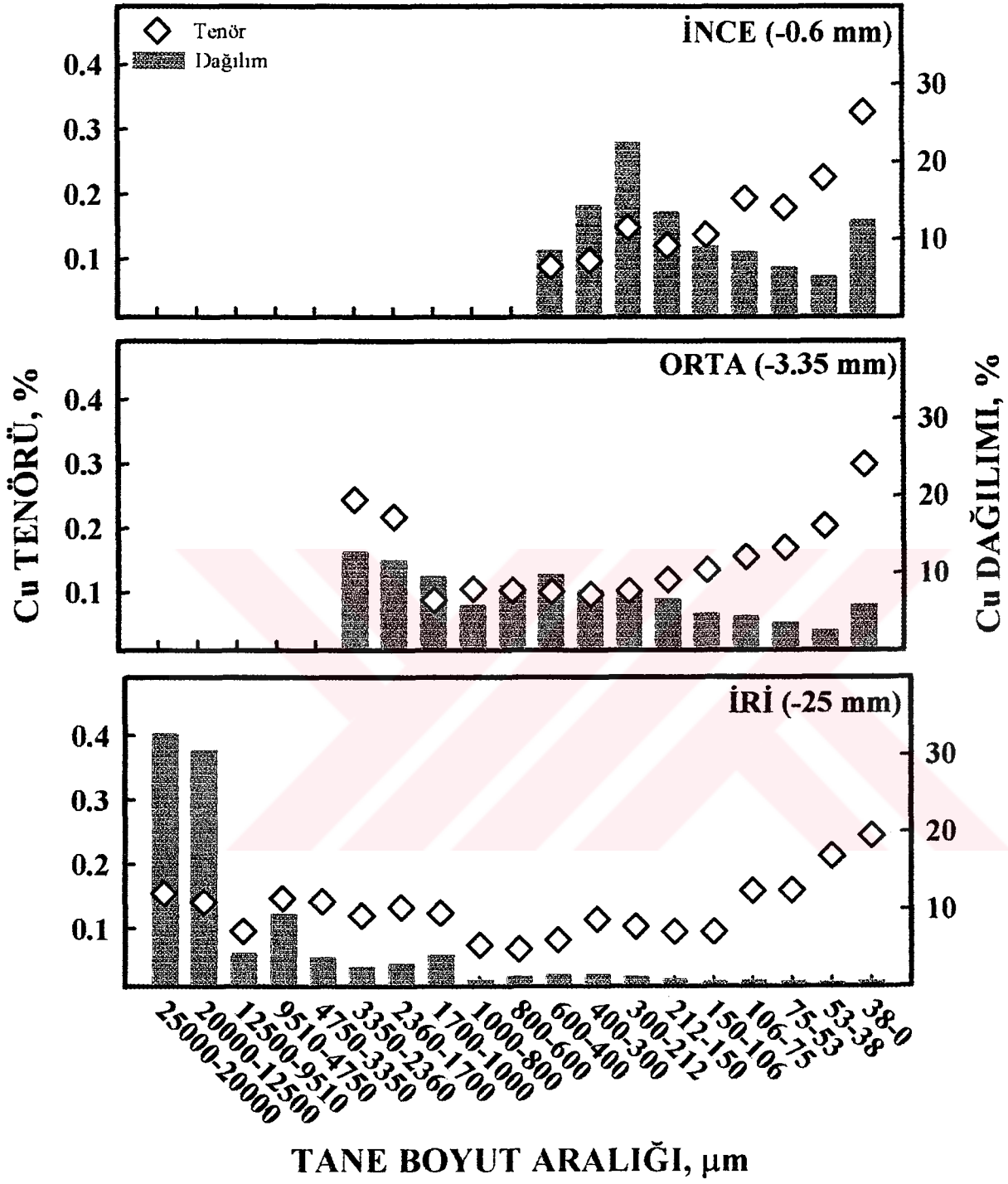
Malzemelere Ait Fraksiyonların Ca Tenör ve Dağılımları



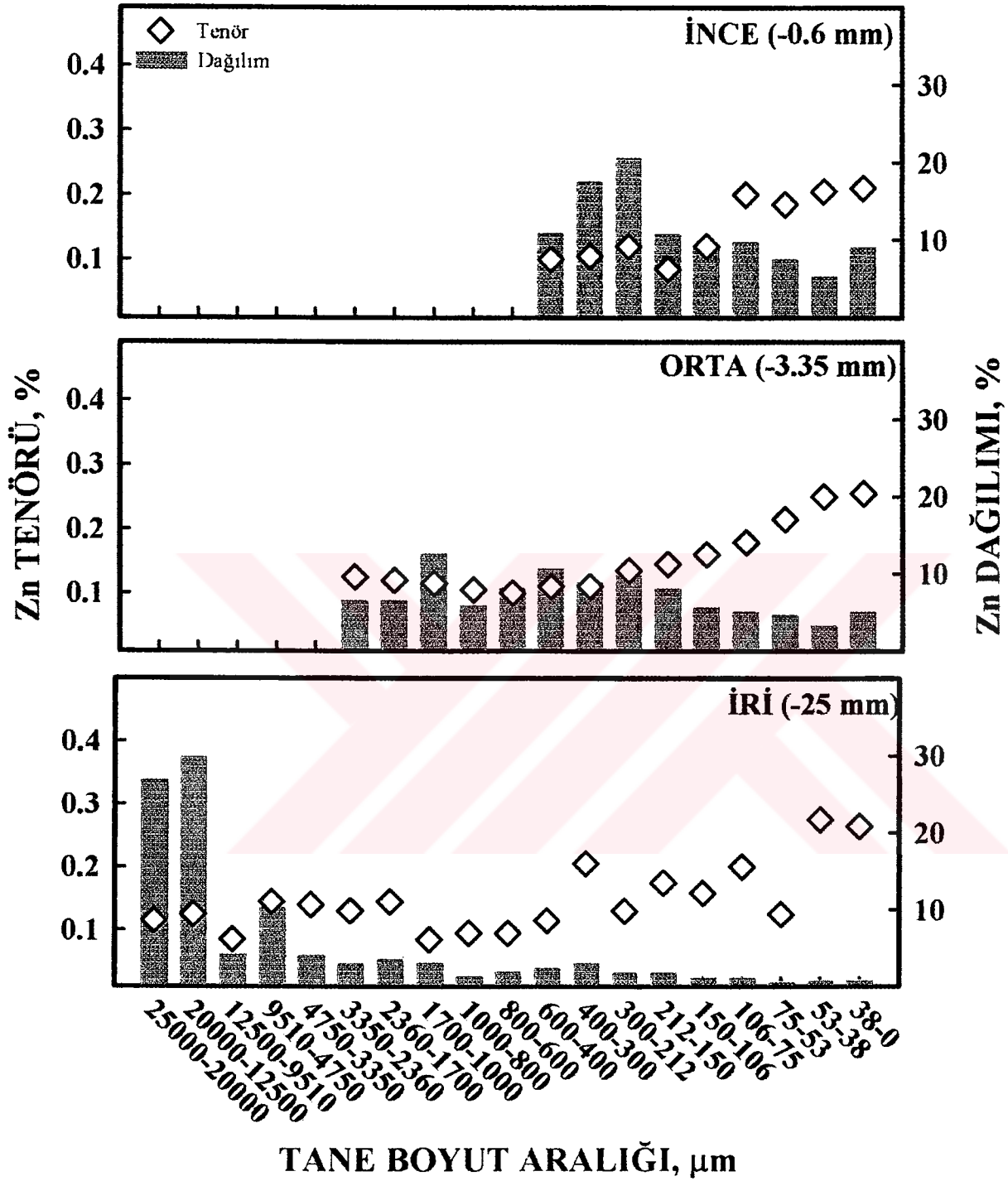
Malzemelere Ait Fraksiyonların K Tenör ve Dağılımları



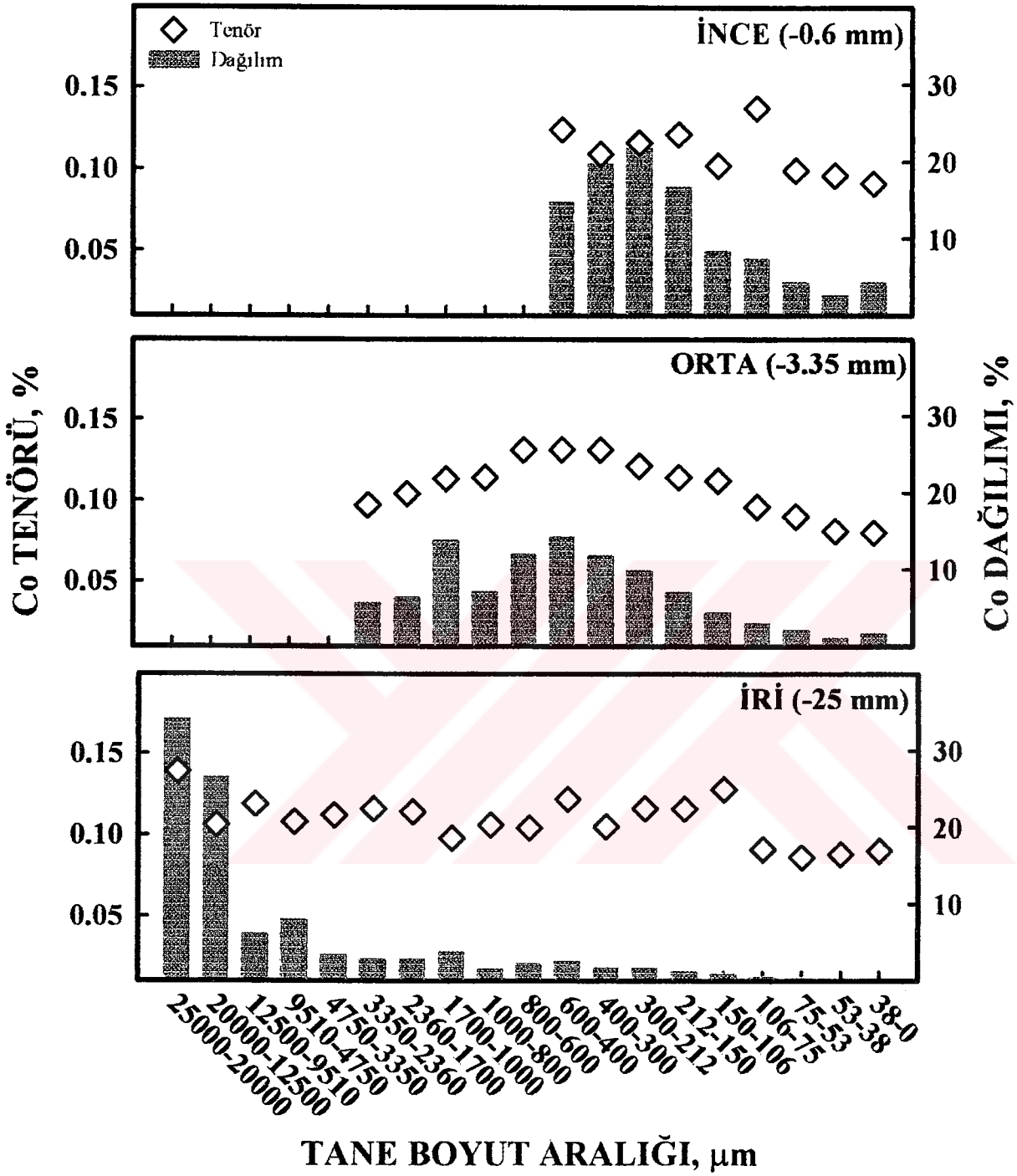
Malzemelere Ait Fraksiyonların Cu Tenör ve Dağılımları



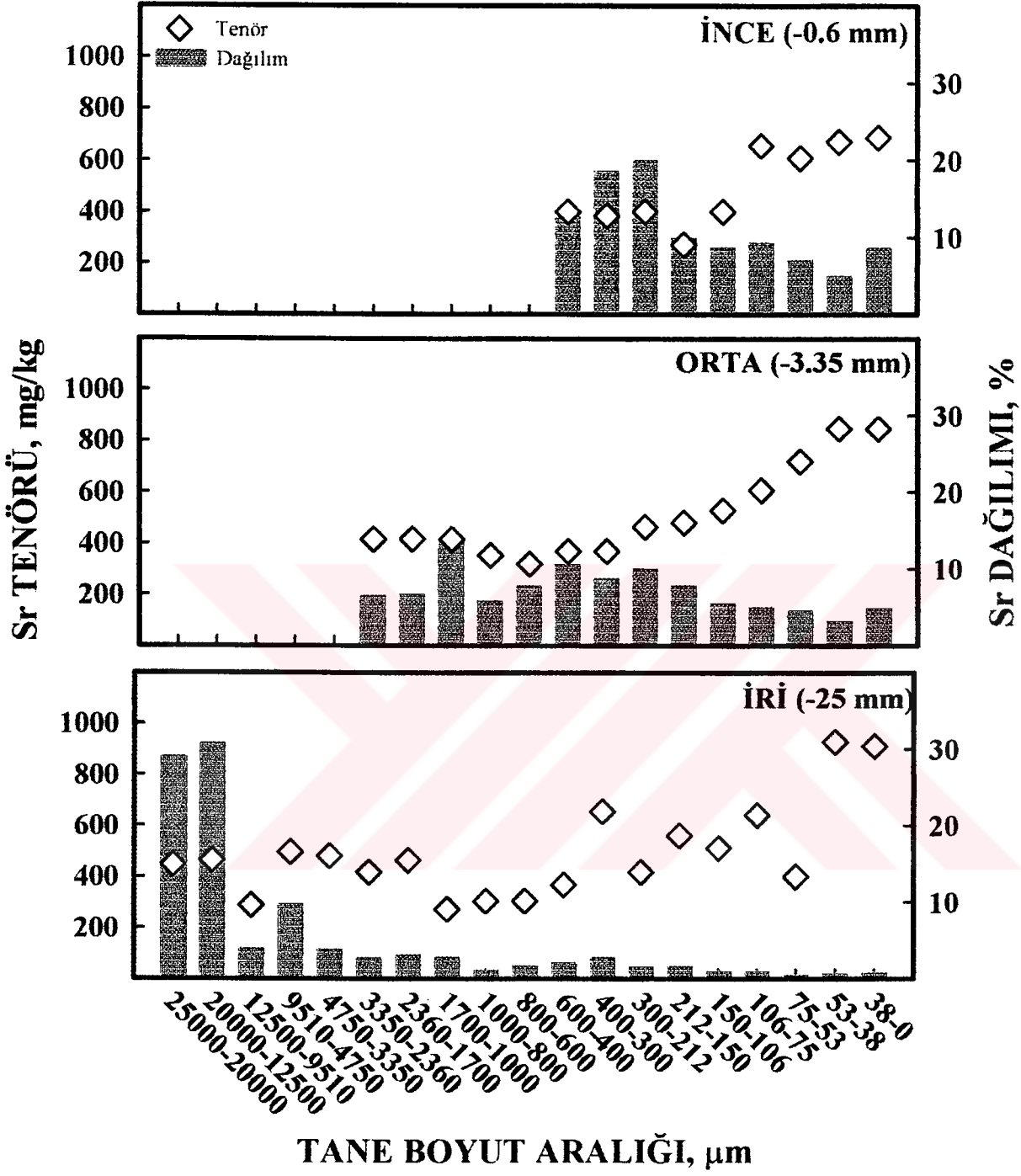
Malzemelere Ait Fraksiyonların Zn Tenör ve Dağılımları



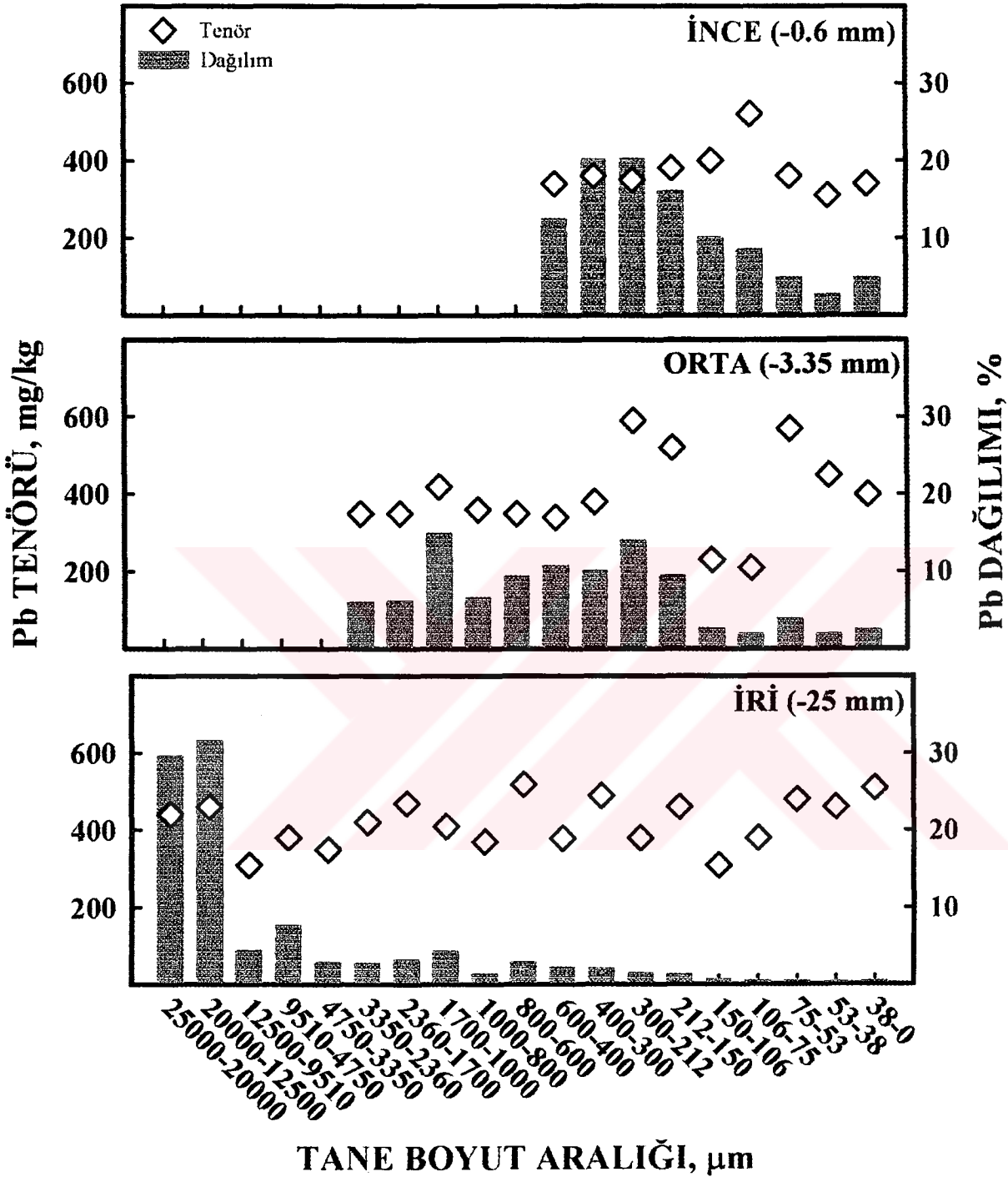
Malzemelere Ait Fraksiyonların Co Tenör ve Dağılımları



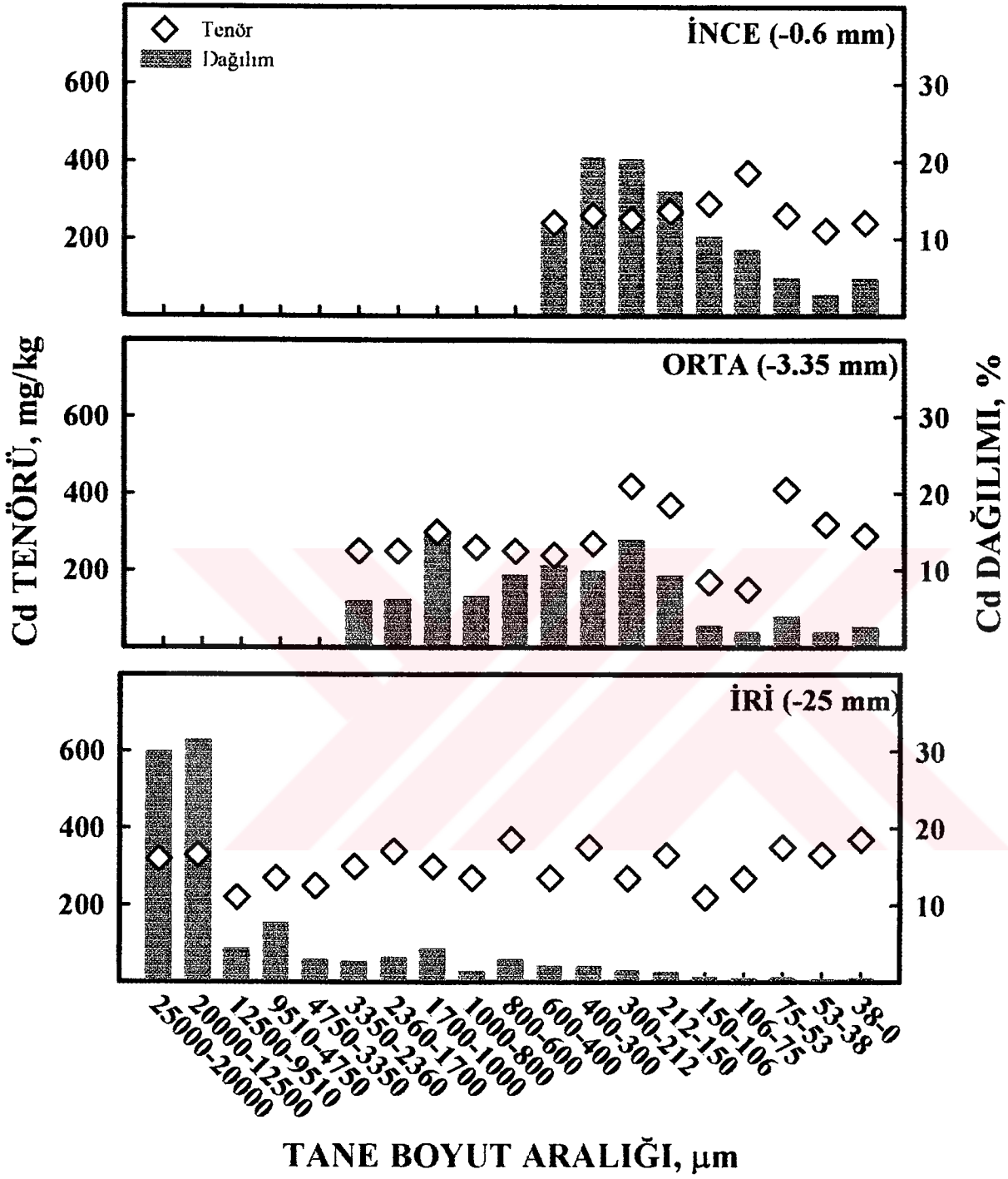
Malzemelere Ait Fraksiyonların Sr Tenör ve Dağılımları



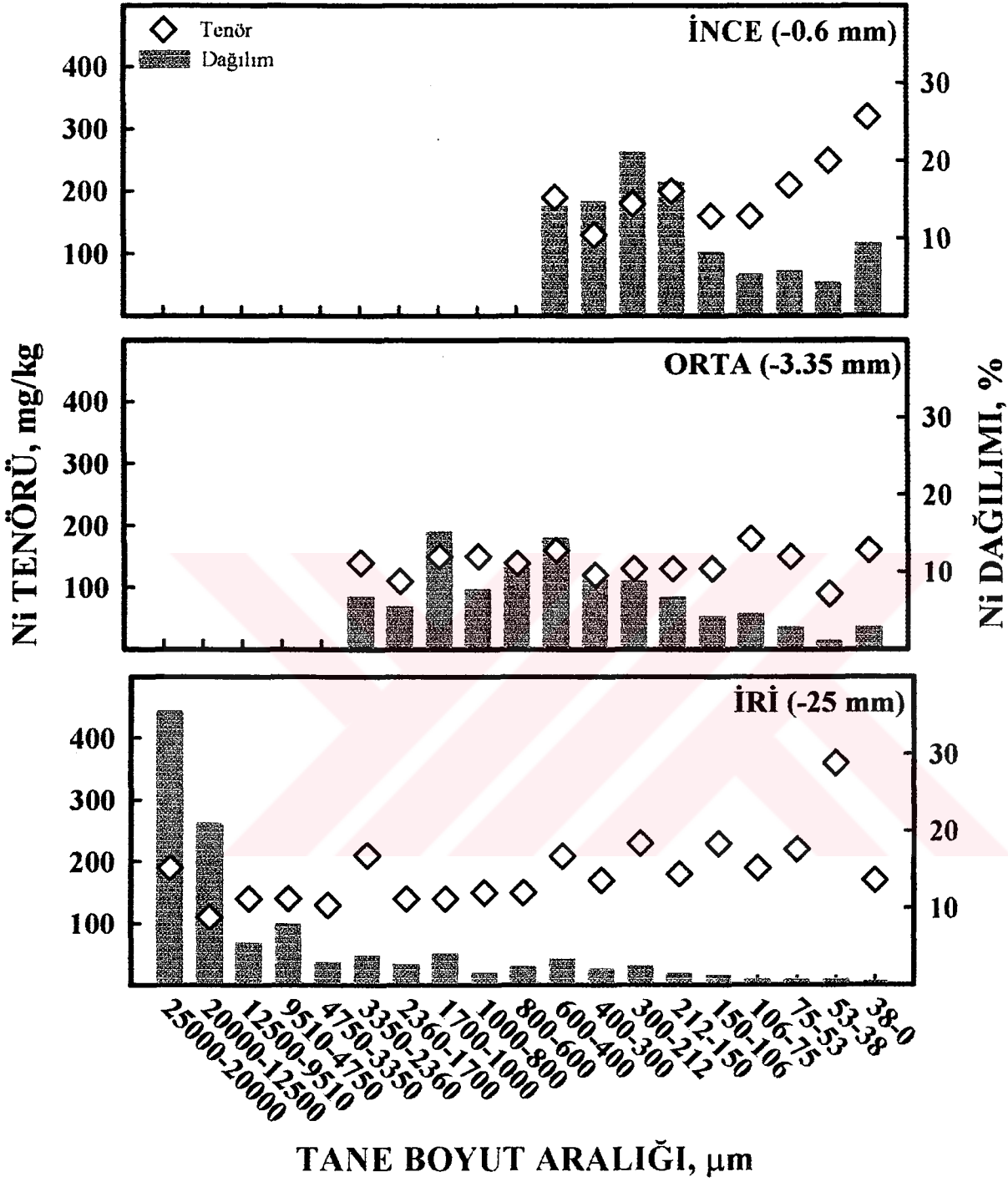
Malzemelere Ait Fraksiyonların Pb Tenör ve Dağılımları



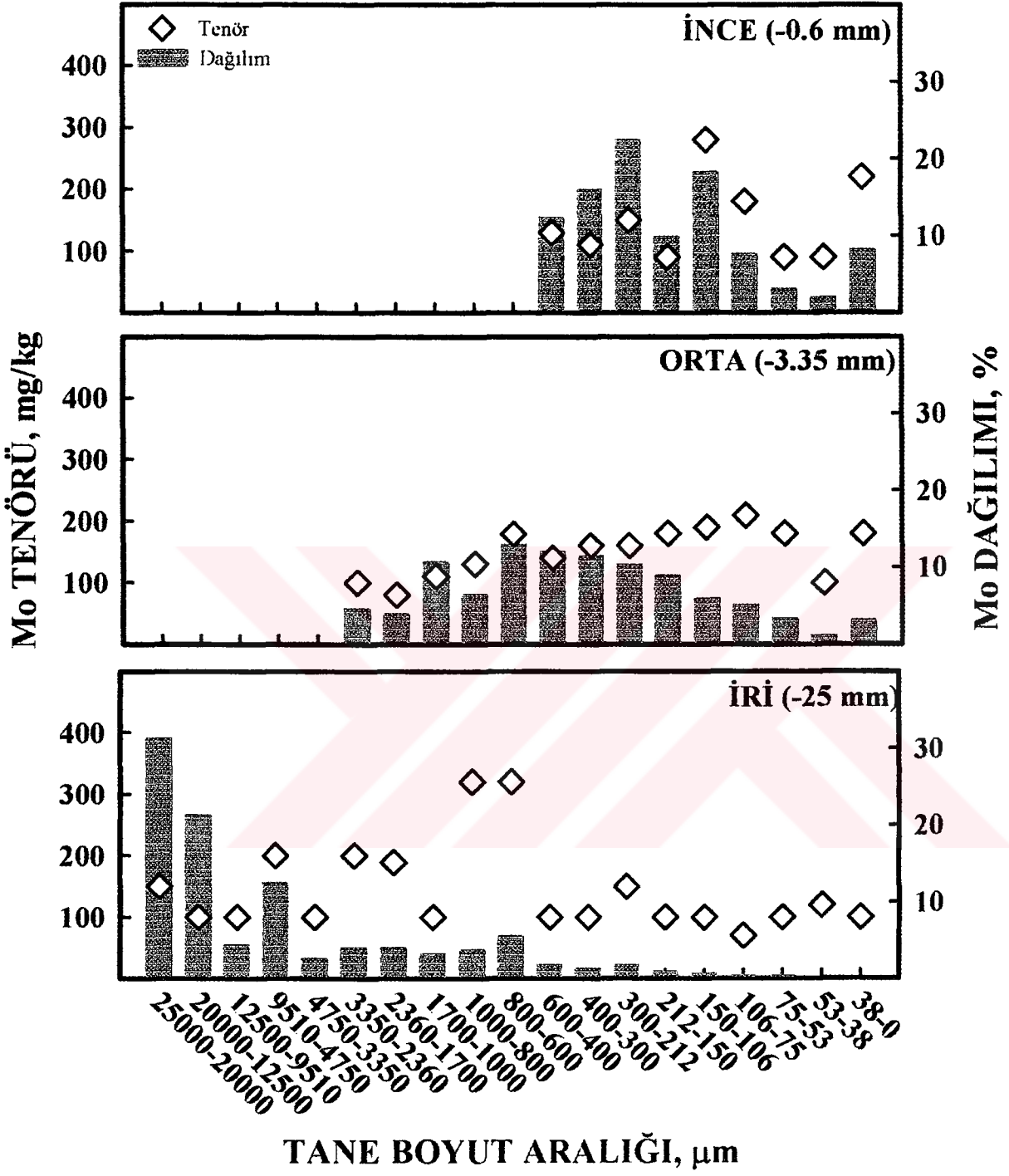
Malzemelere Ait Fraksiyonların Cd Tenör ve Dağılımları



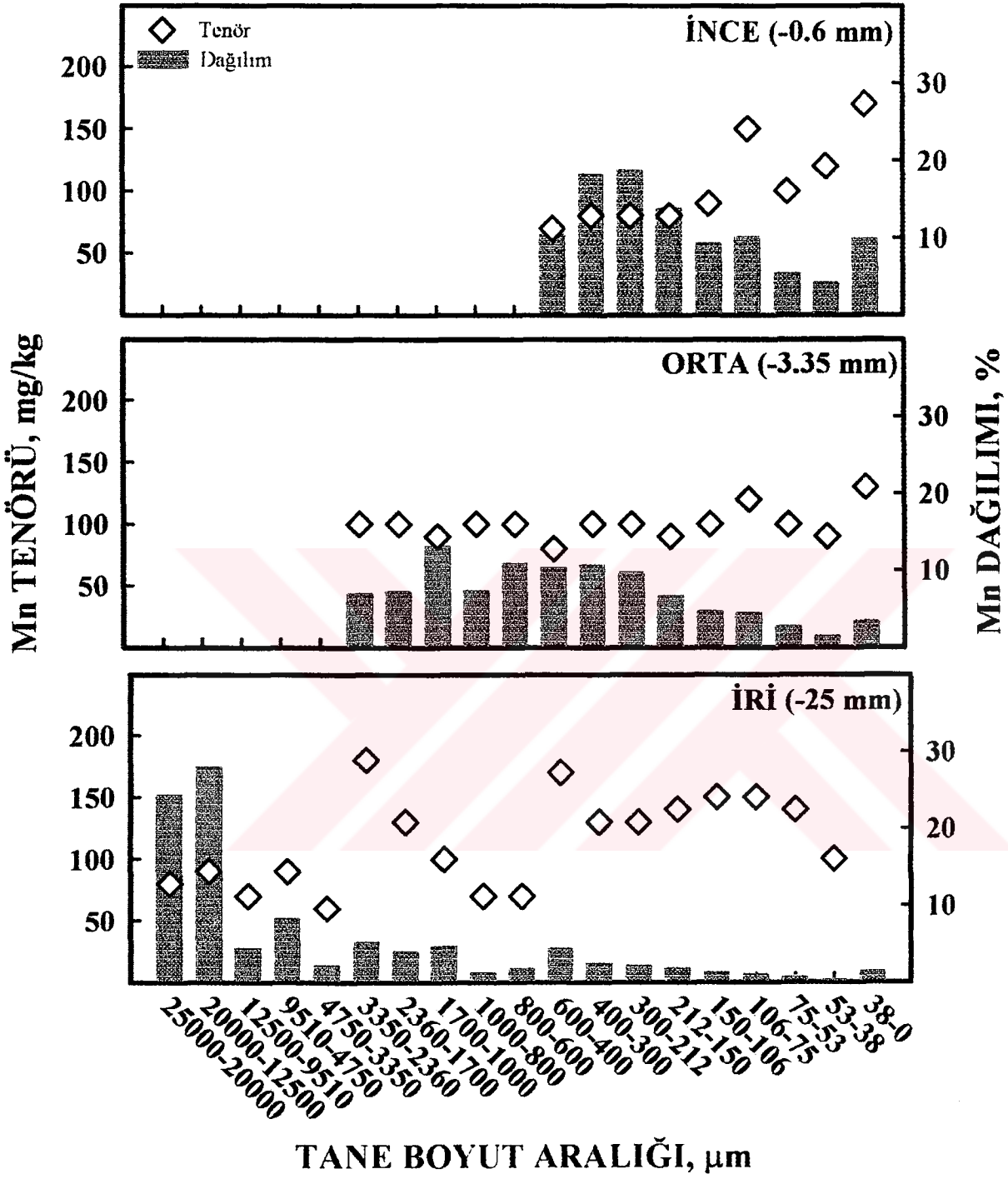
Malzemelere Ait Fraksiyonların Ni Tenör ve Dağılımları



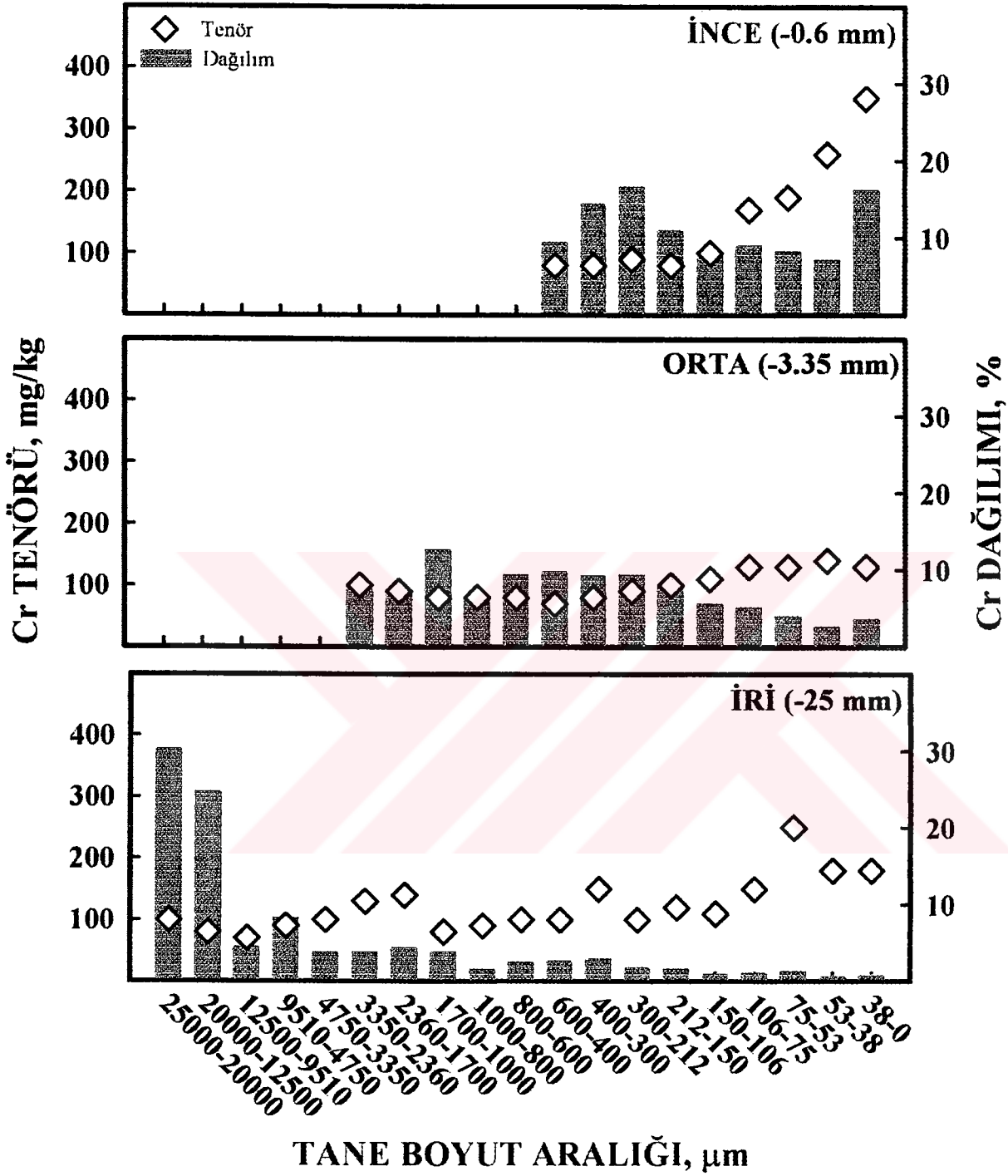
Malzemelere Ait Fraksiyonların Mo Tenör ve Dağılımları



Malzemelere Ait Fraksiyonların Mn Tenör ve Dağılımları



Malzemelere Ait Fraksiyonların Cr Tenör ve Dağılımları



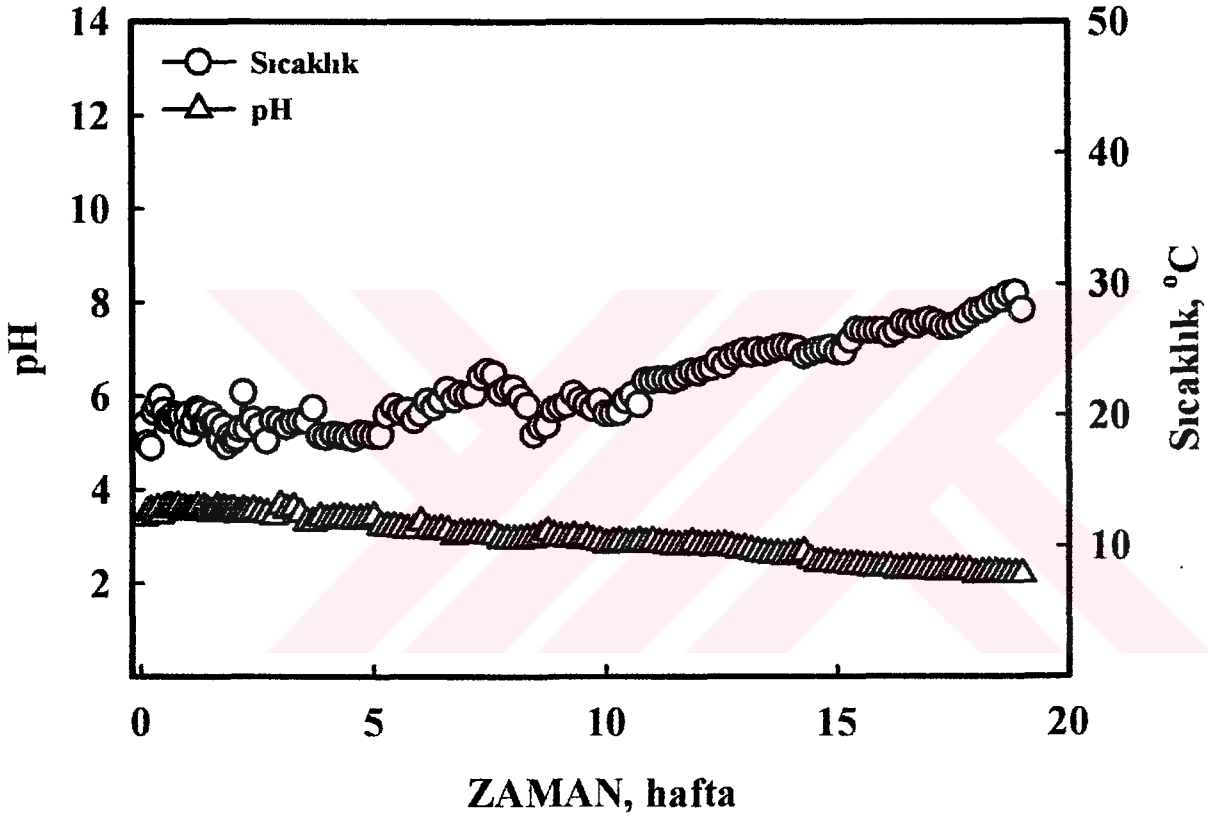


EK-3

KİNETİK KOLON TESTİ GRAFİKLERİ

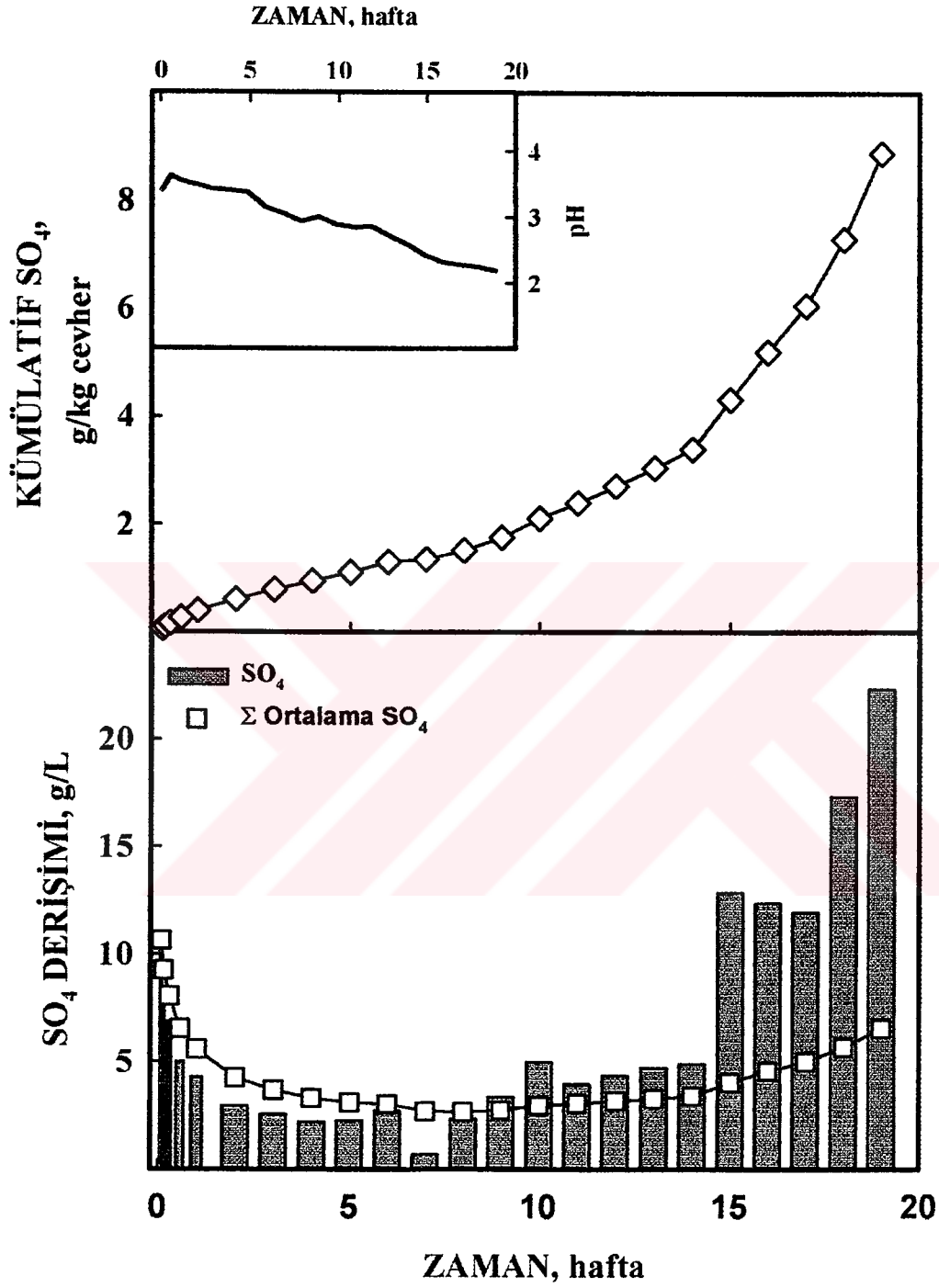
KOLON-1

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



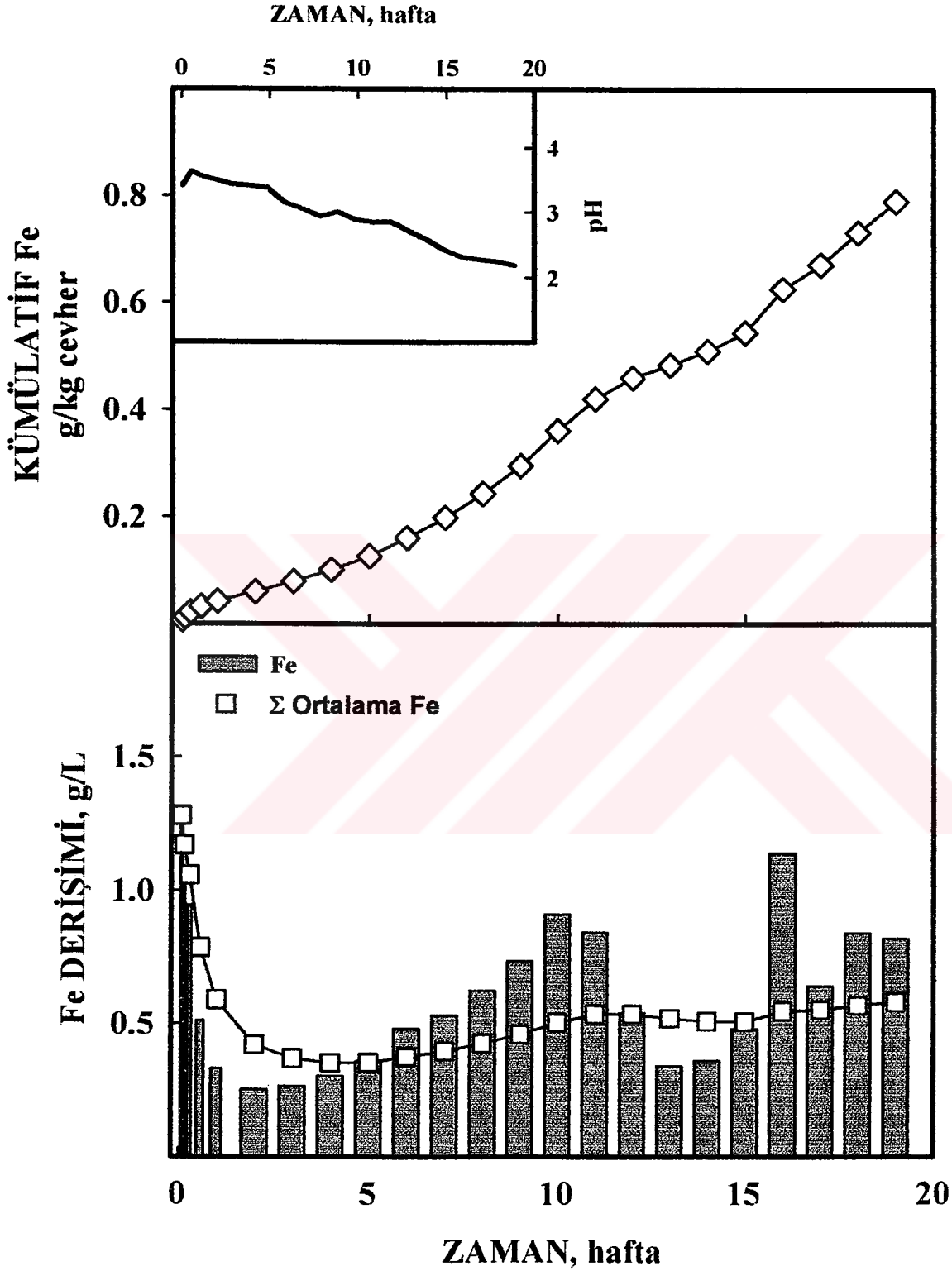
KOLON-1

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş SO₄ Miktarları



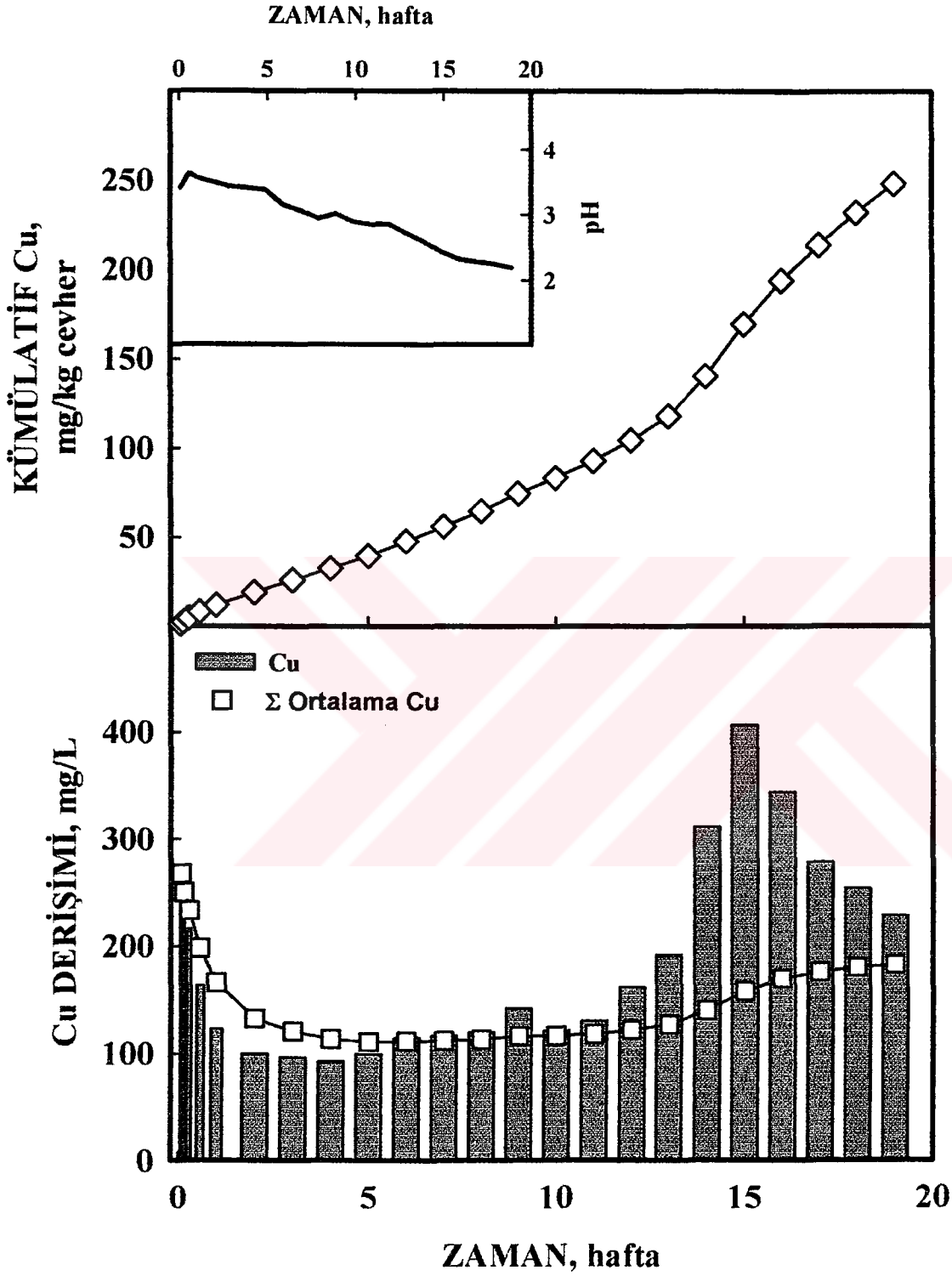
KOLON-1

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



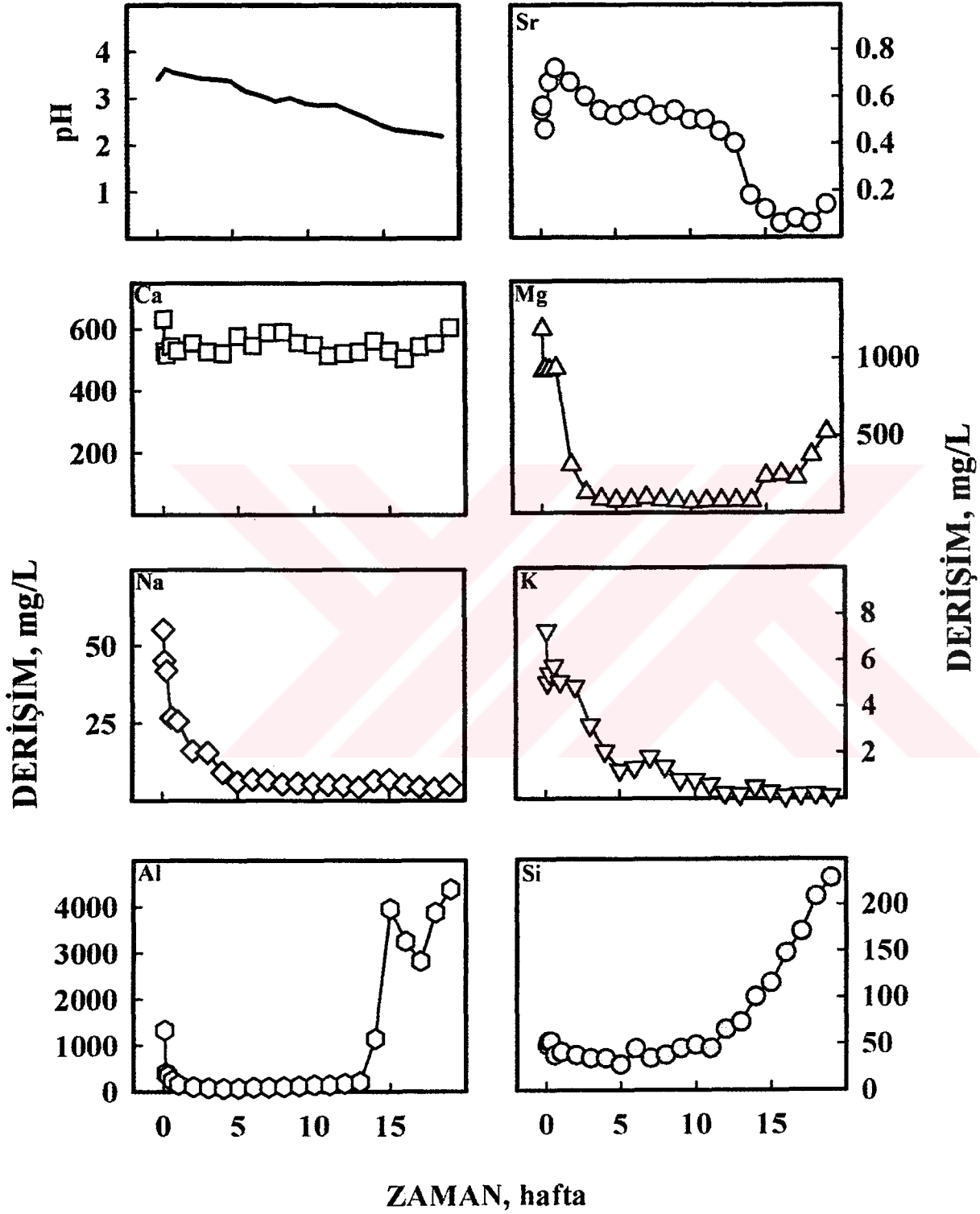
KOLON-1

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cu Miktarları



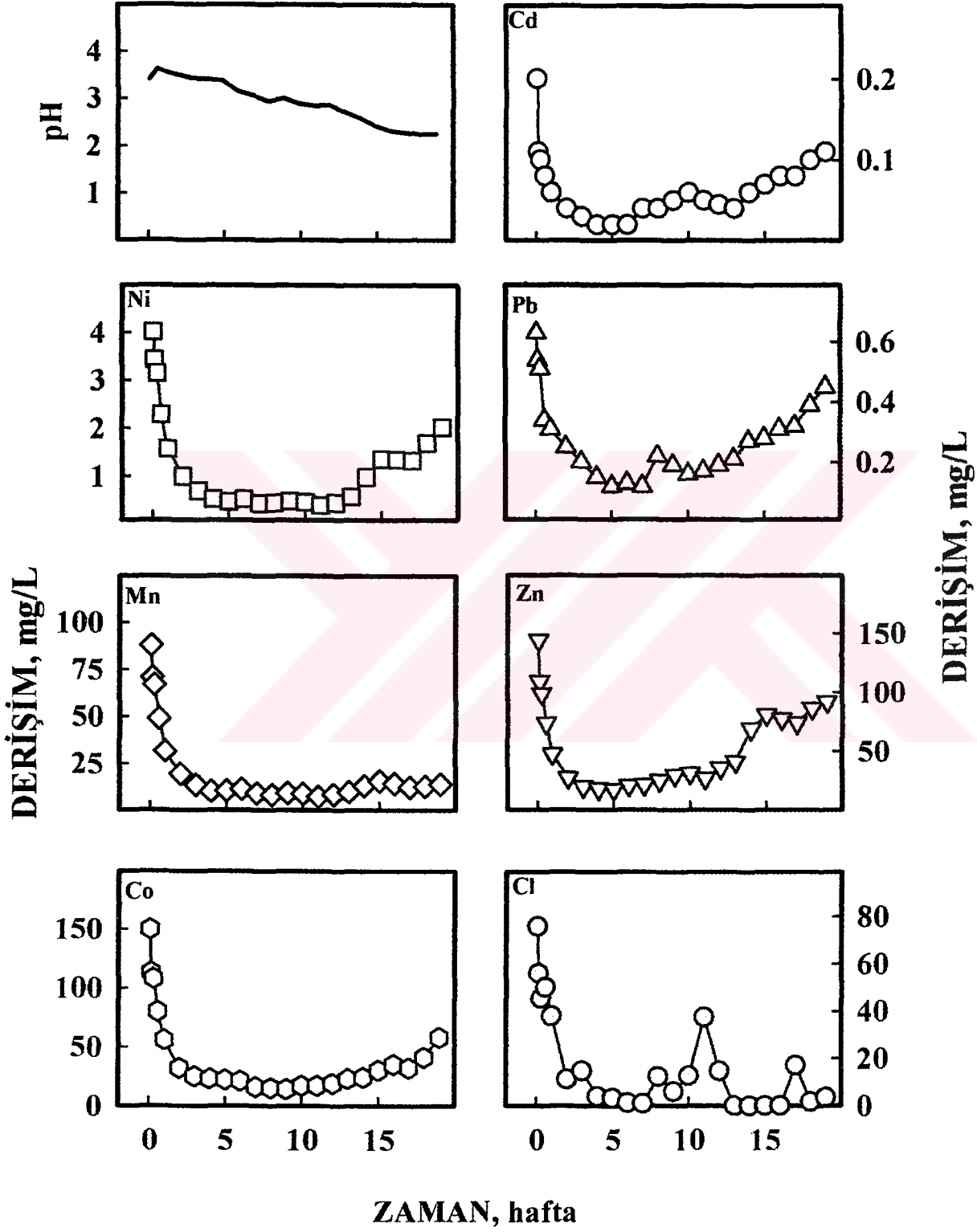
KOLON-1

Zamana Bağılı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



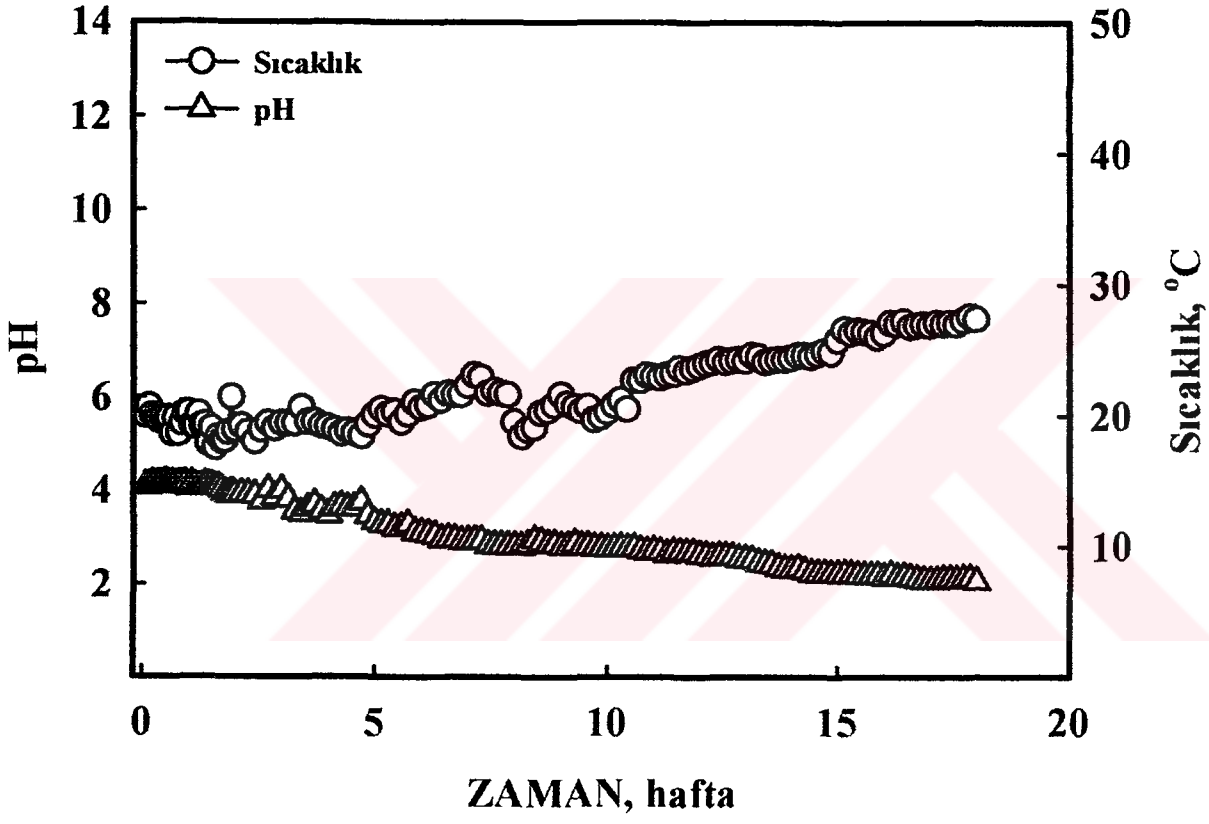
KOLON-1

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



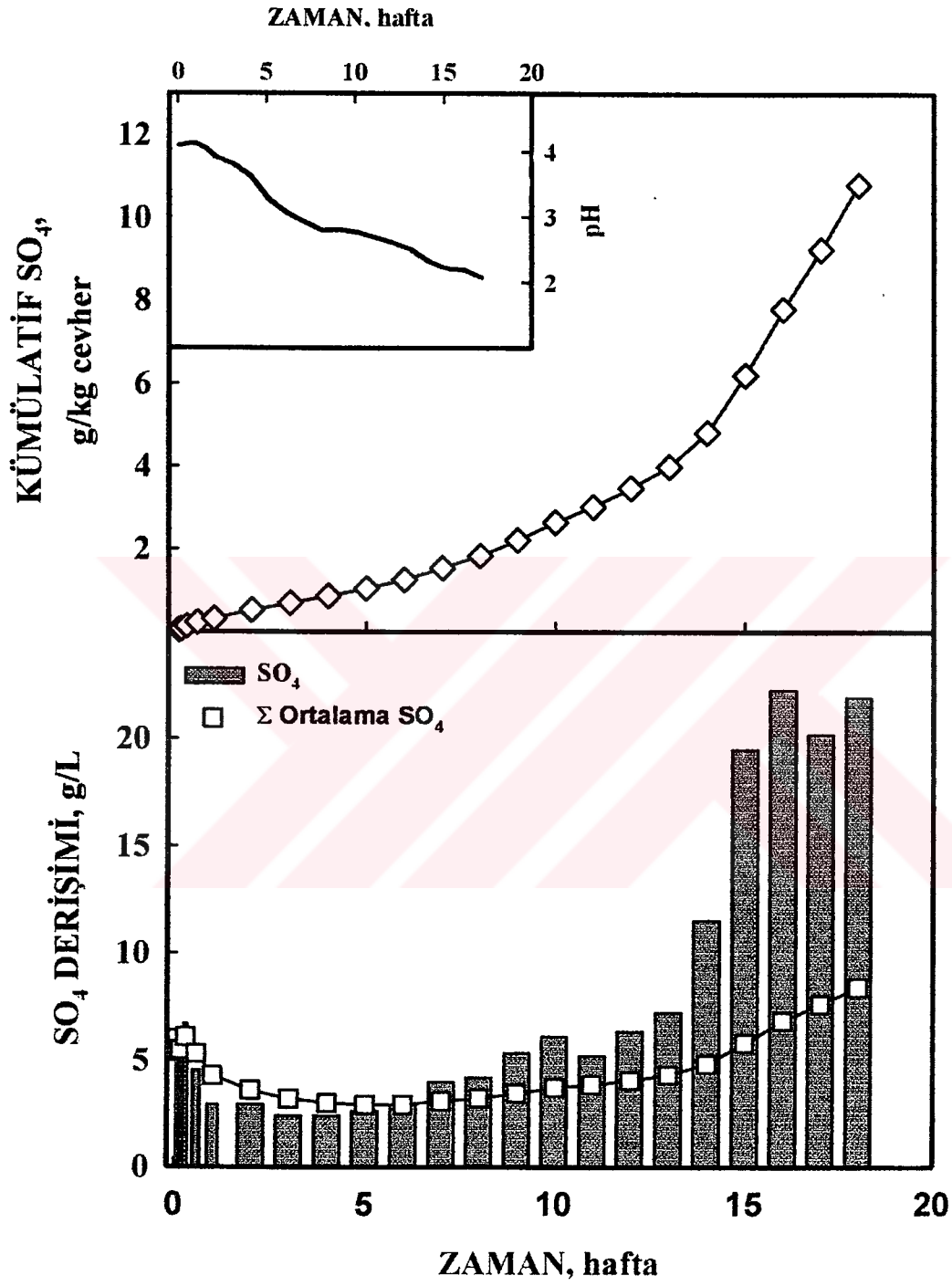
KOLON-2

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



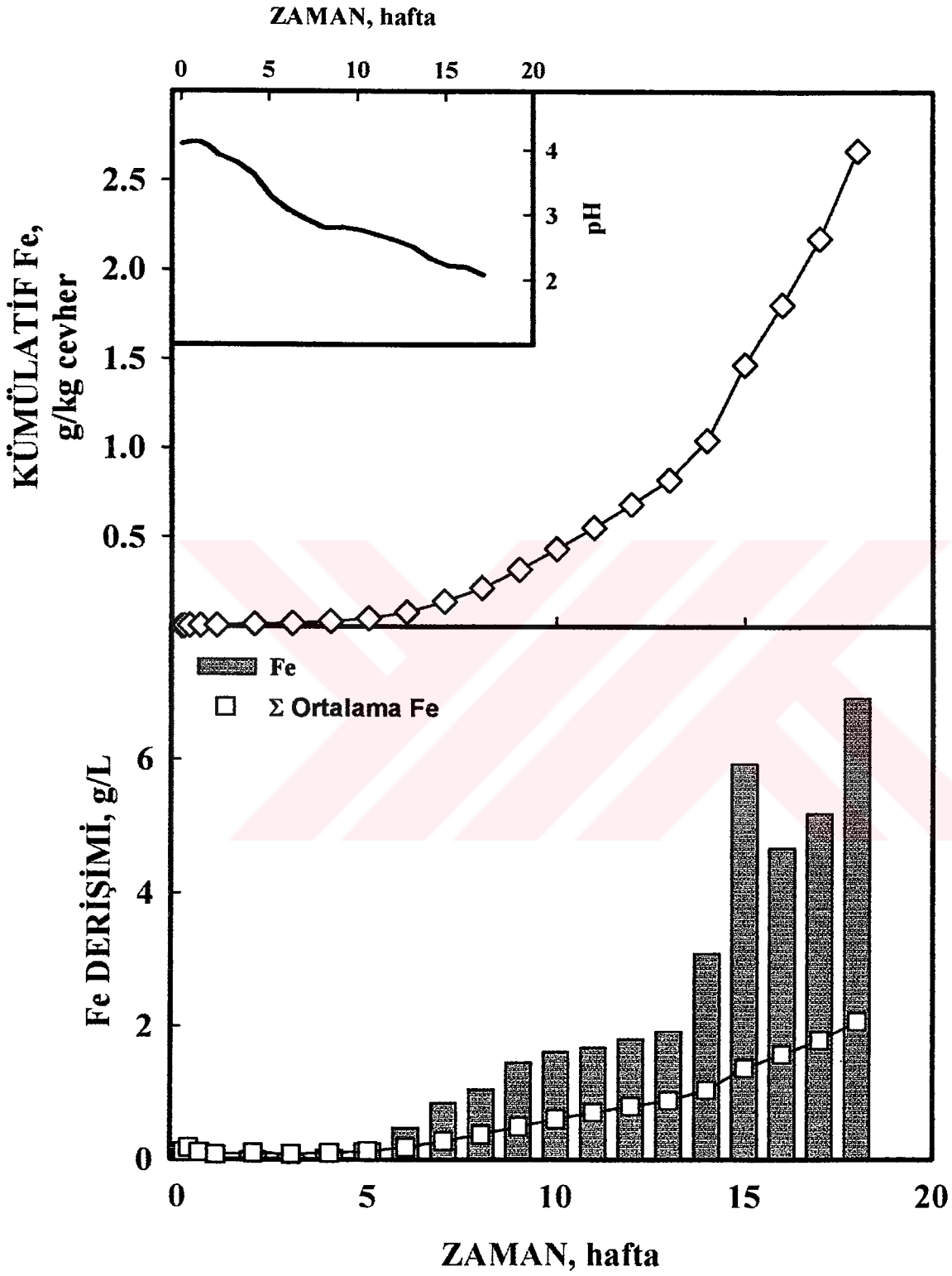
KOLON-2

Zamana Bağılı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



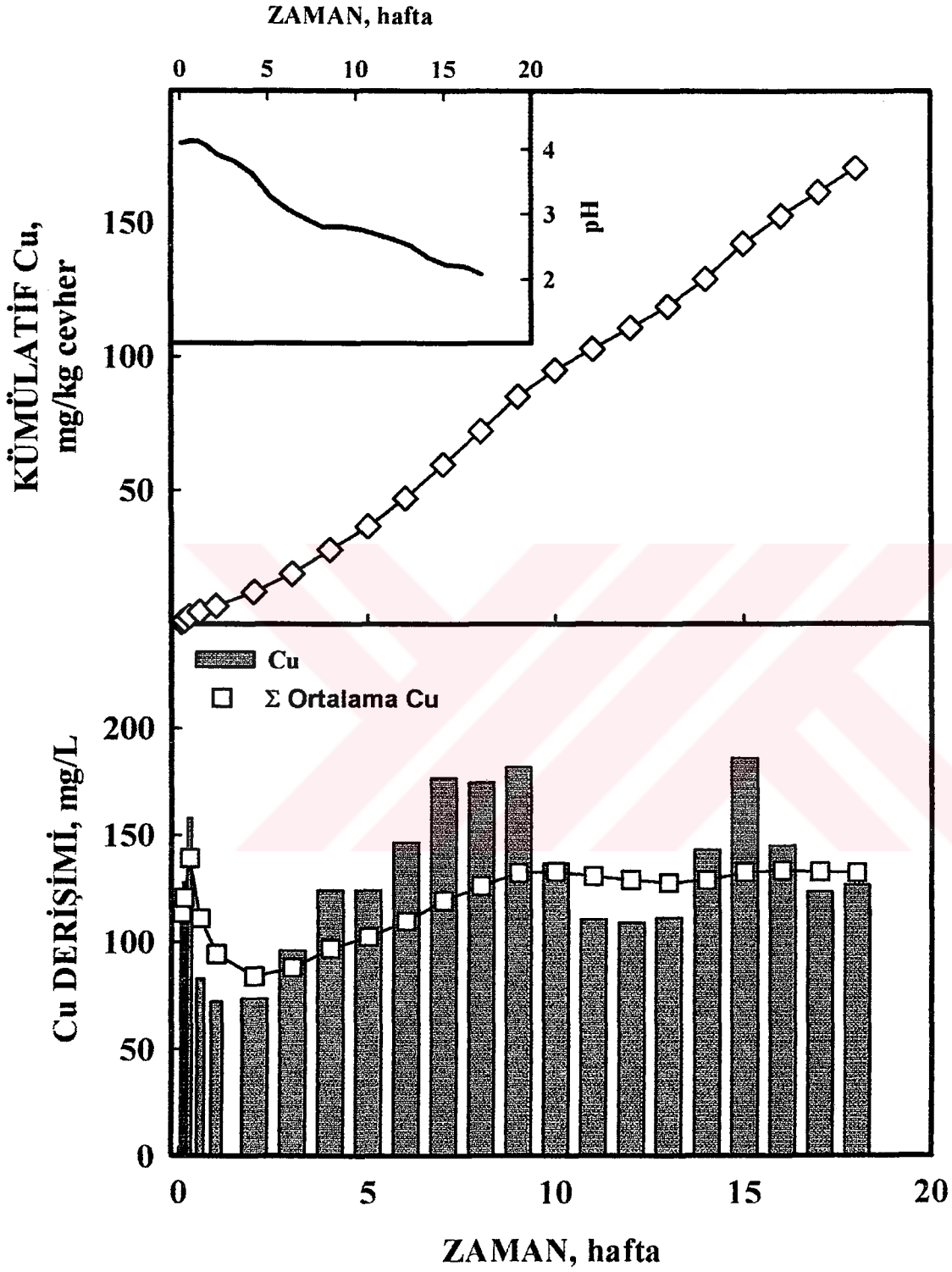
KOLON-2

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



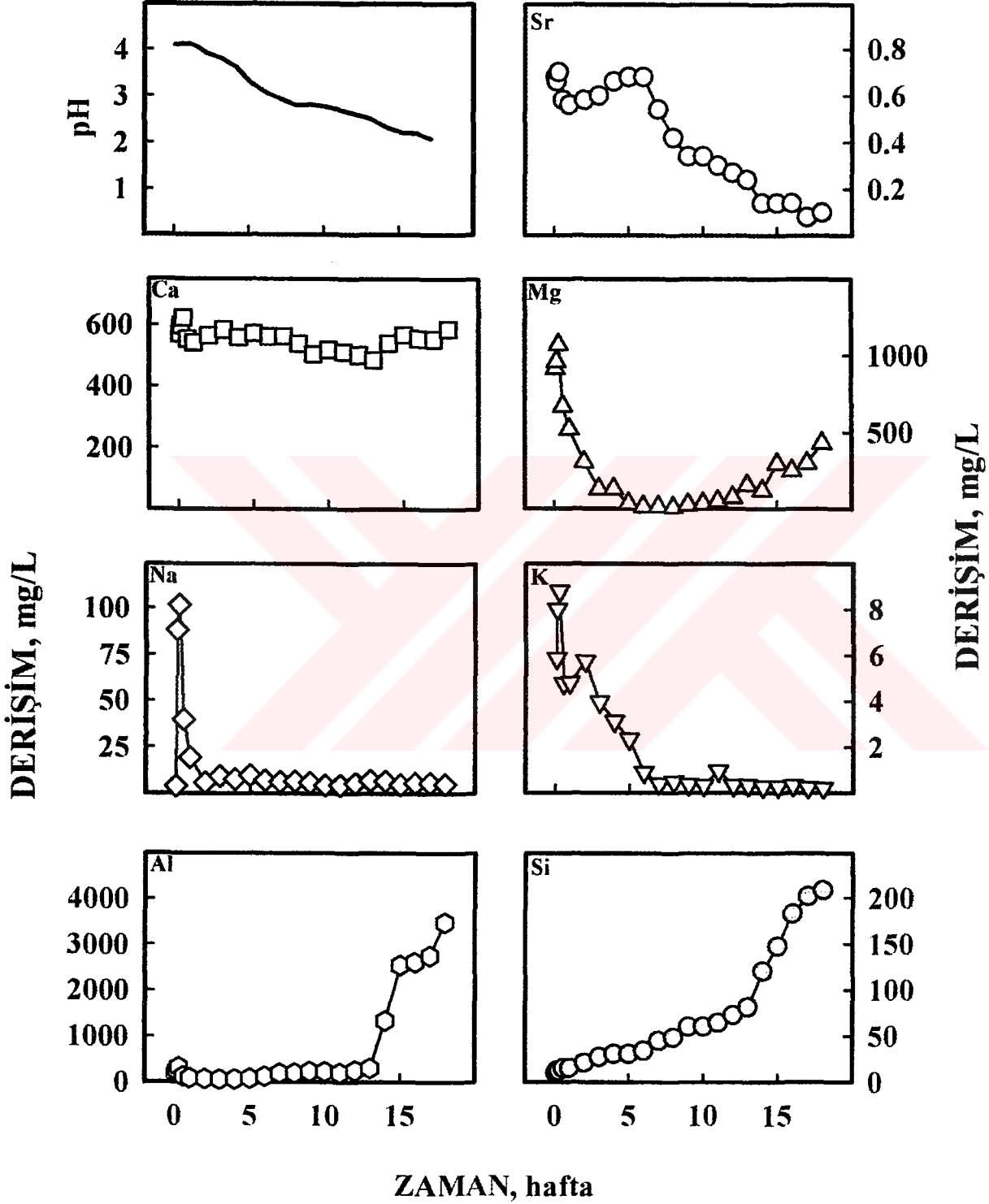
KOLON-2

Zamana Bağlı pH - Çözünmüş Cu Miktarları



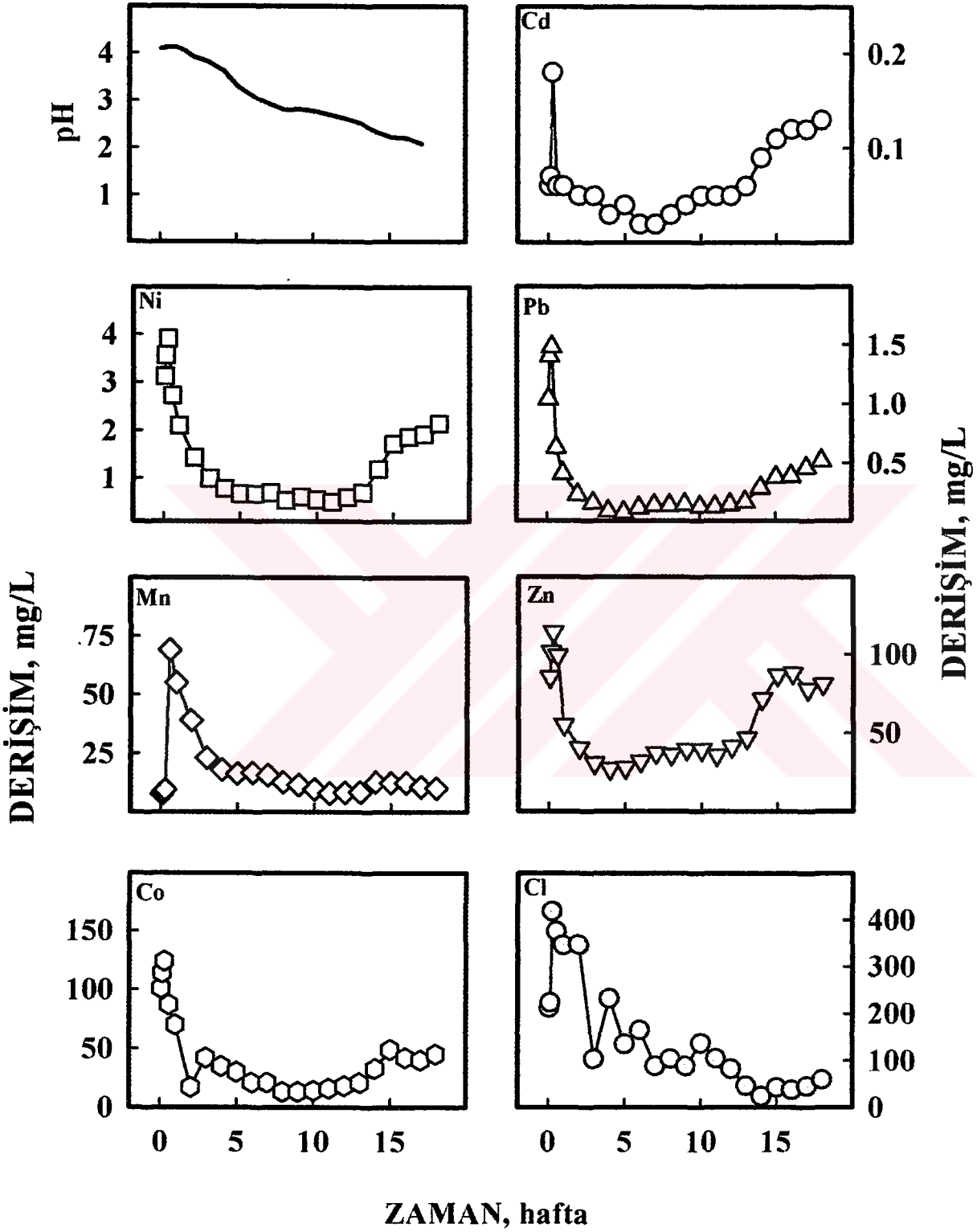
KOLON-2

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



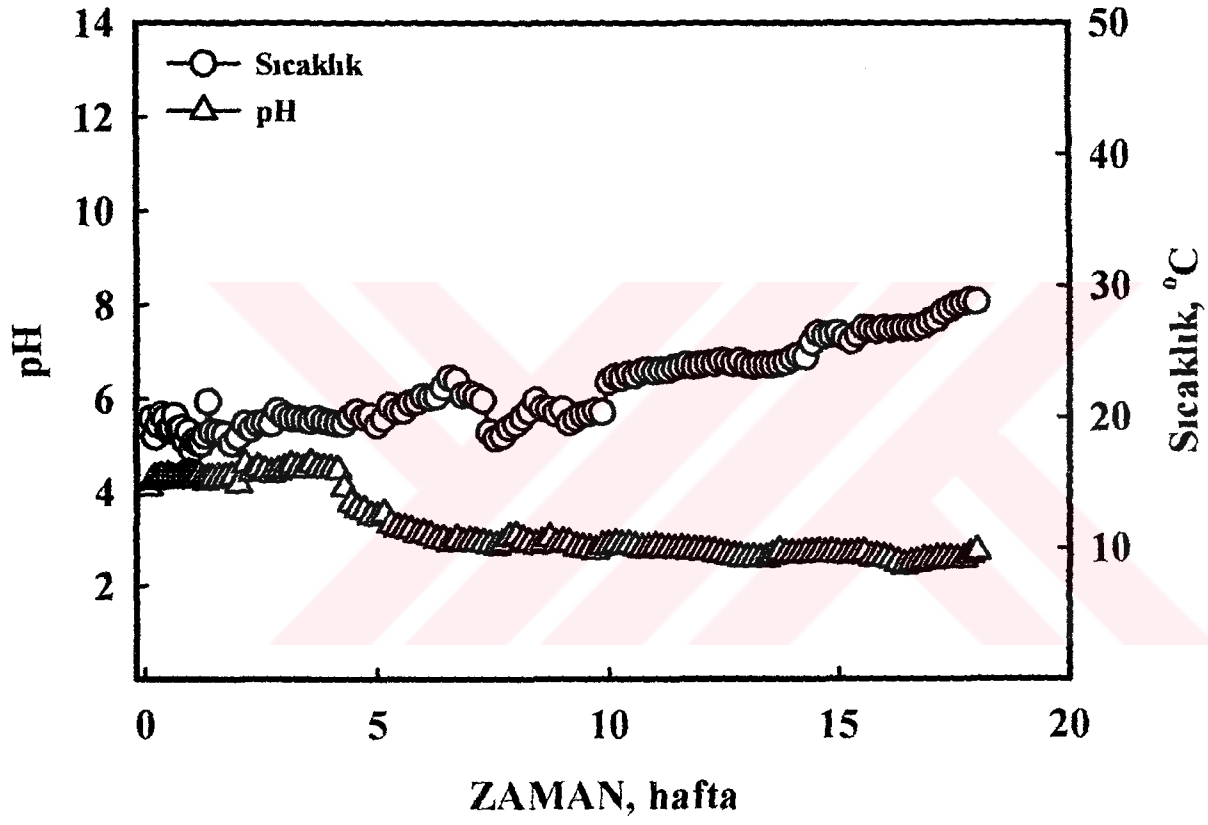
KOLON-2

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



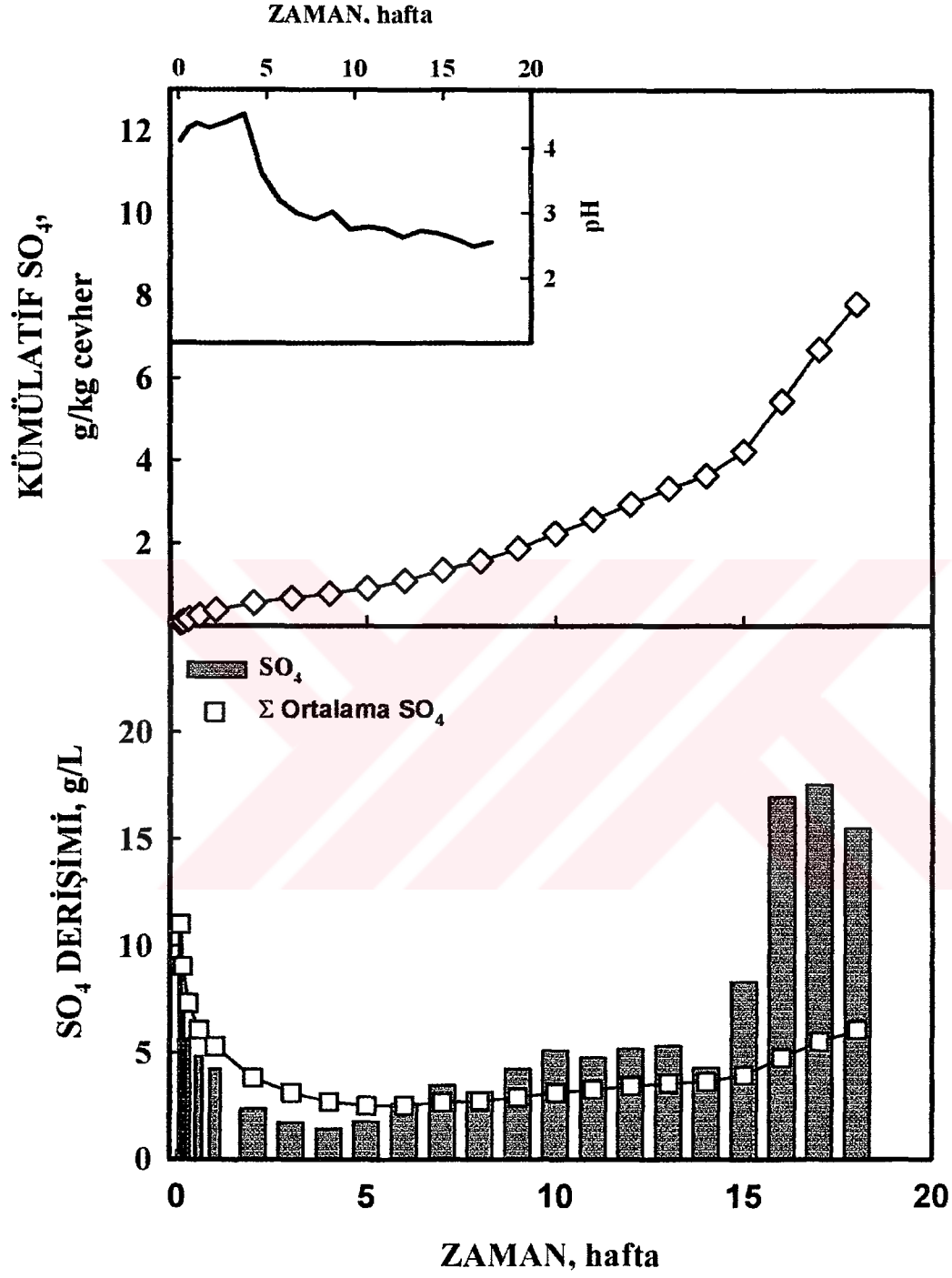
KOLON-3

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



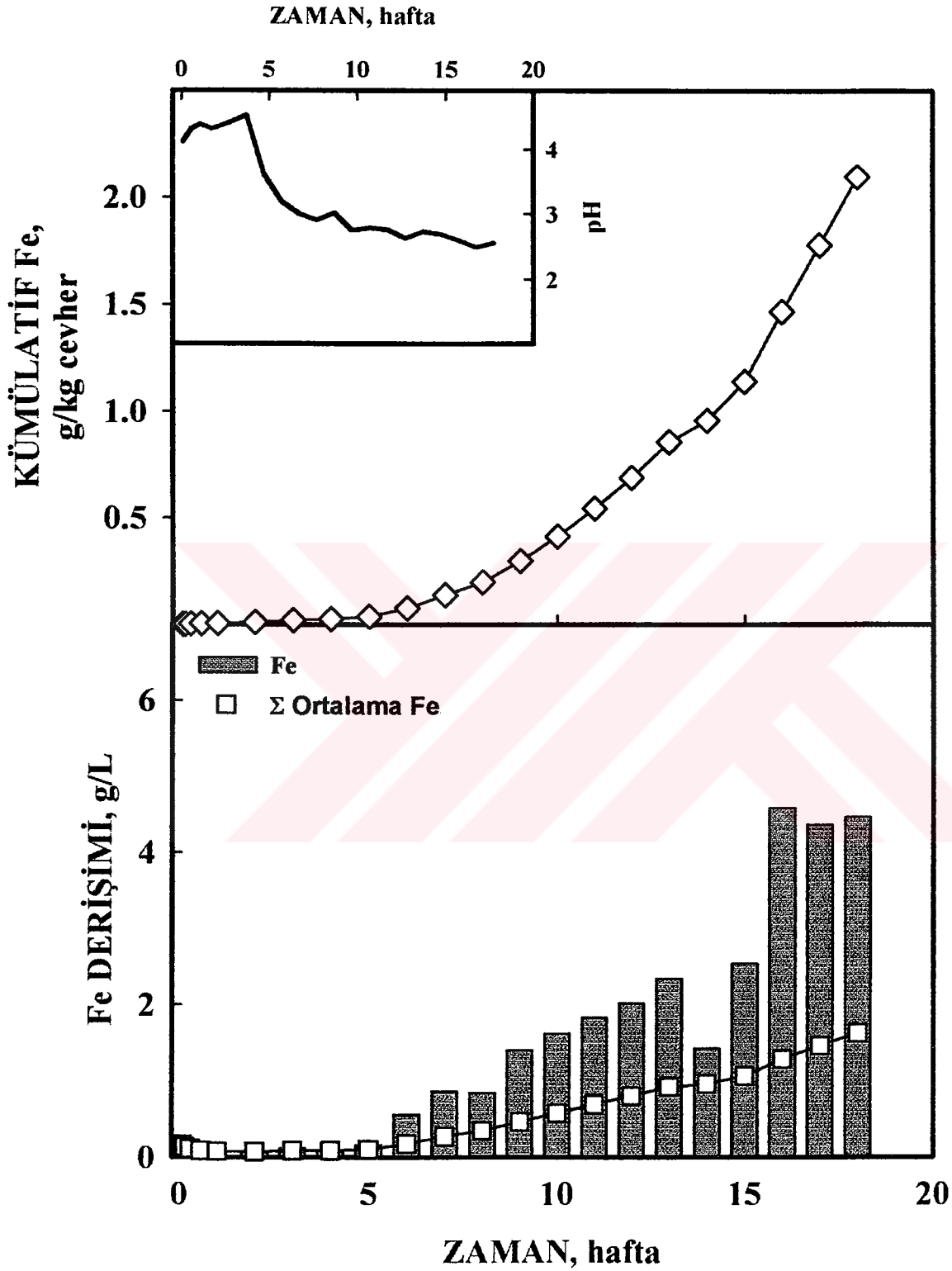
KOLON-3

Zamana Bağılı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



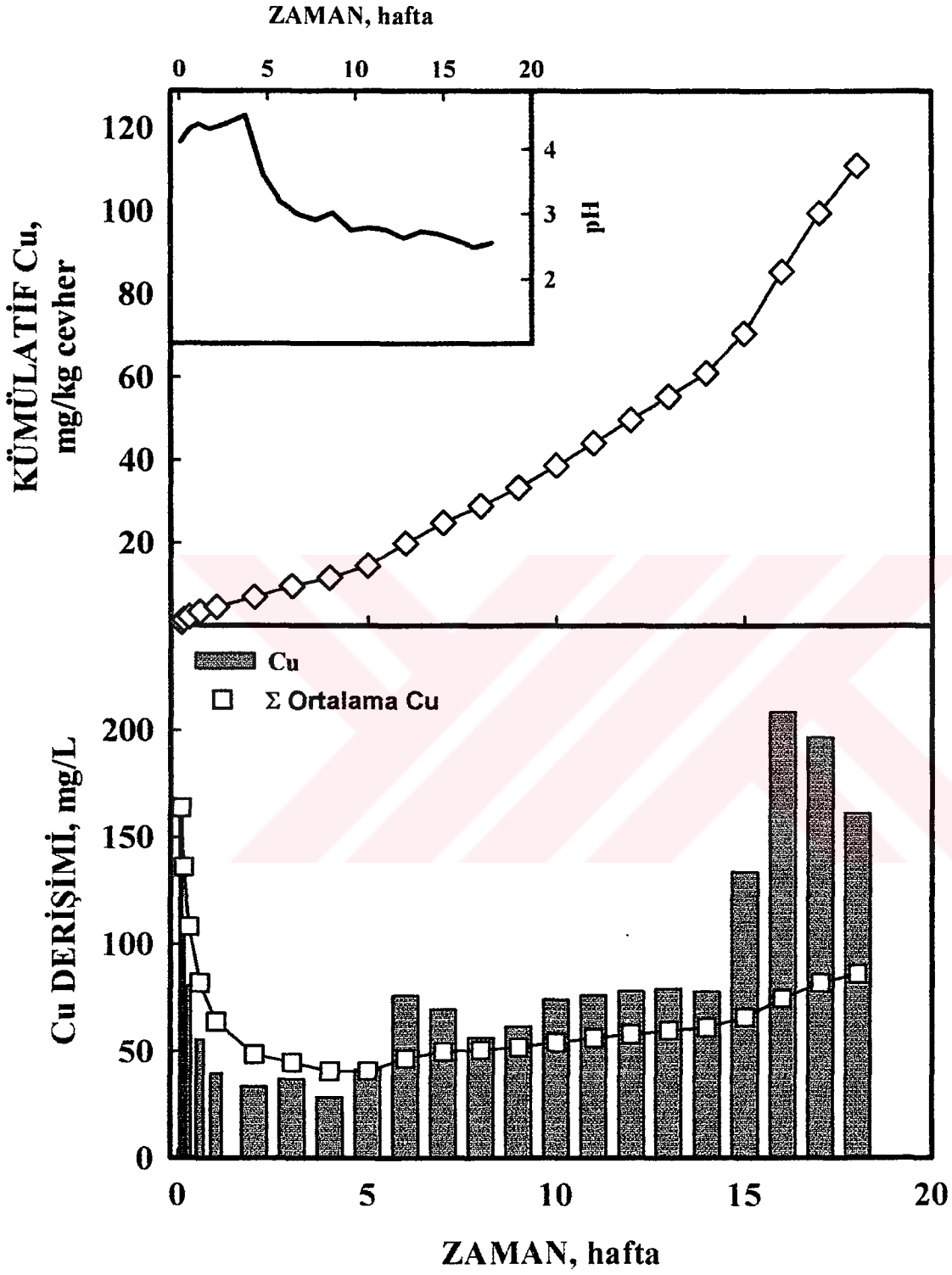
KOLON-3

Zamana Bağılı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



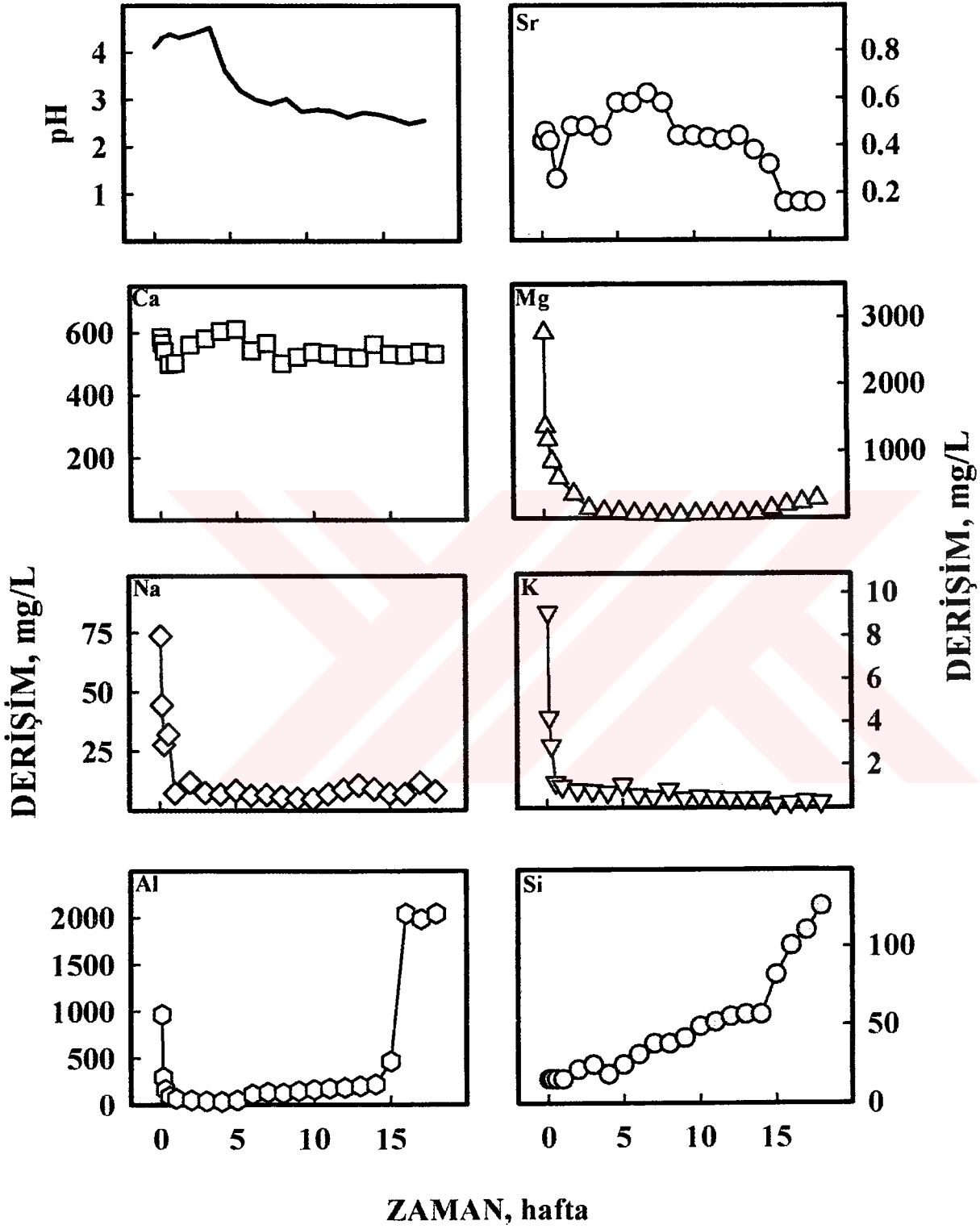
KOLON-3

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cu Miktarları



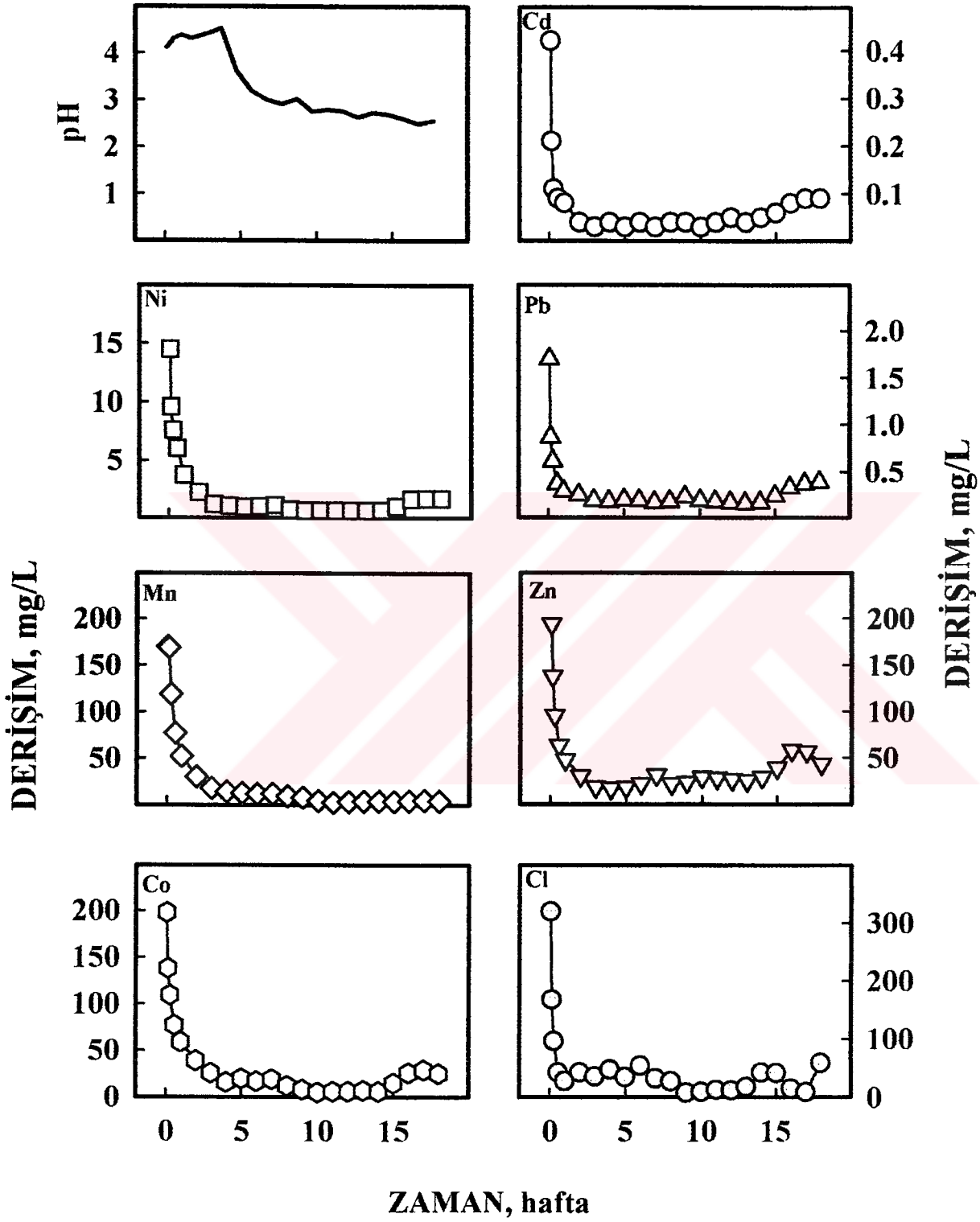
KOLON-3

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



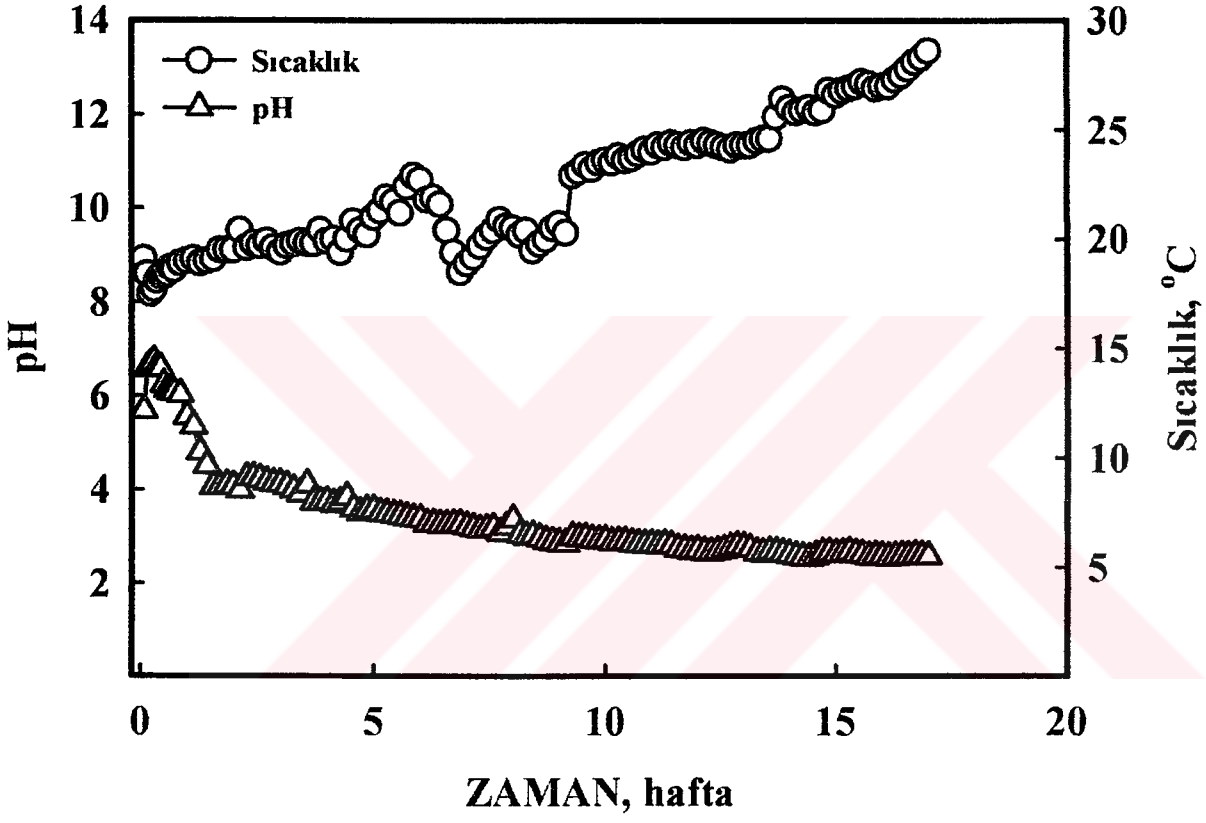
KOLON-3

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



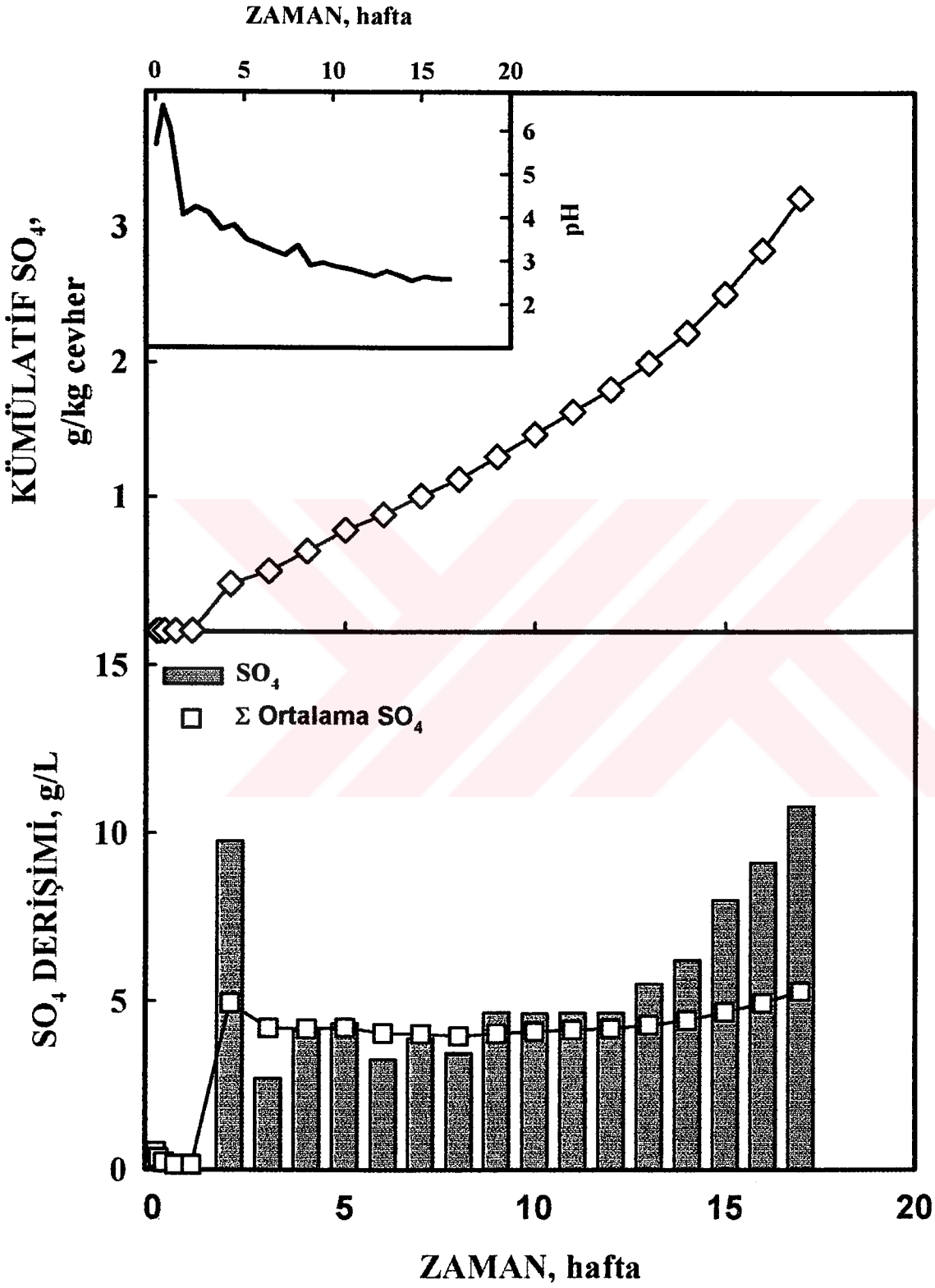
KOLON-4

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



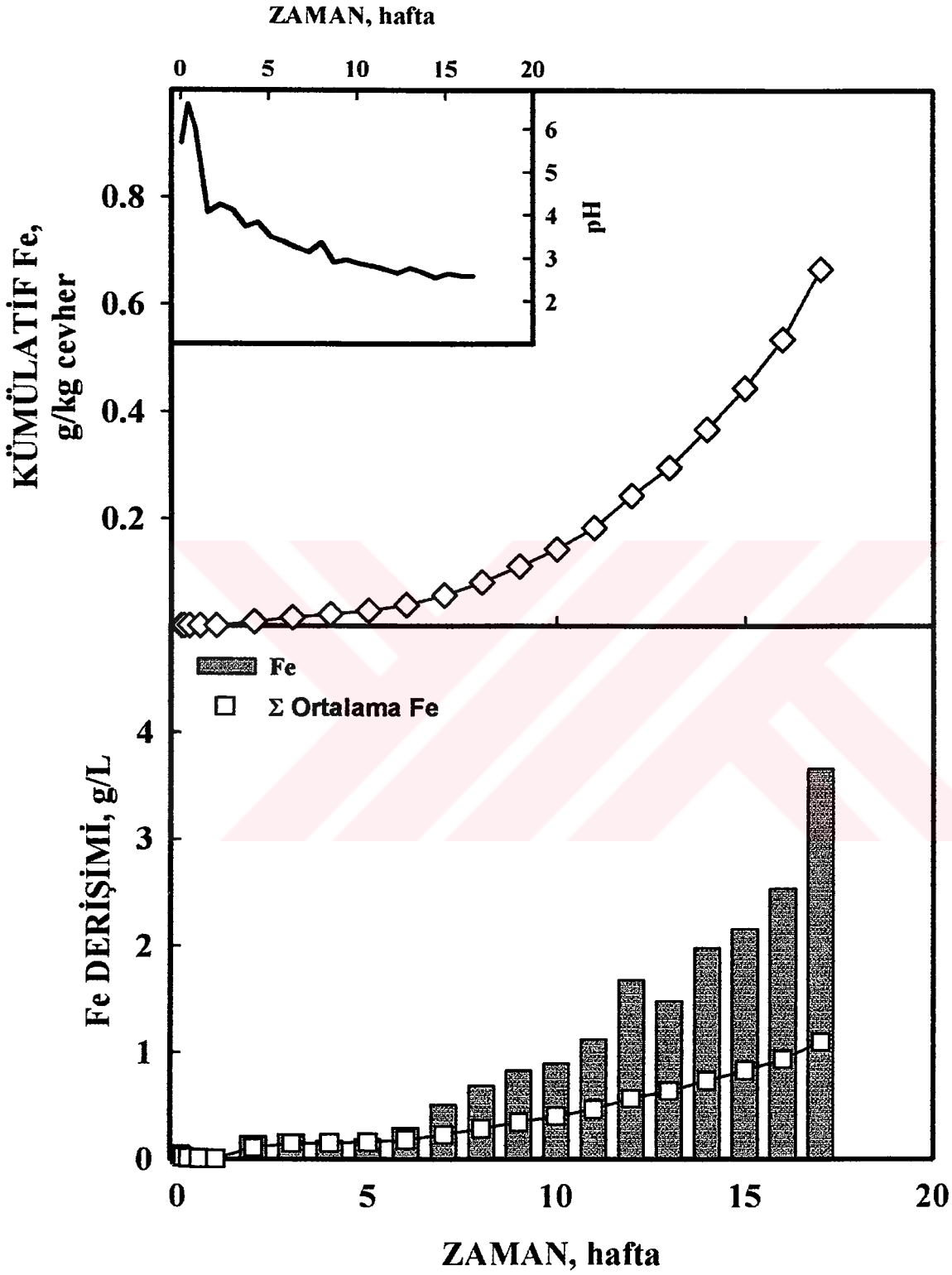
KOLON-4

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



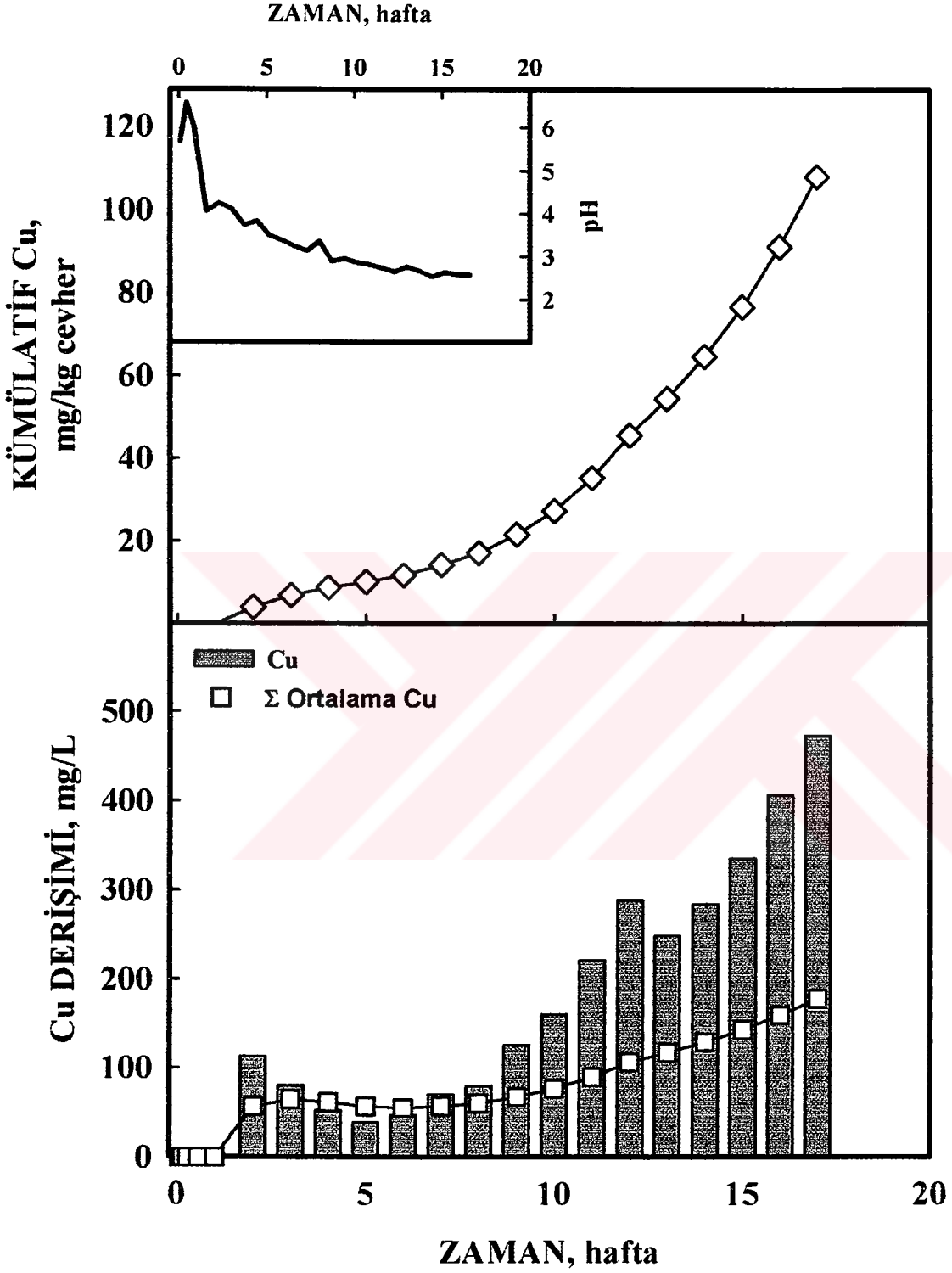
KOLON-4

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



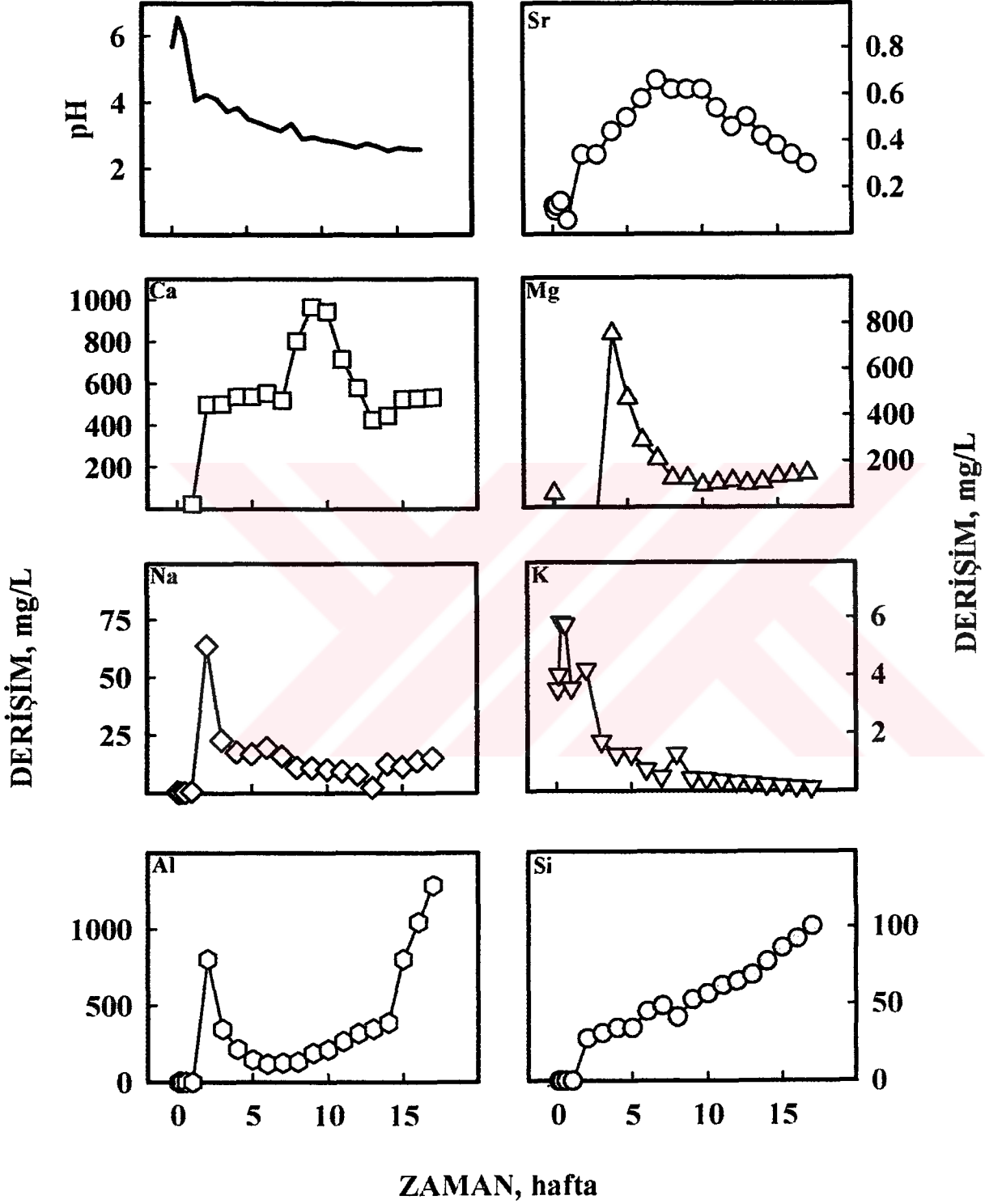
KOLON-4

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cu Miktarları



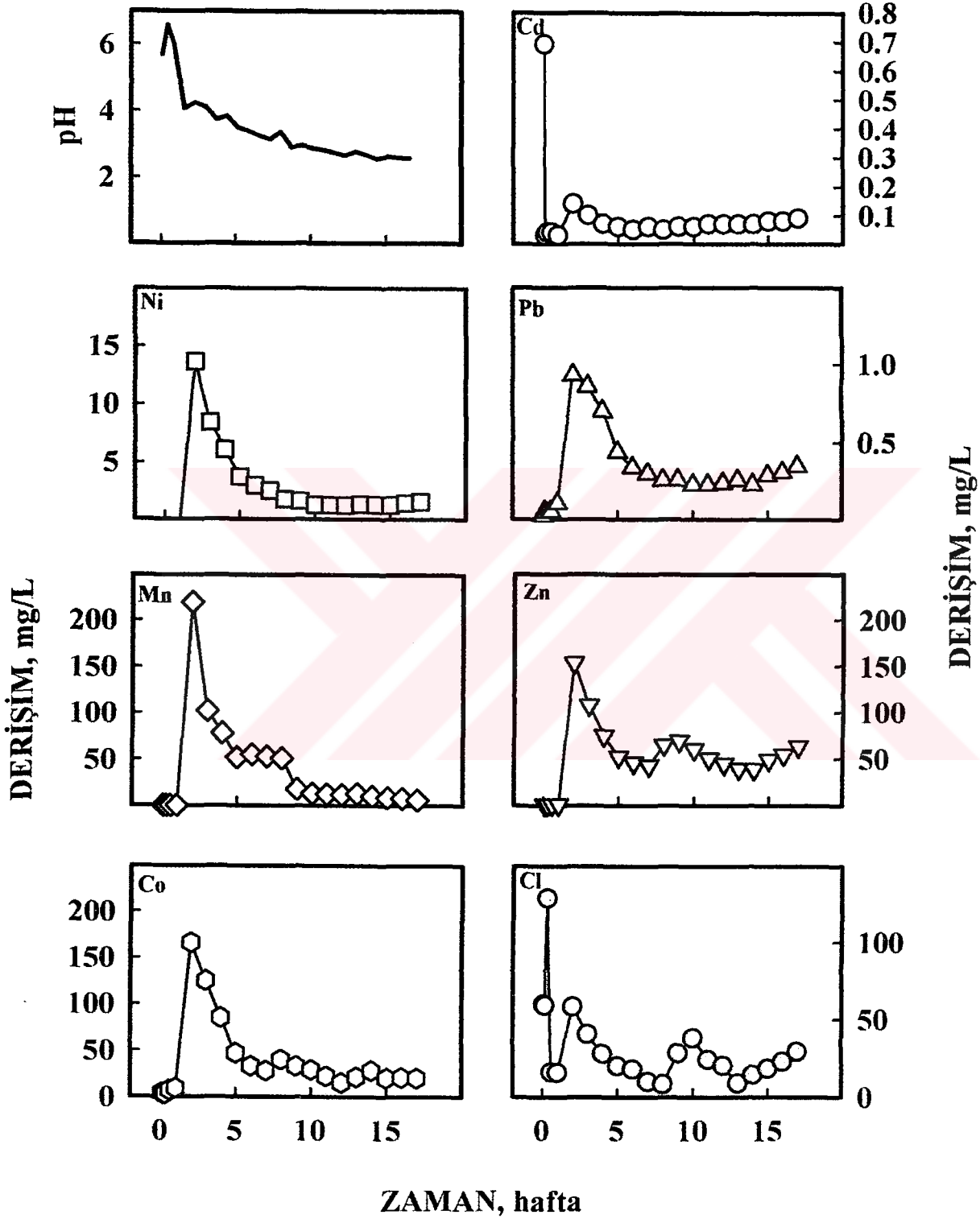
KOLON-4

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



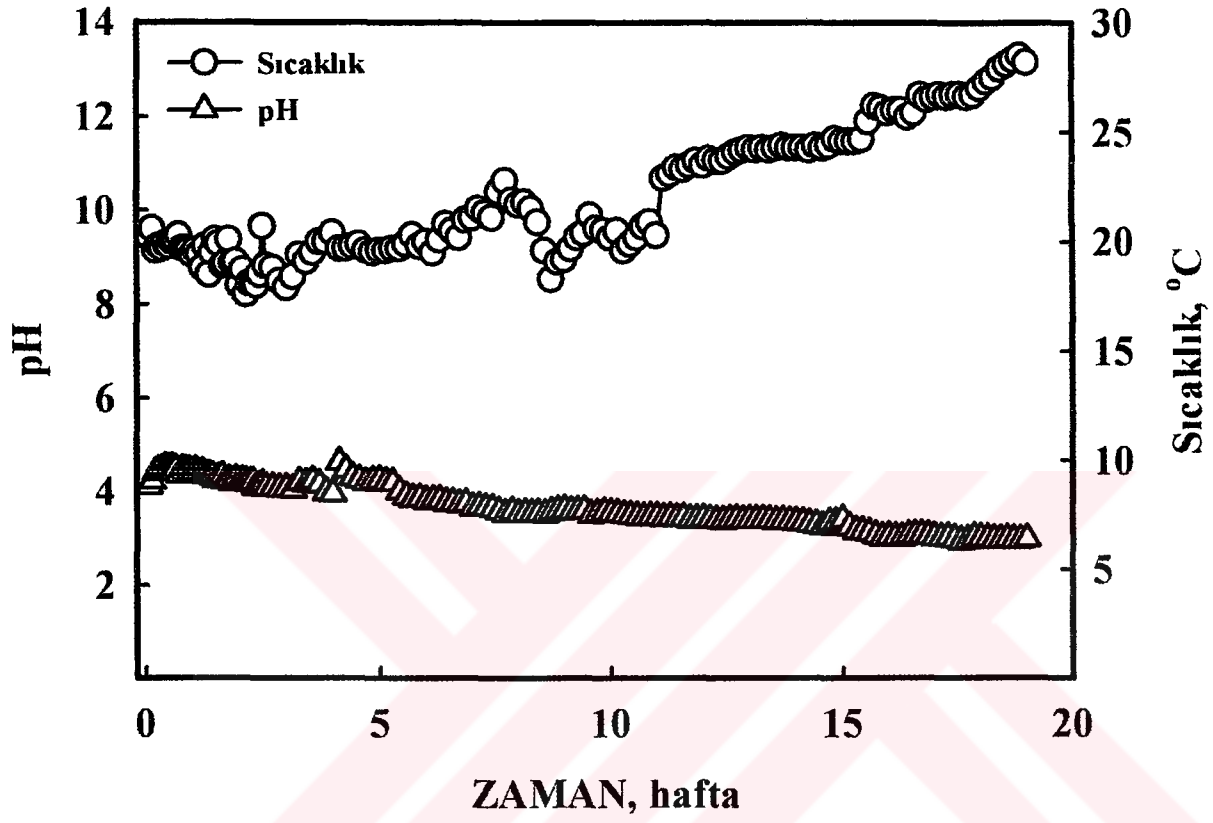
KOLON-4

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



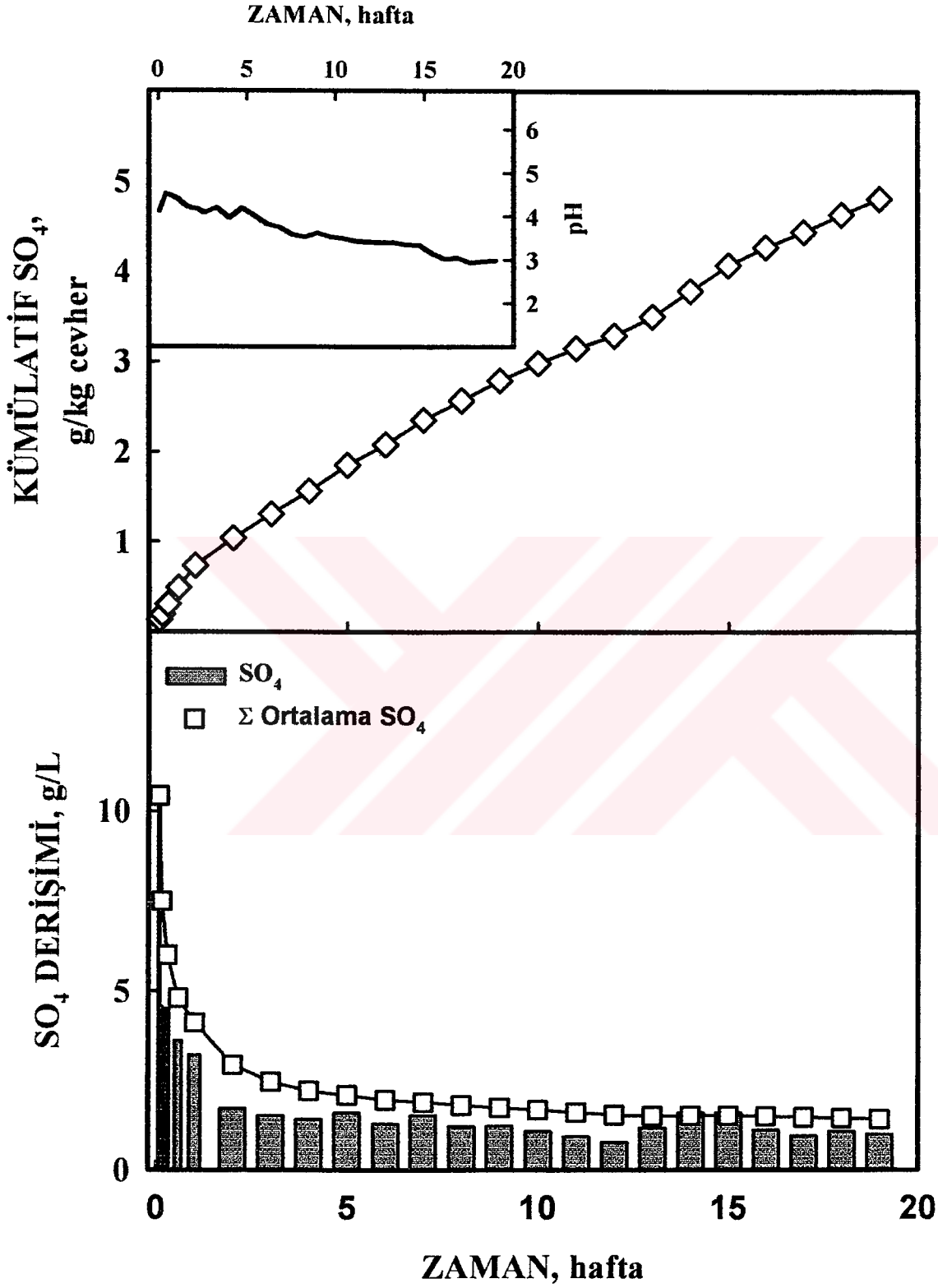
KOLON-5

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



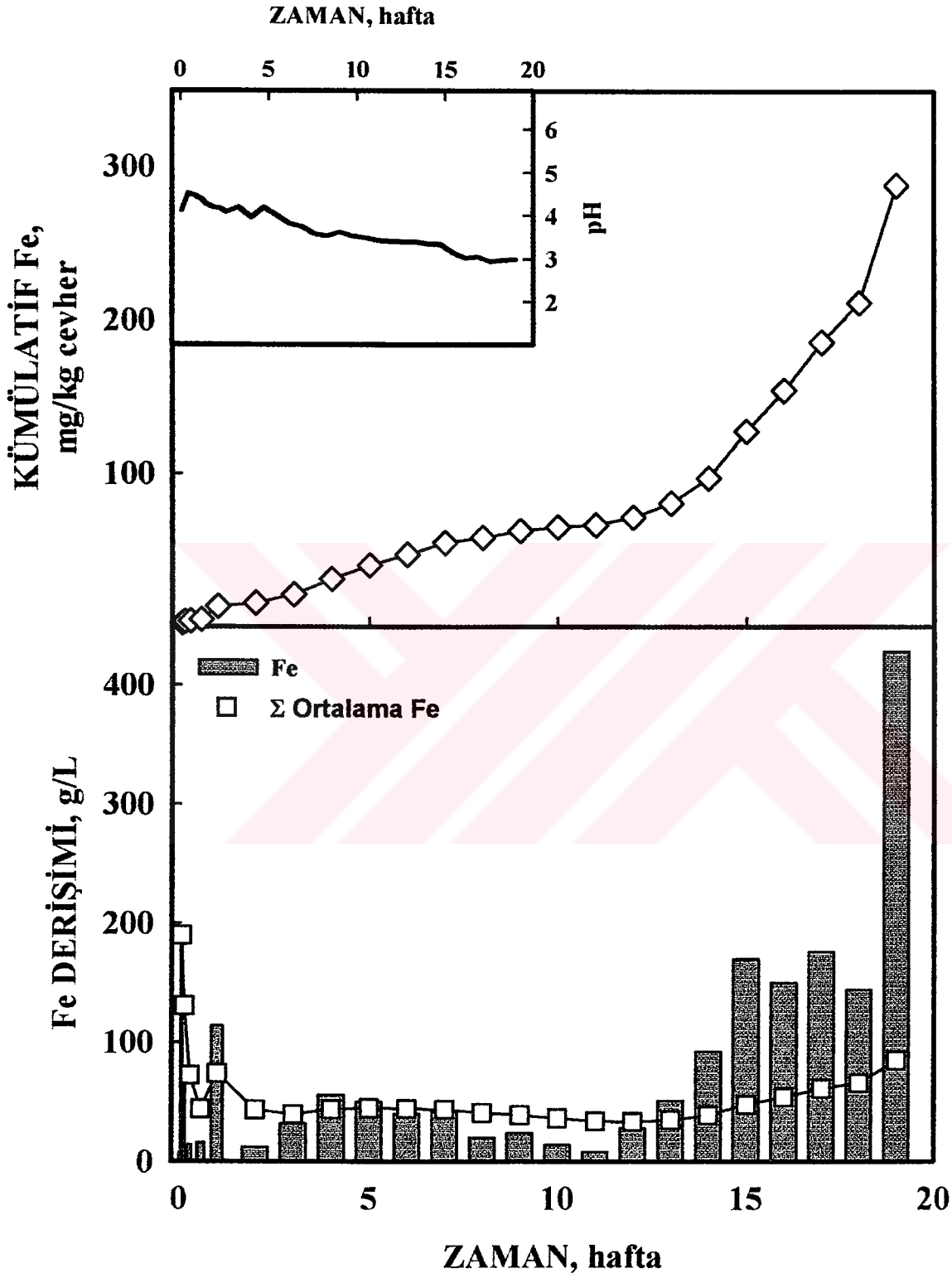
KOLON-5

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



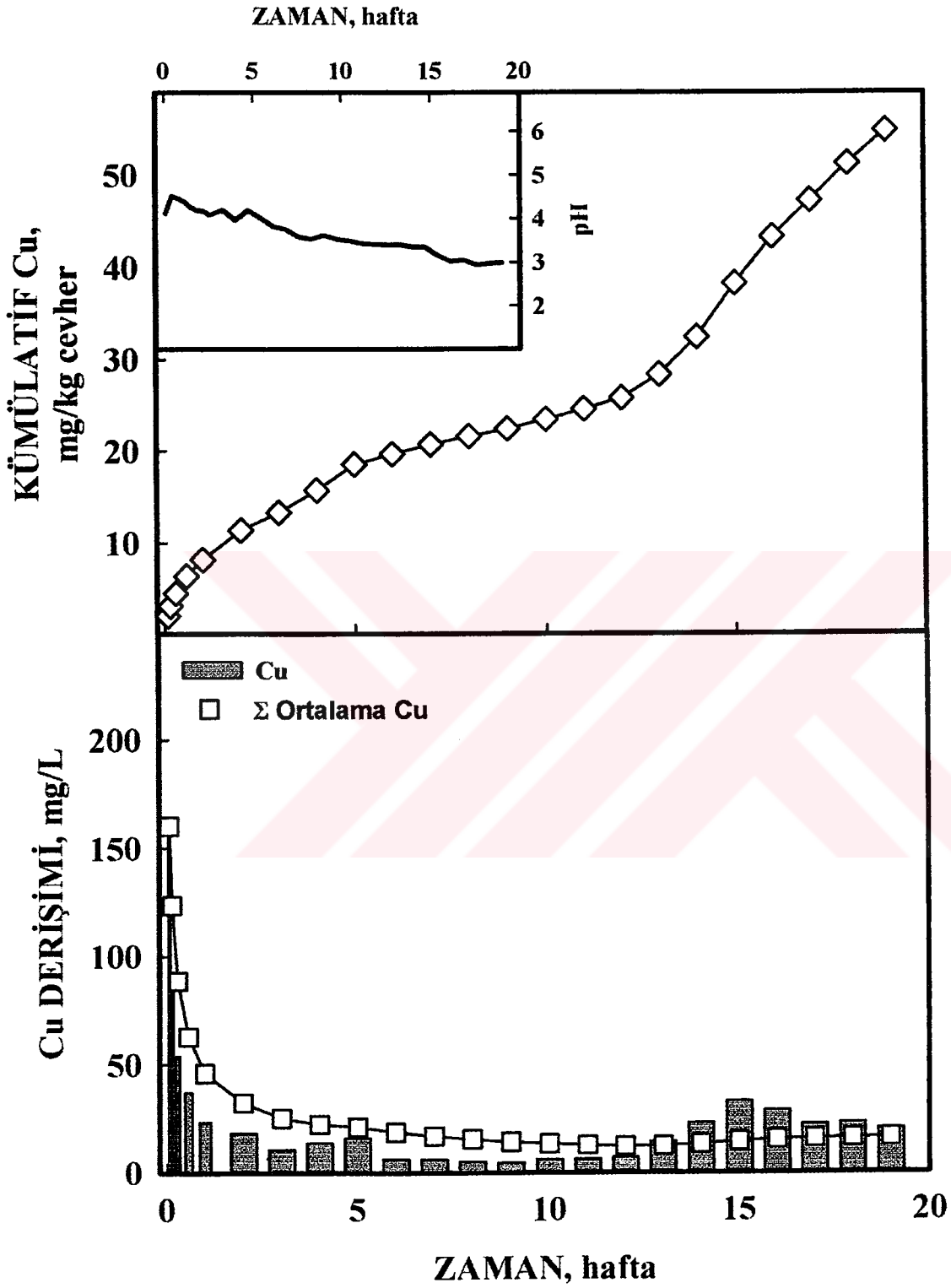
KOLON-5

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



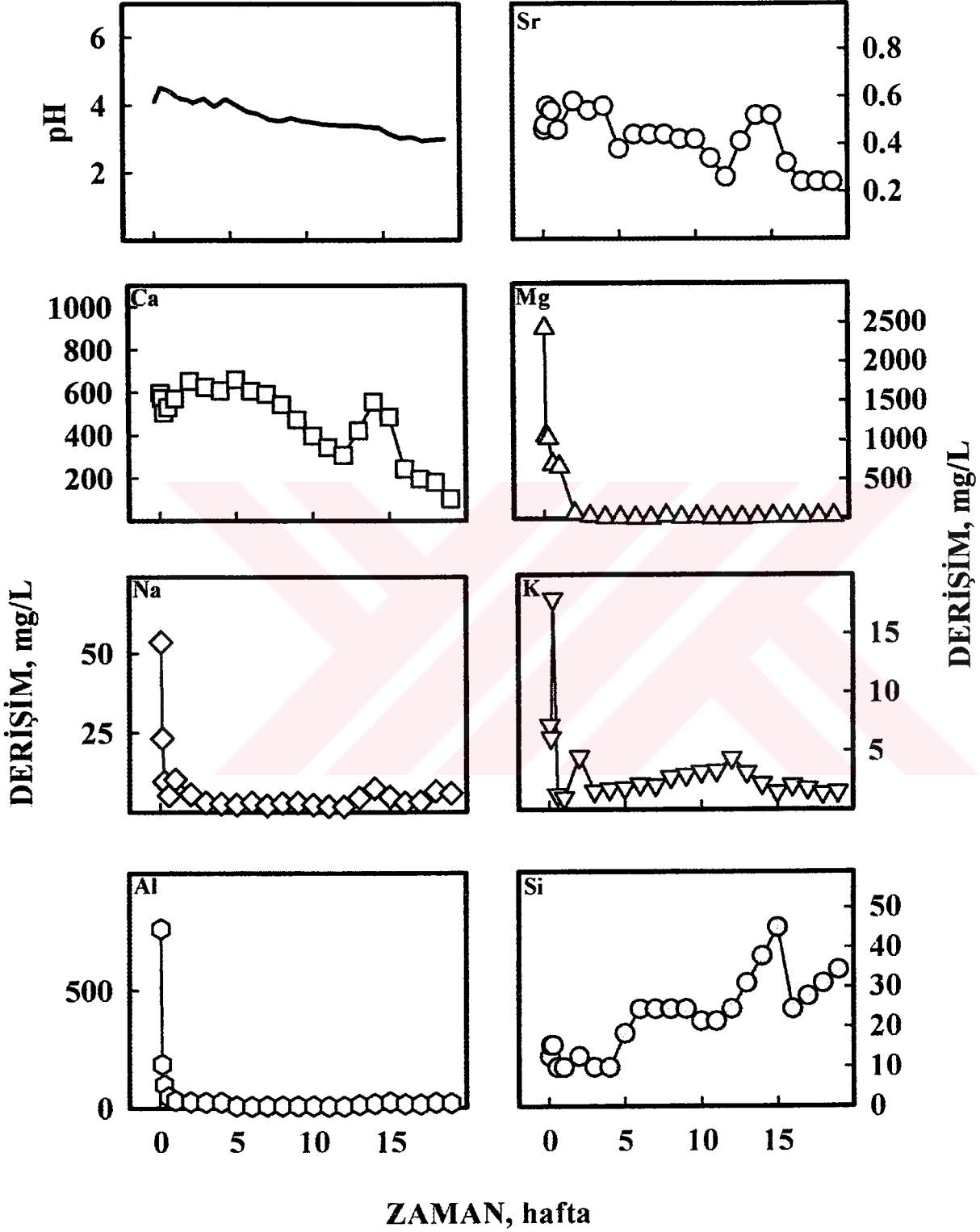
KOLON-5

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cu Miktarları



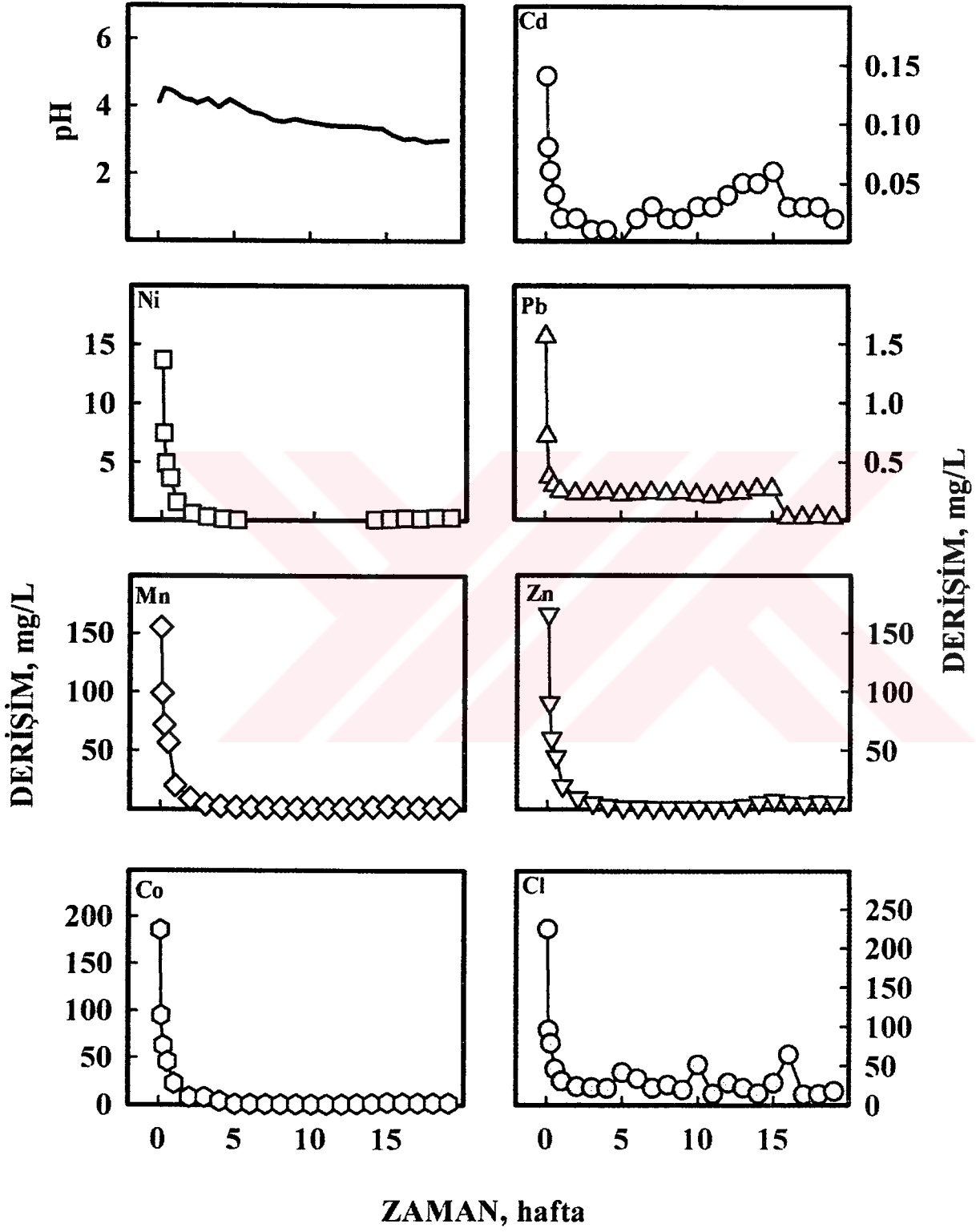
KOLON-5

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



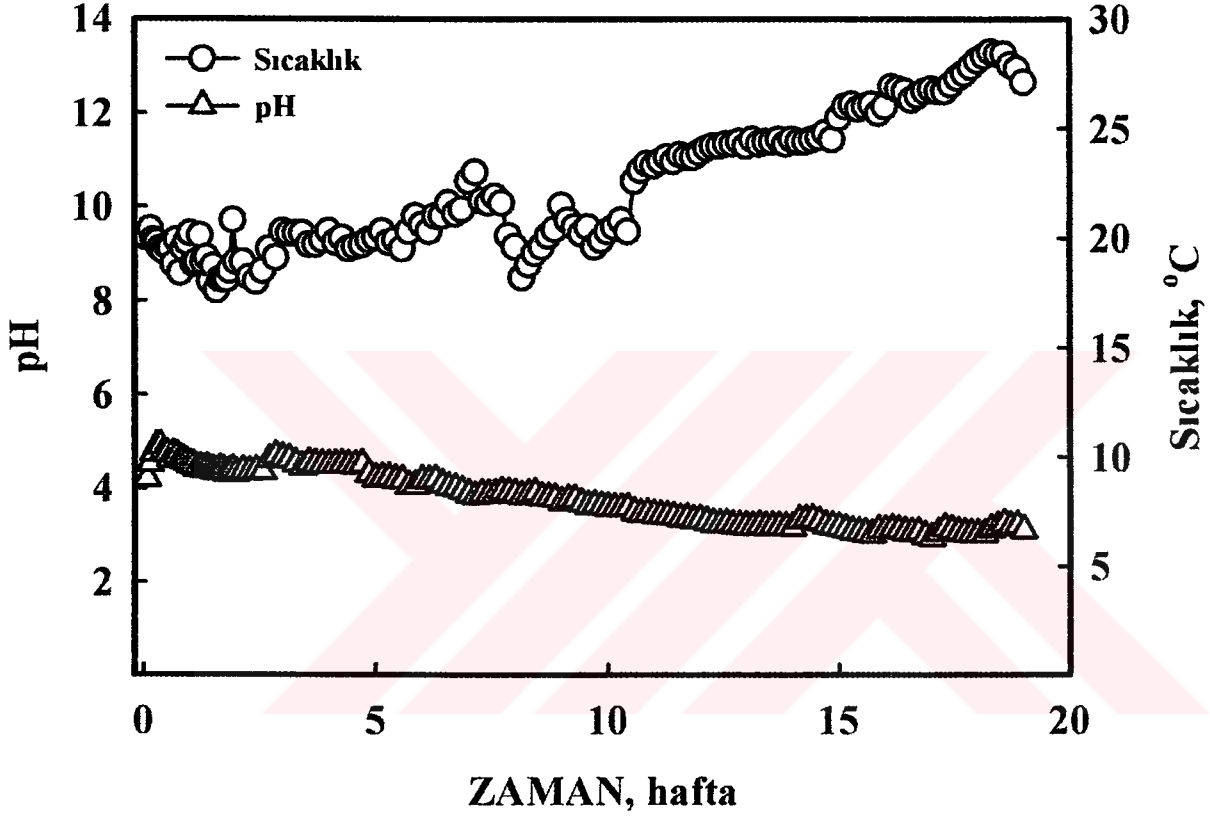
KOLON-5

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



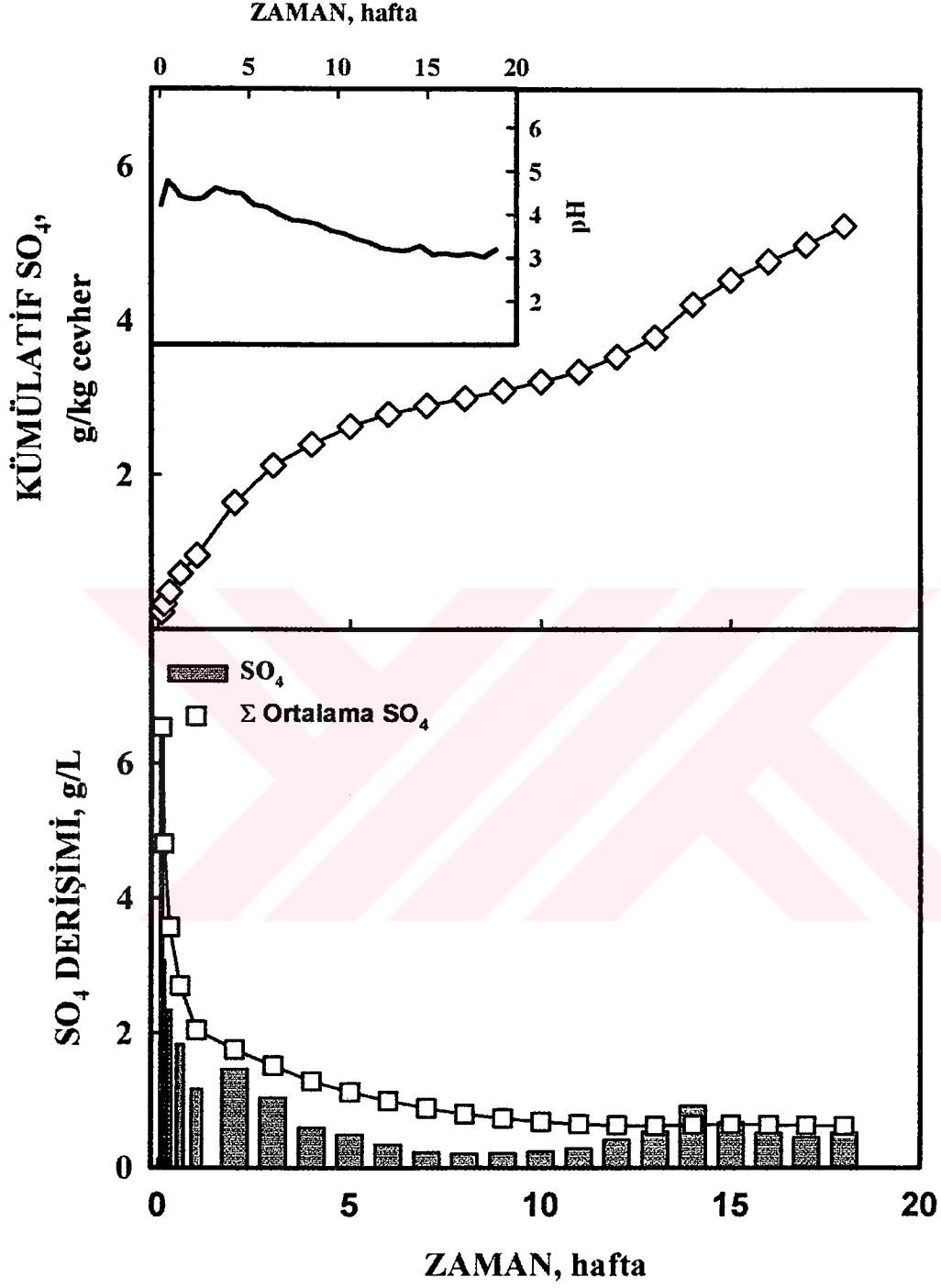
KOLON-6

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



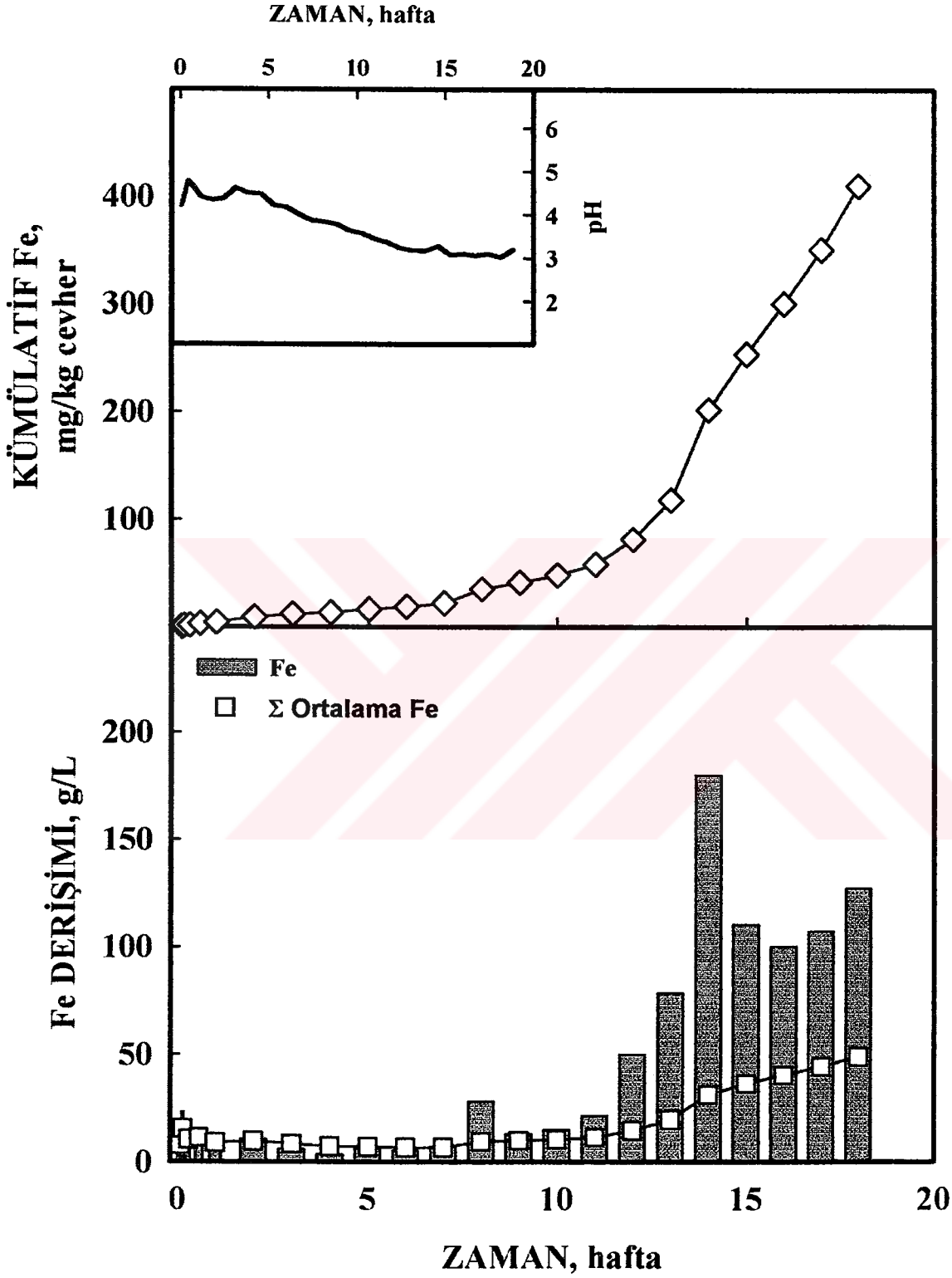
KOLON-6

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



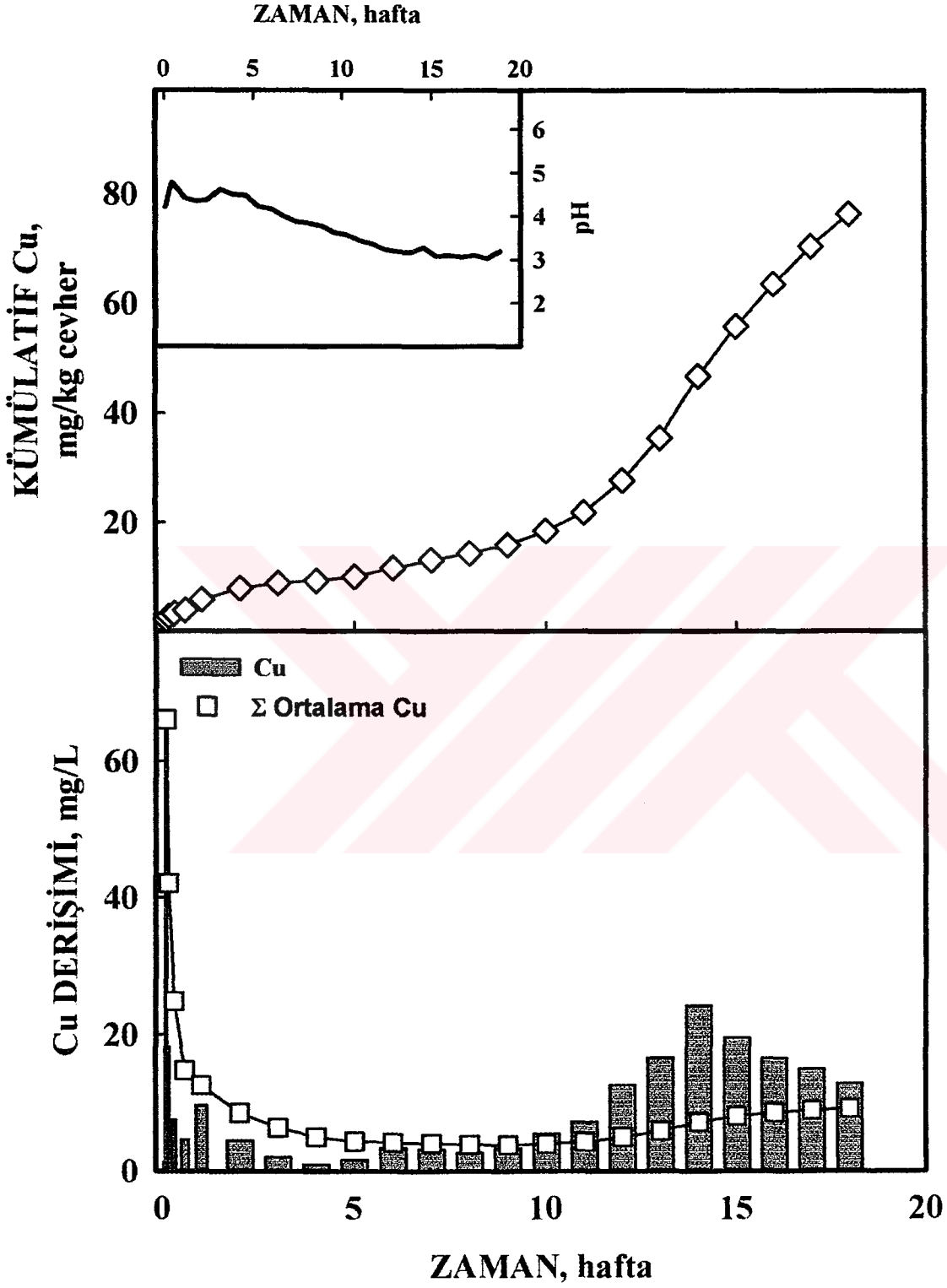
KOLON-6

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



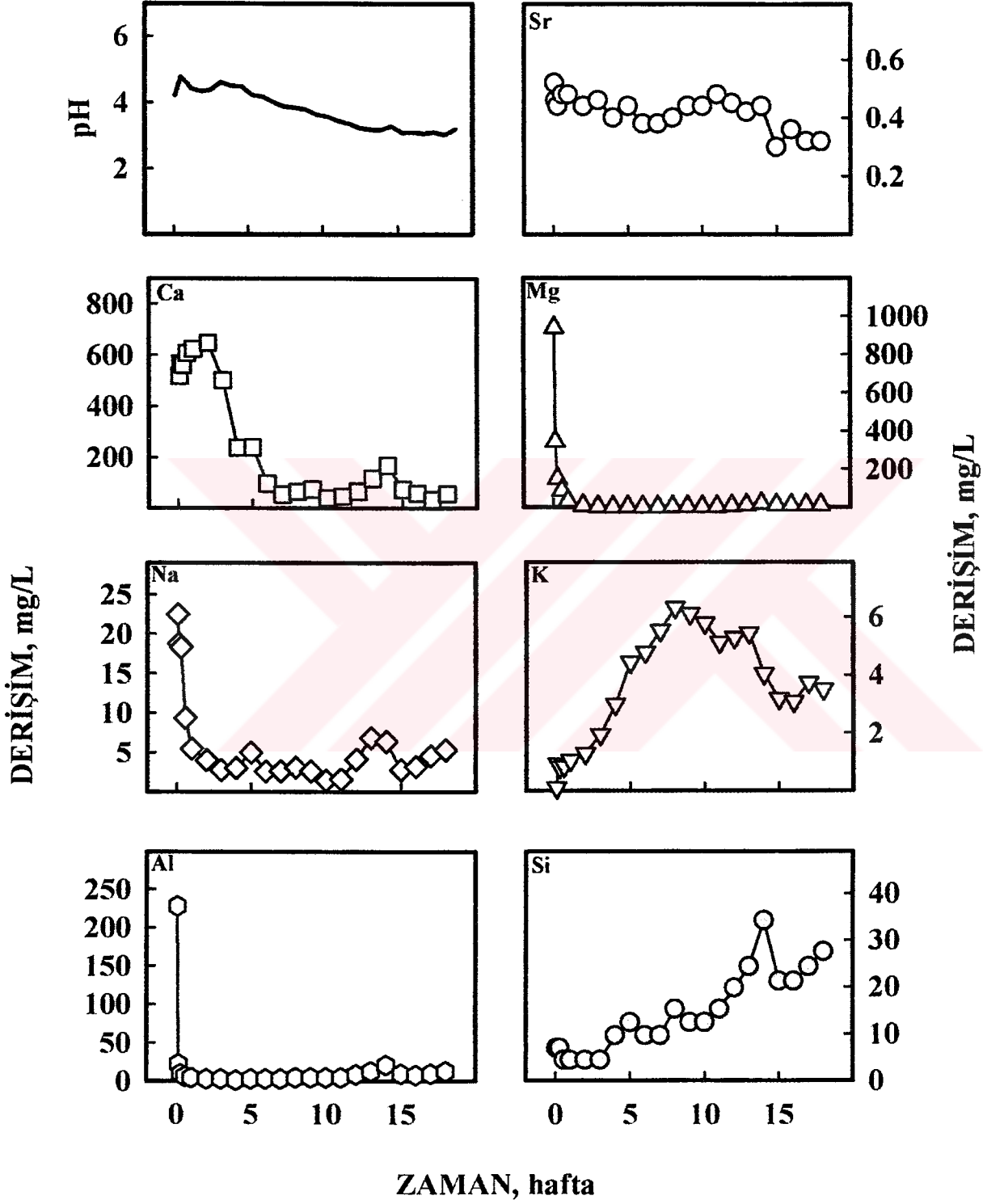
KOLON-6

Zamana Bağlı pH - Çözünmüş Cu Miktarları



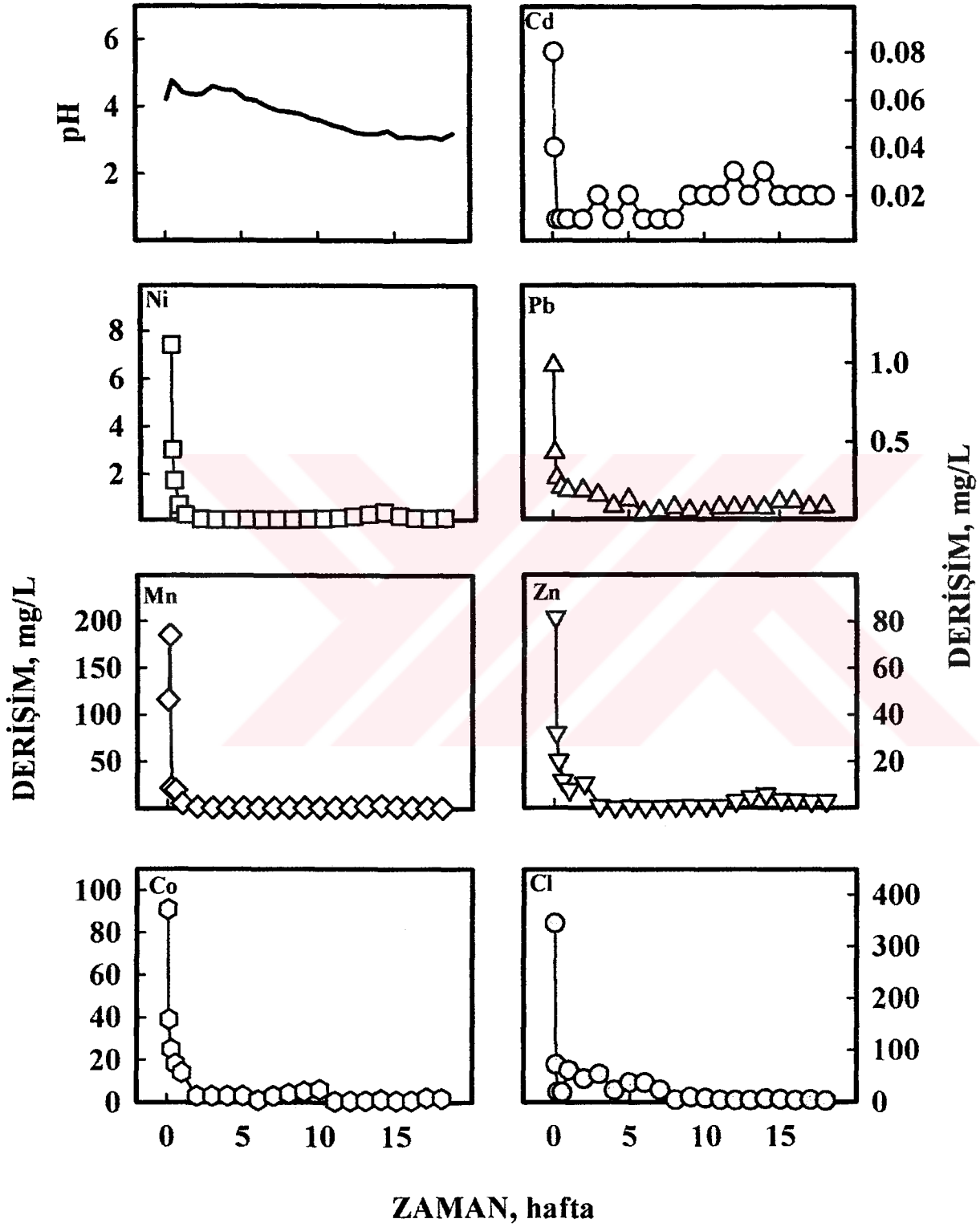
KOLON-6

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



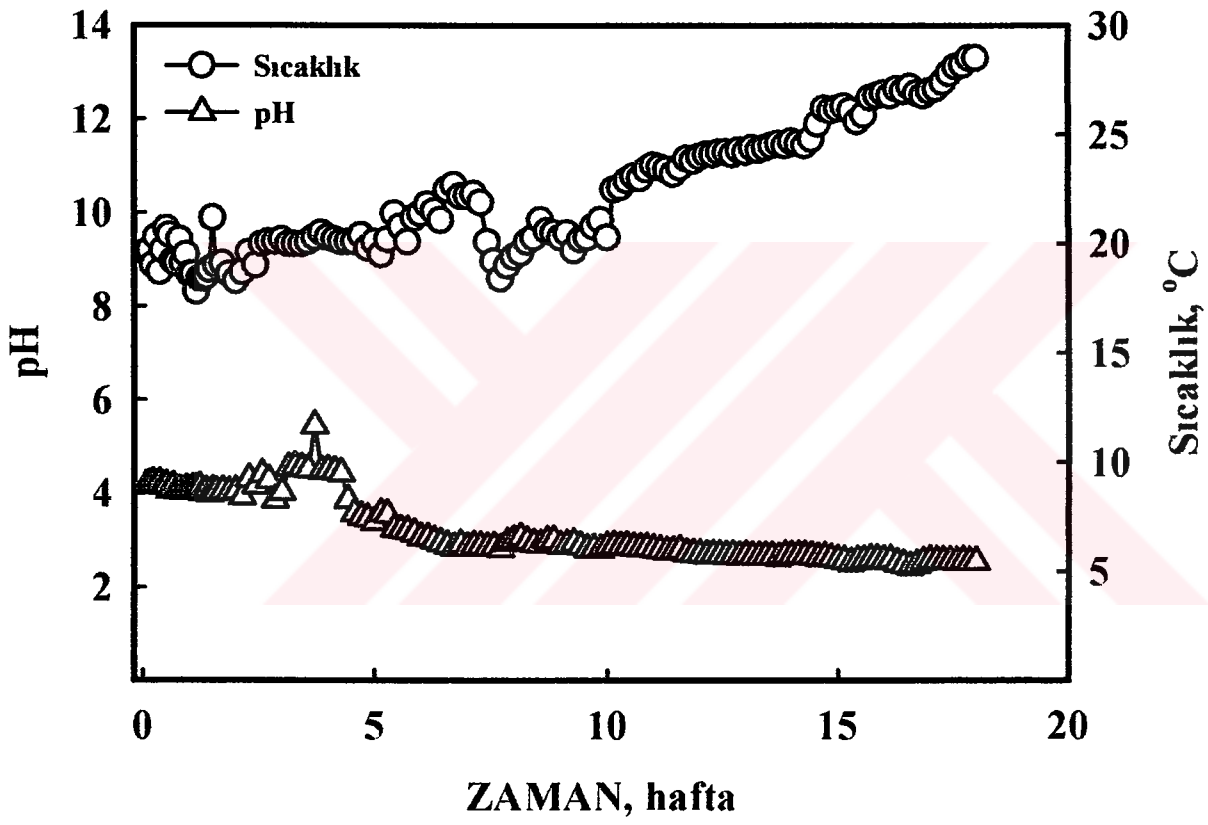
KOLON-6

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



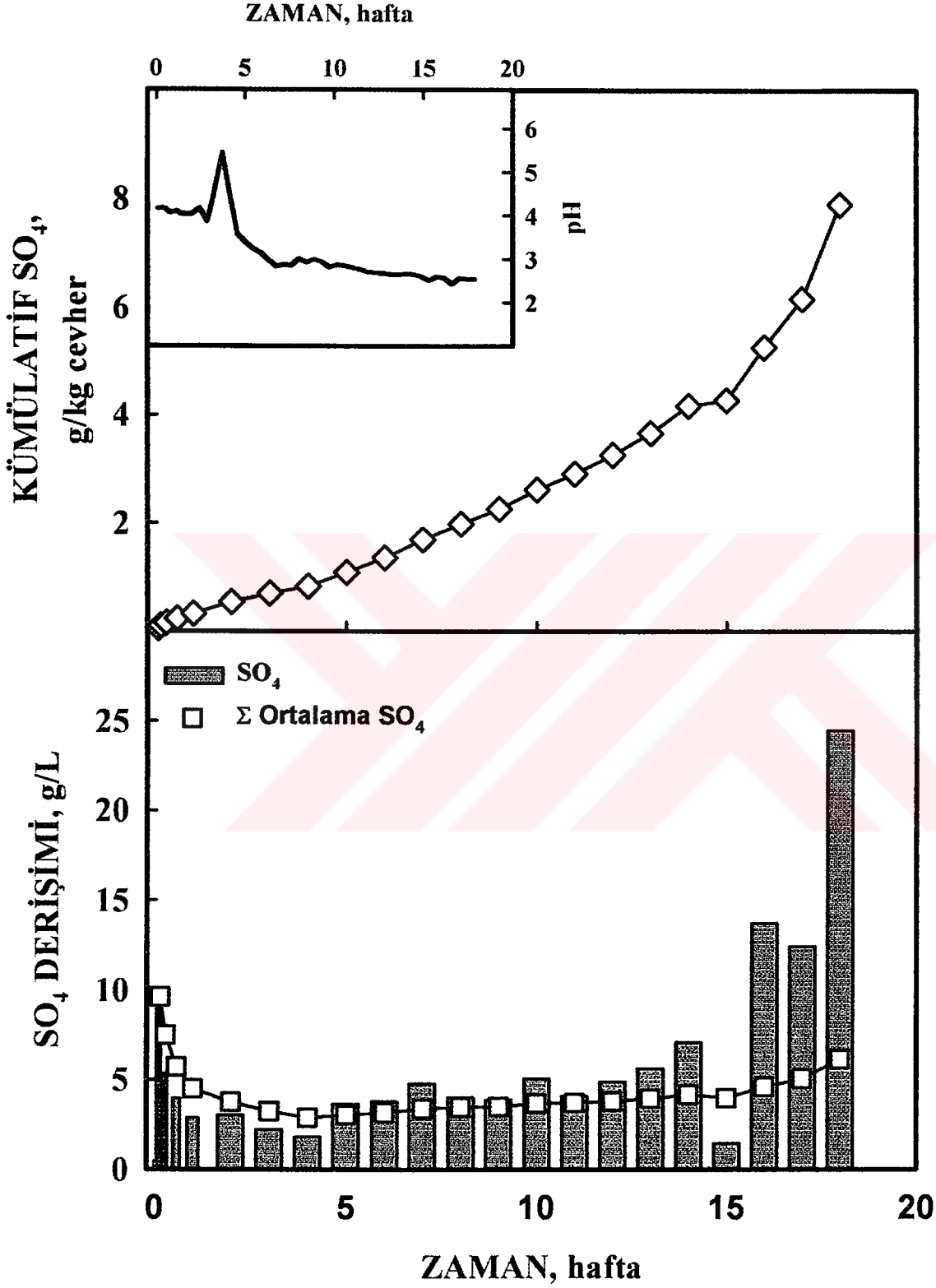
KOLON-7

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



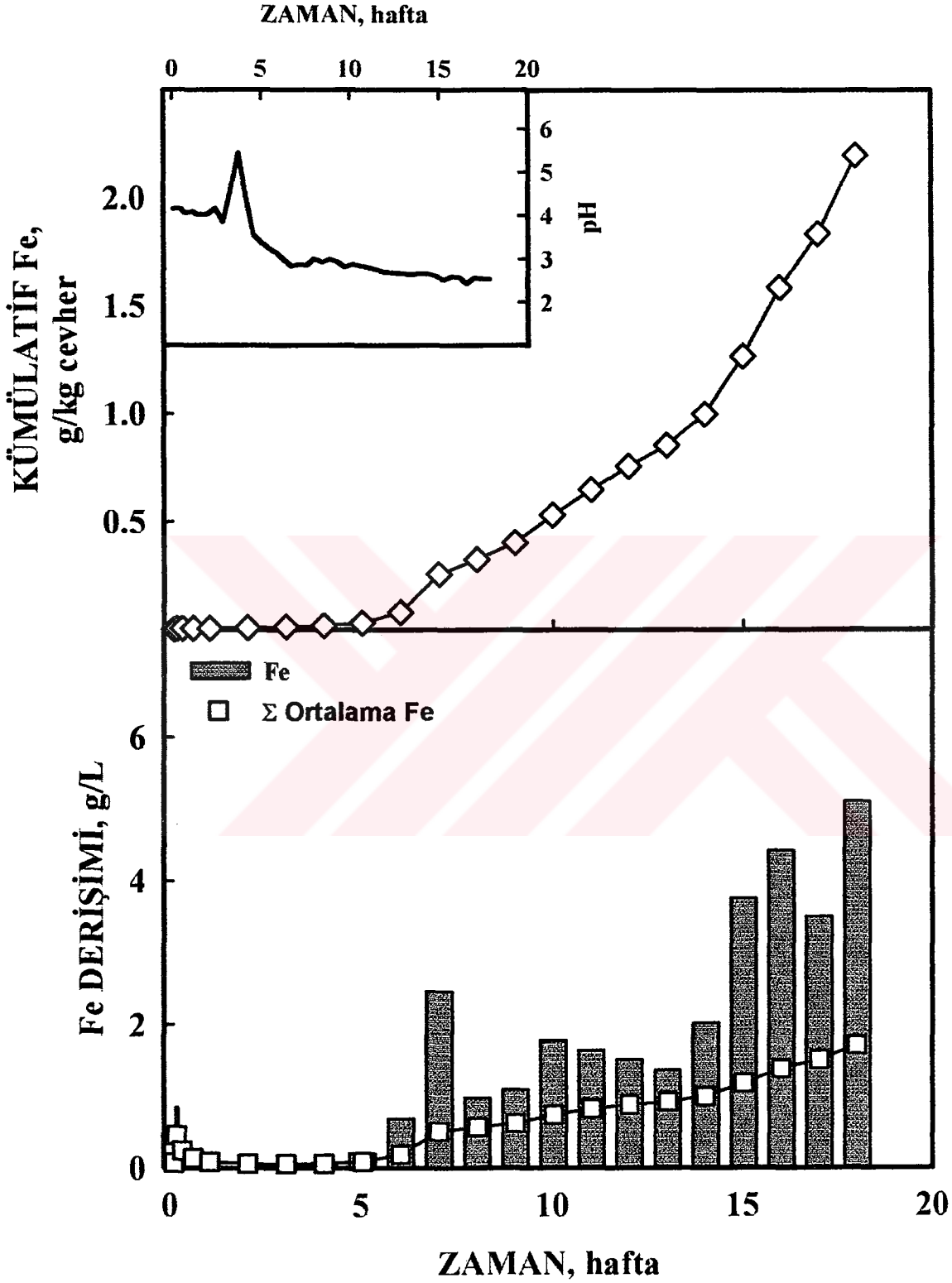
KOLON-7

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



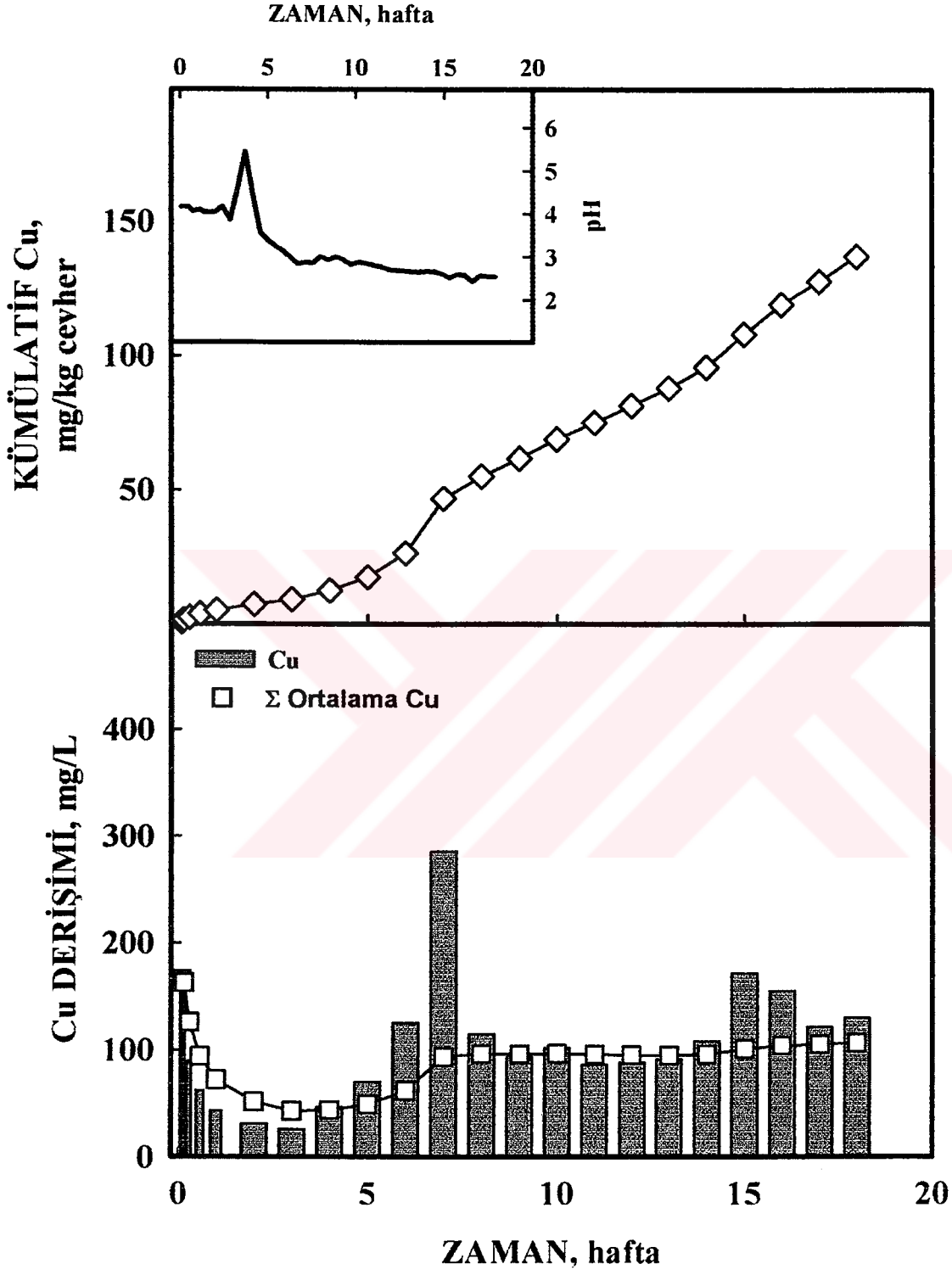
KOLON-7

Zamana Bağılı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



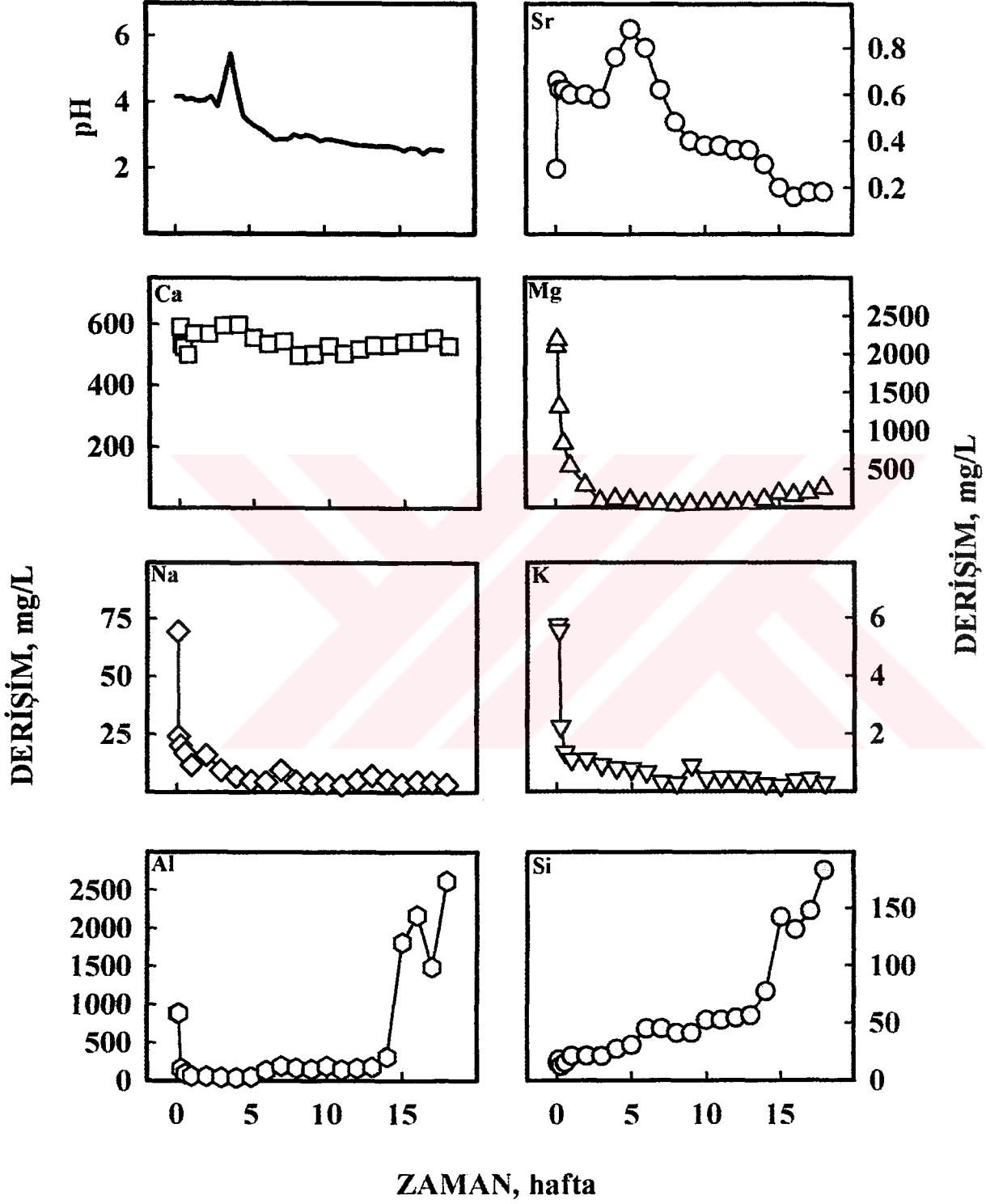
KOLON-7

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cu Miktarları



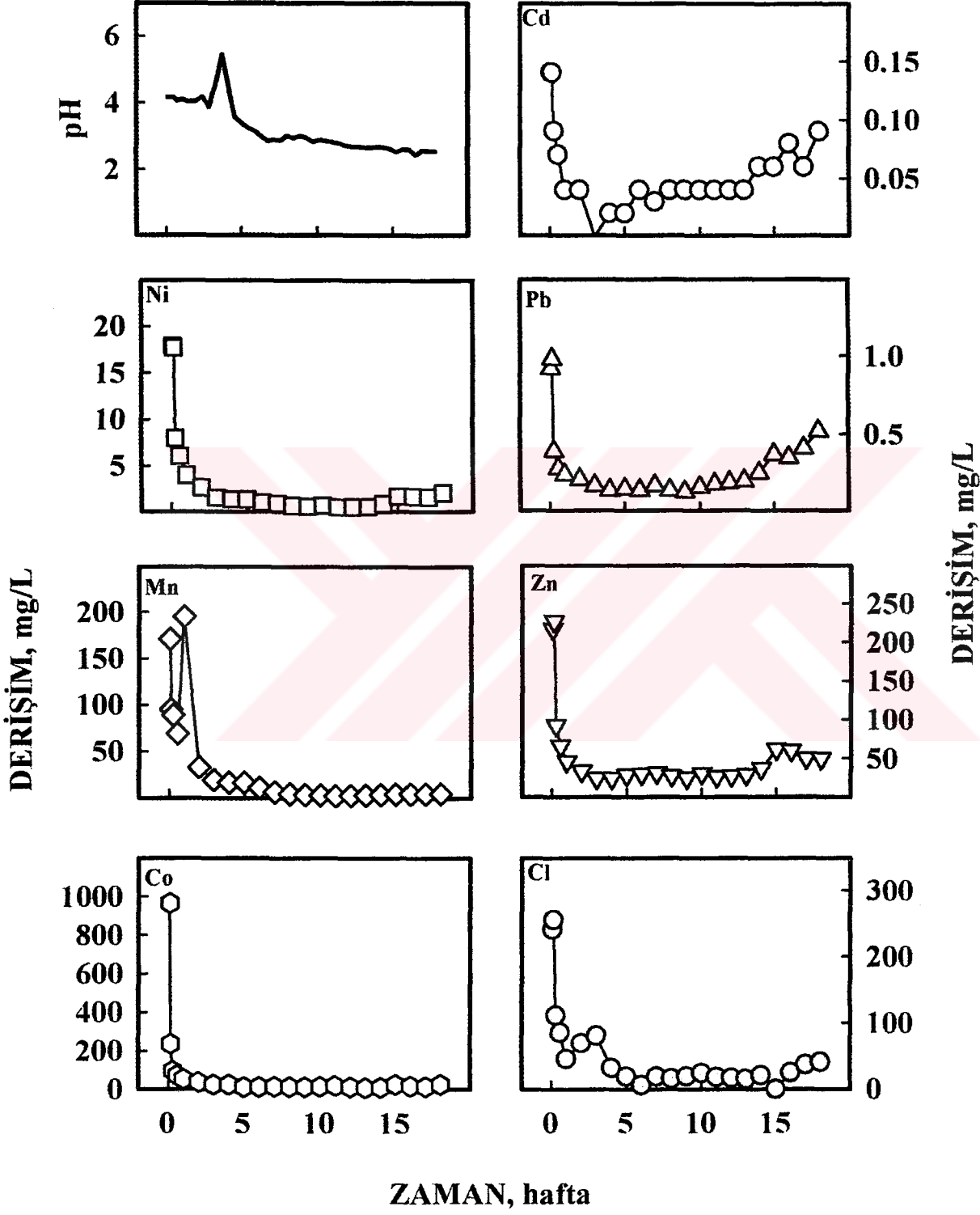
KOLON-7

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



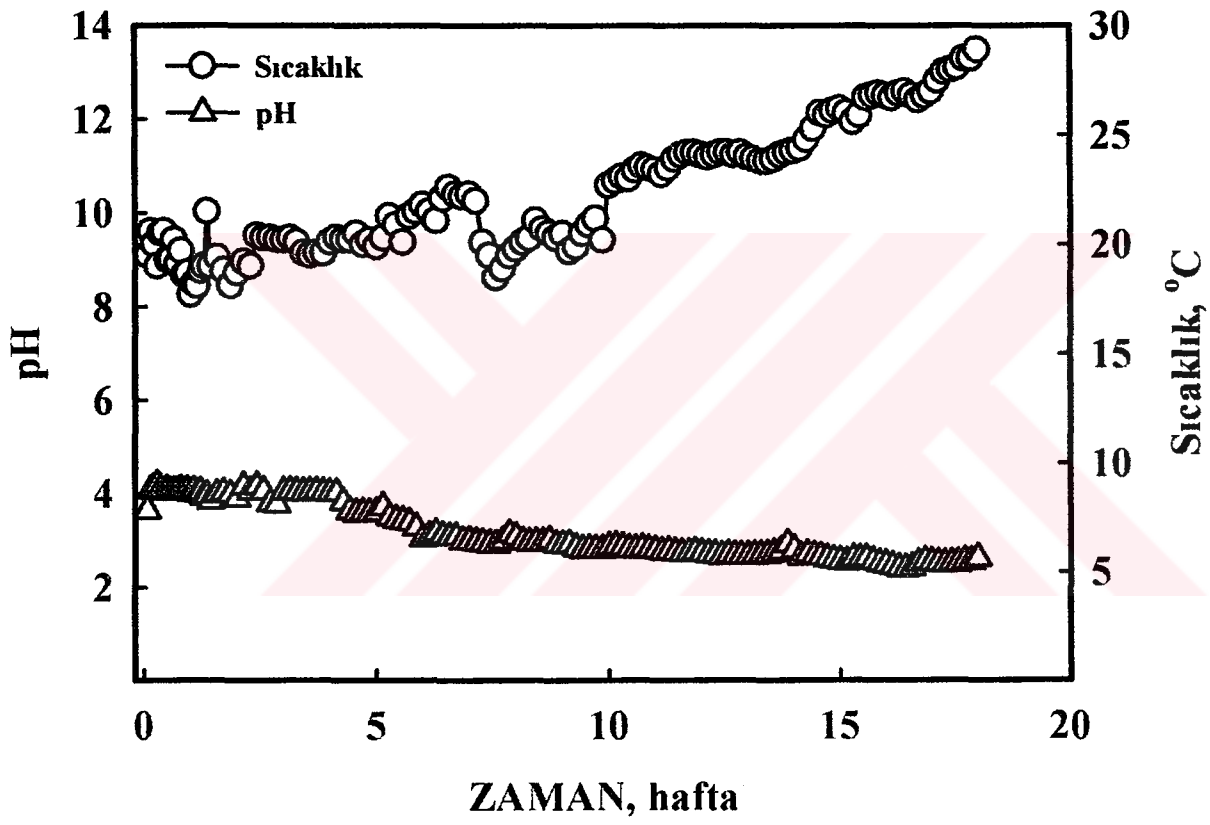
KOLON-7

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



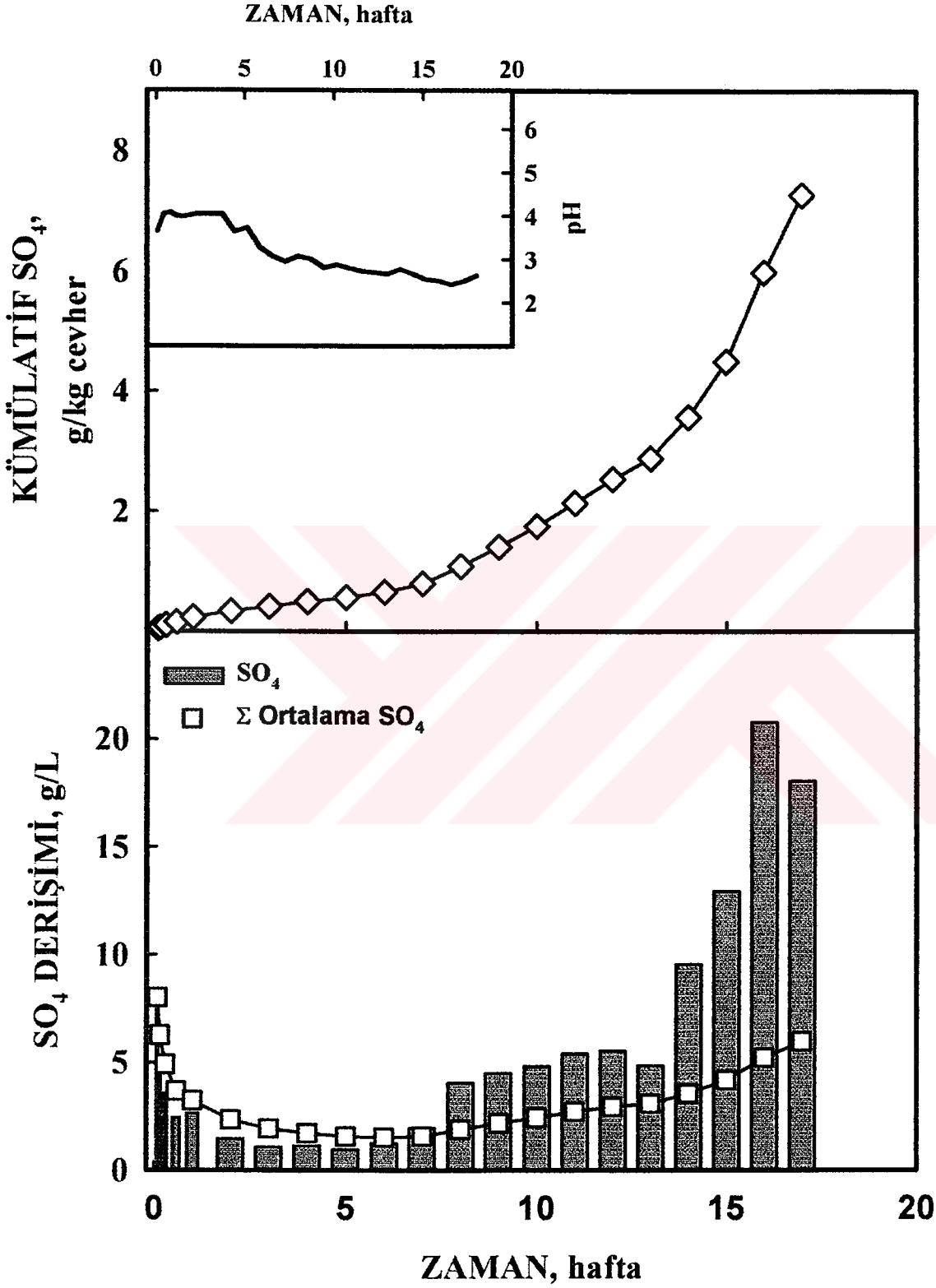
KOLON-8

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



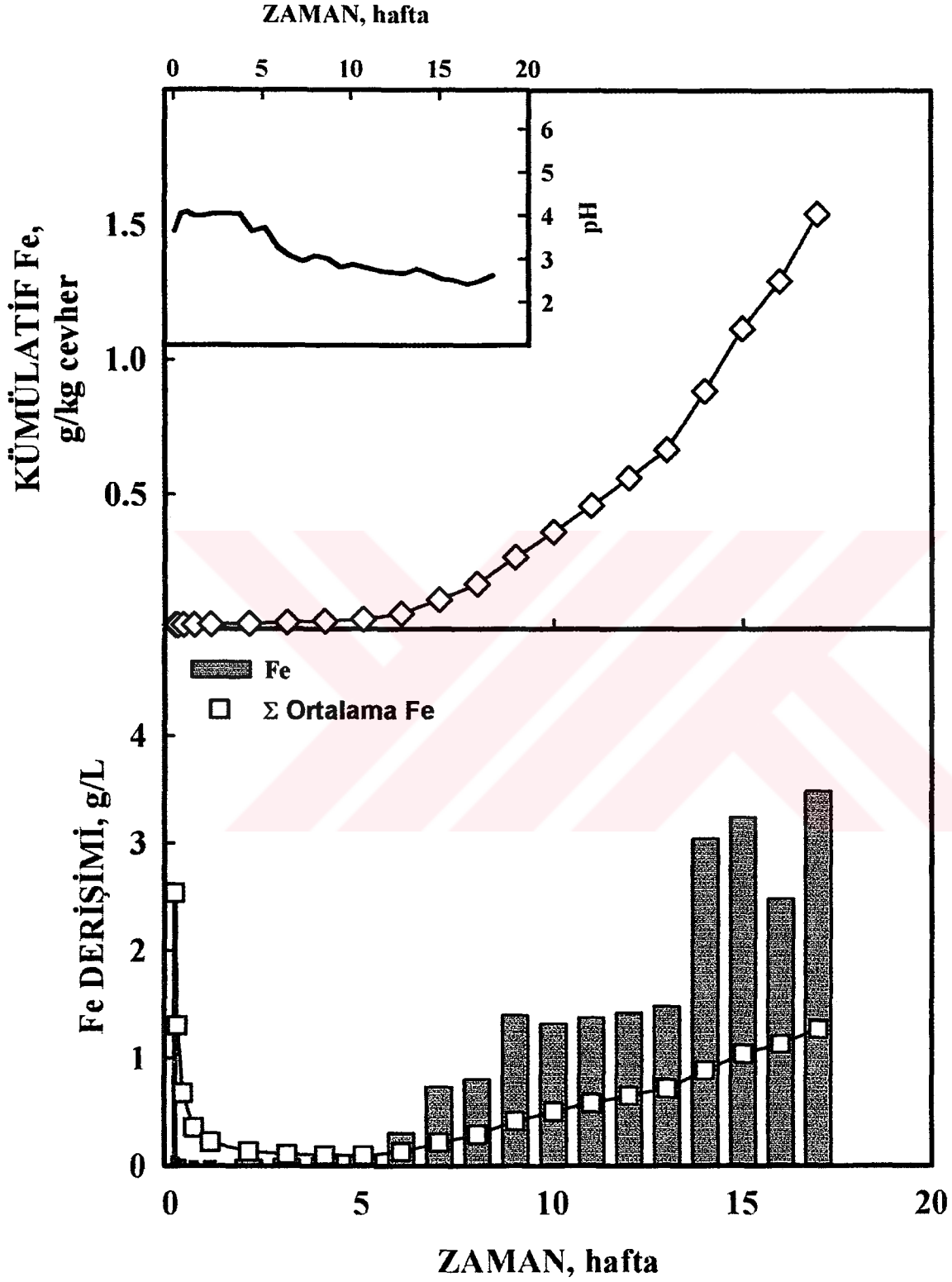
KOLON-8

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



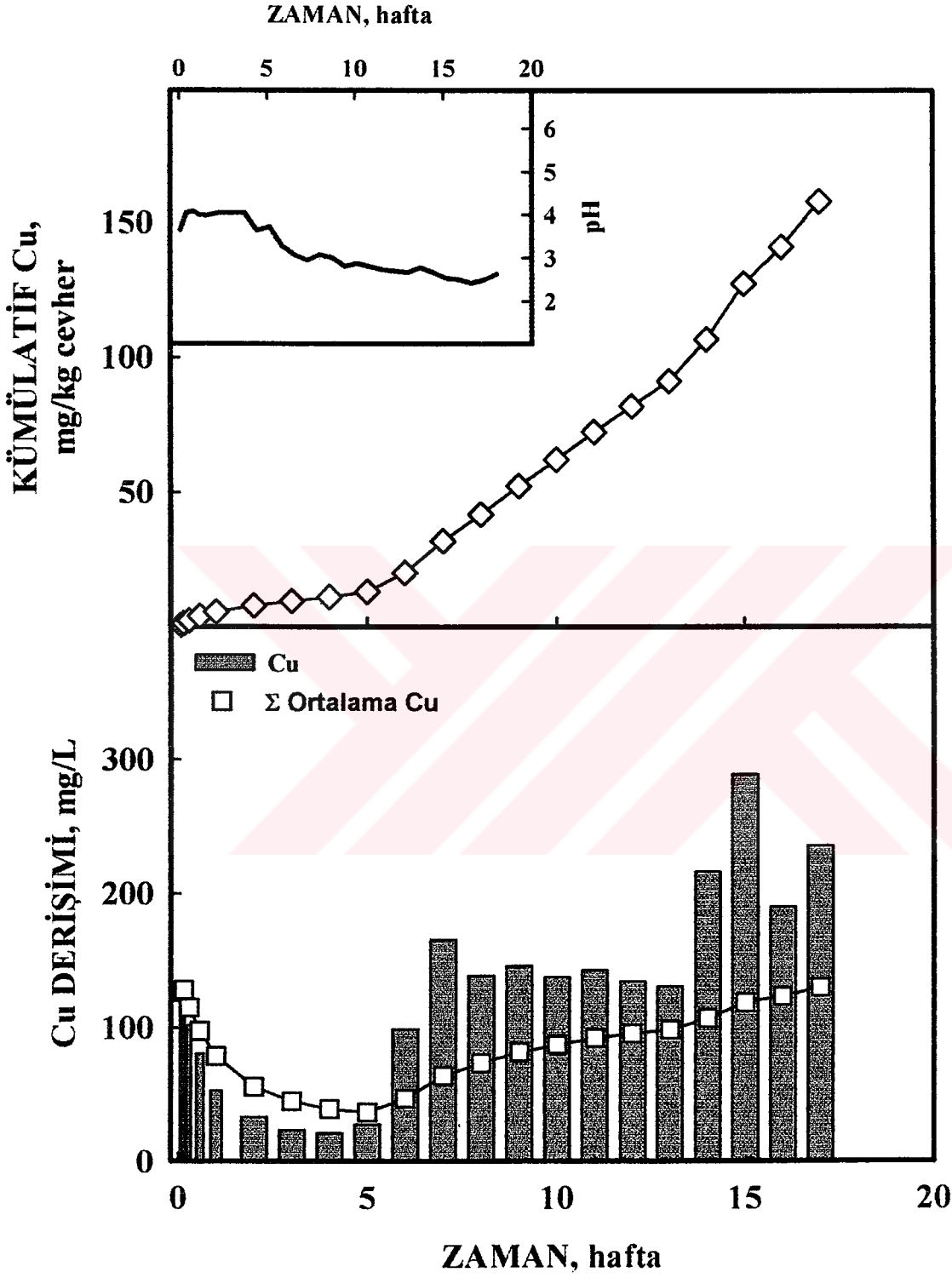
KOLON-8

Zamana Bağılı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



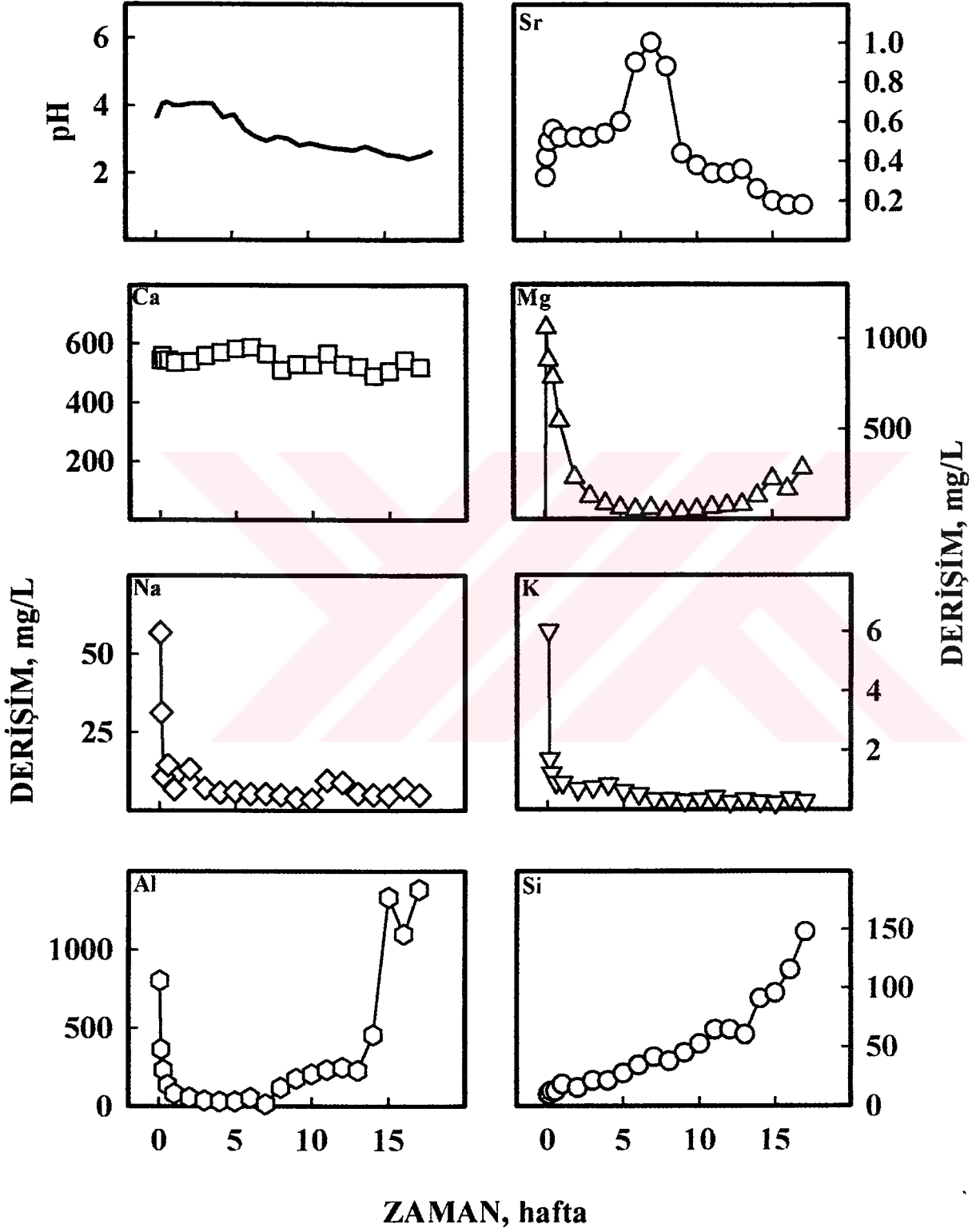
KOLON-8

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cu Miktarları



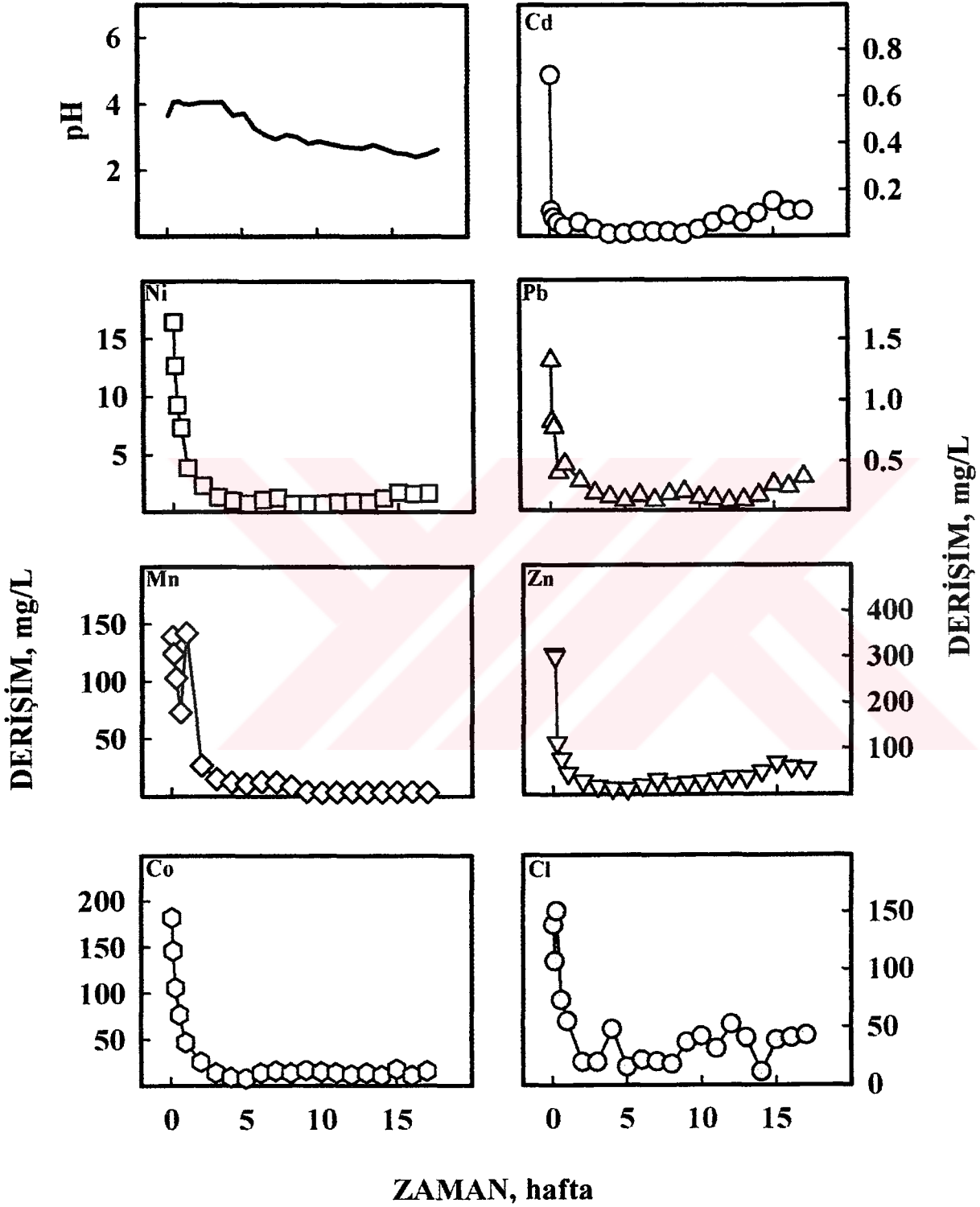
KOLON-8

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



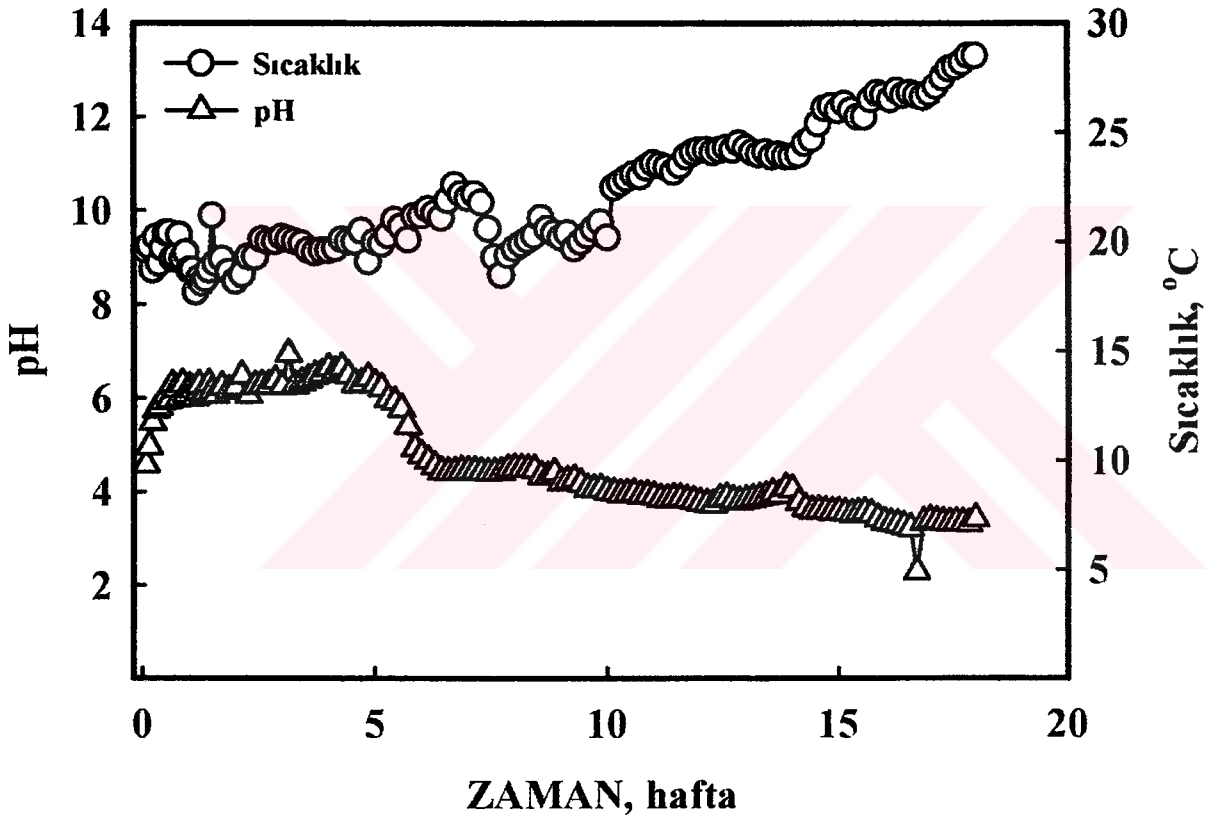
KOLON-8

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



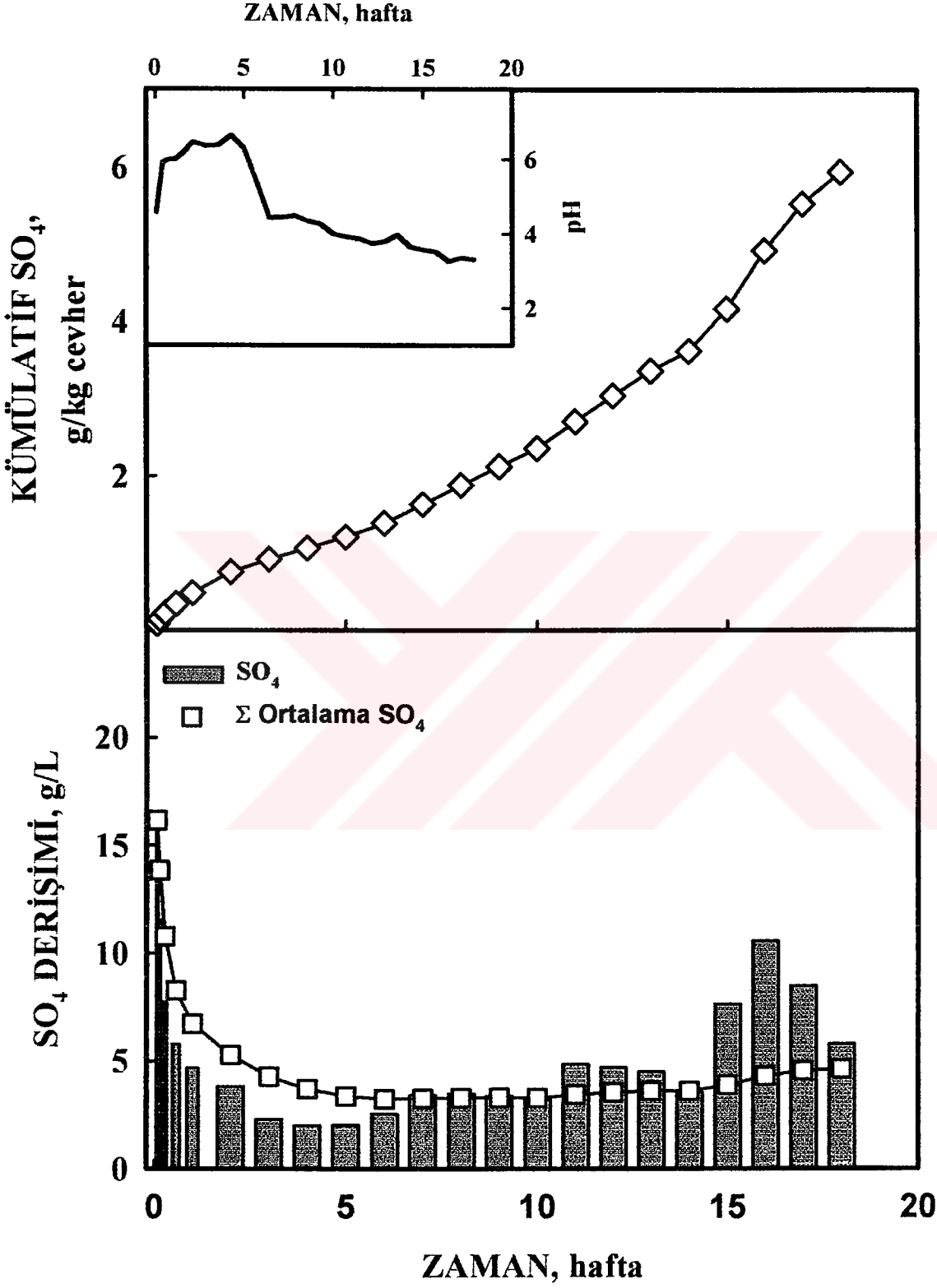
KOLON-9

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



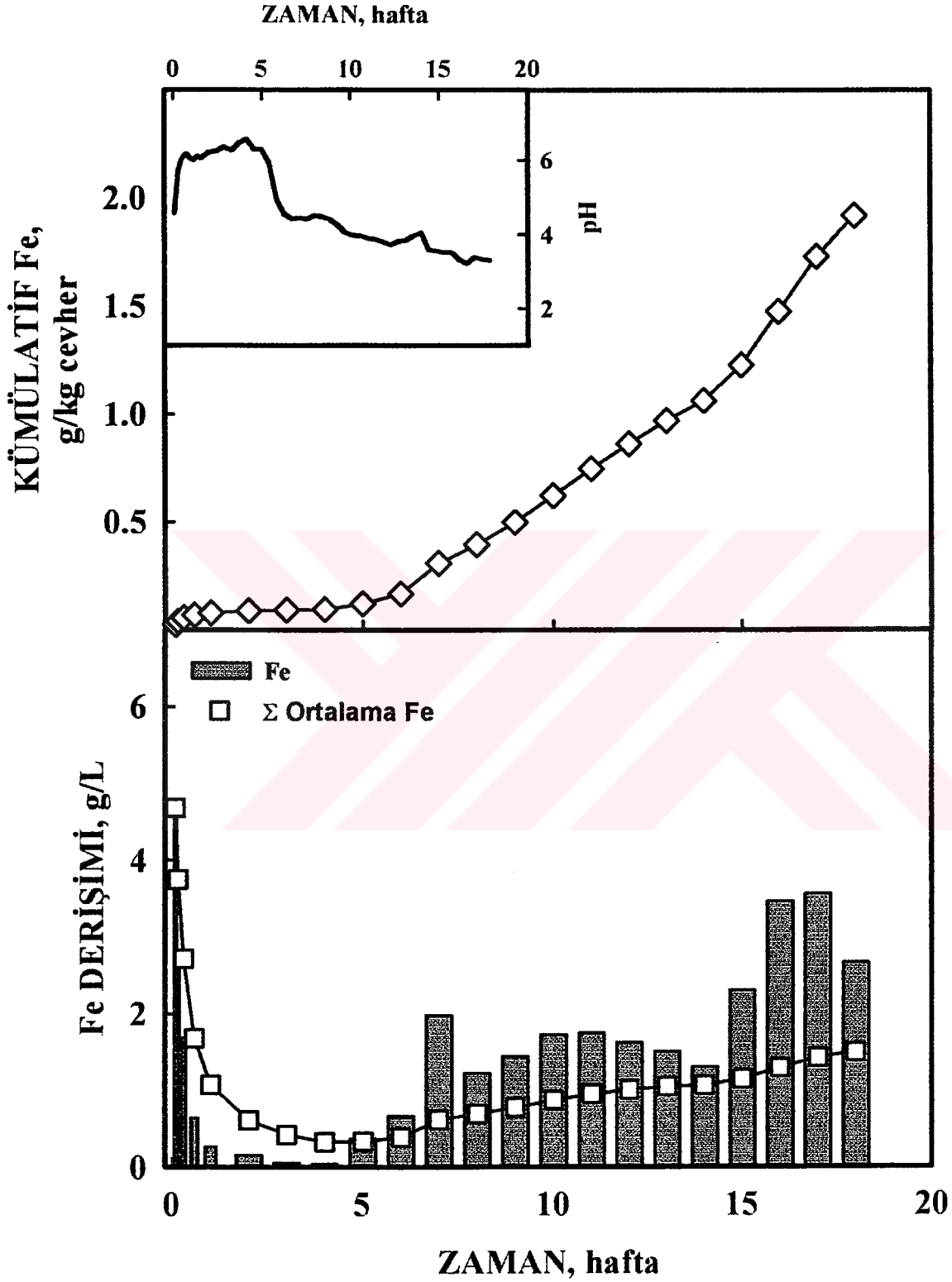
KOLON-9

Zamana Bağılı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



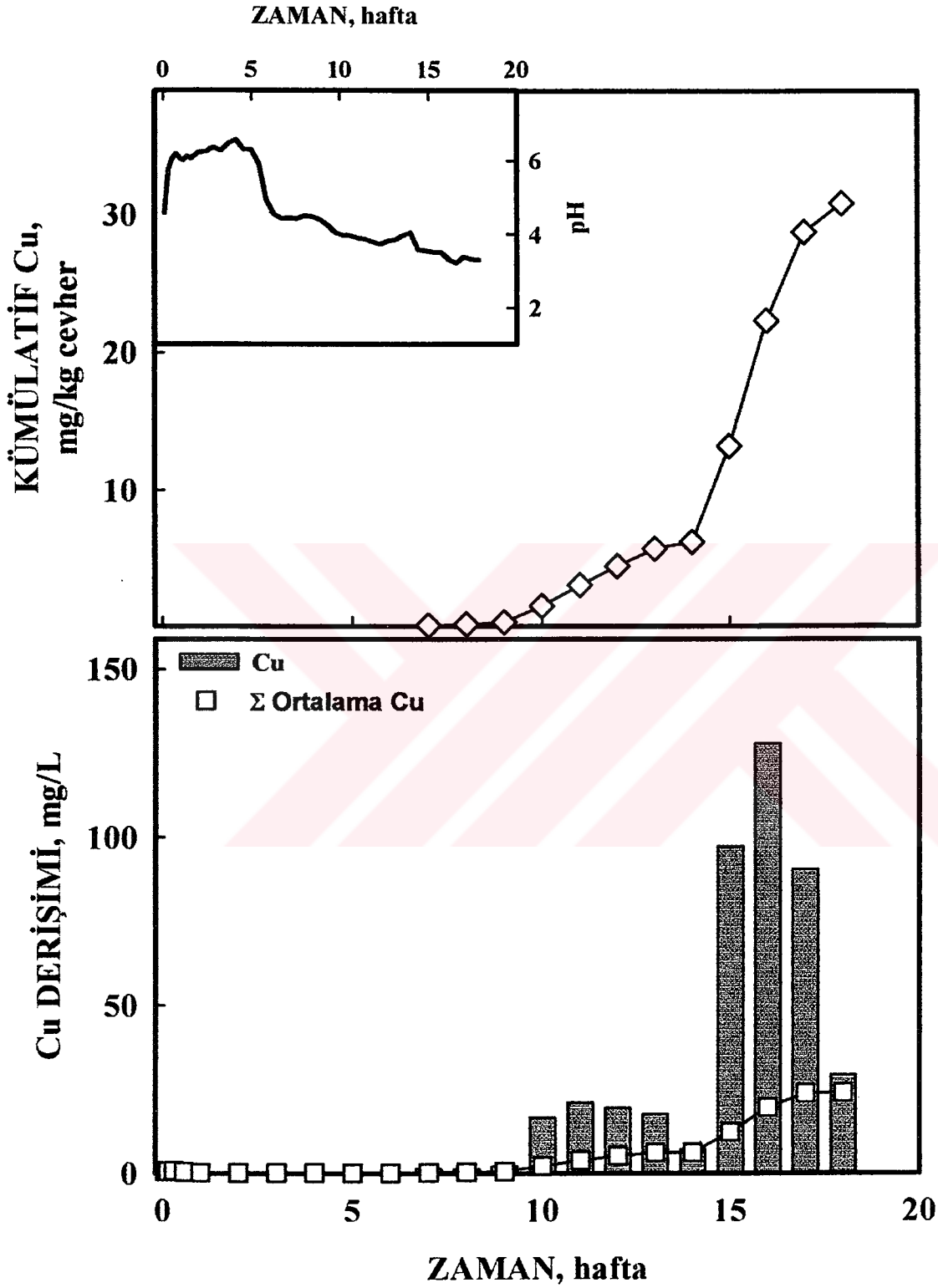
KOLON-9

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



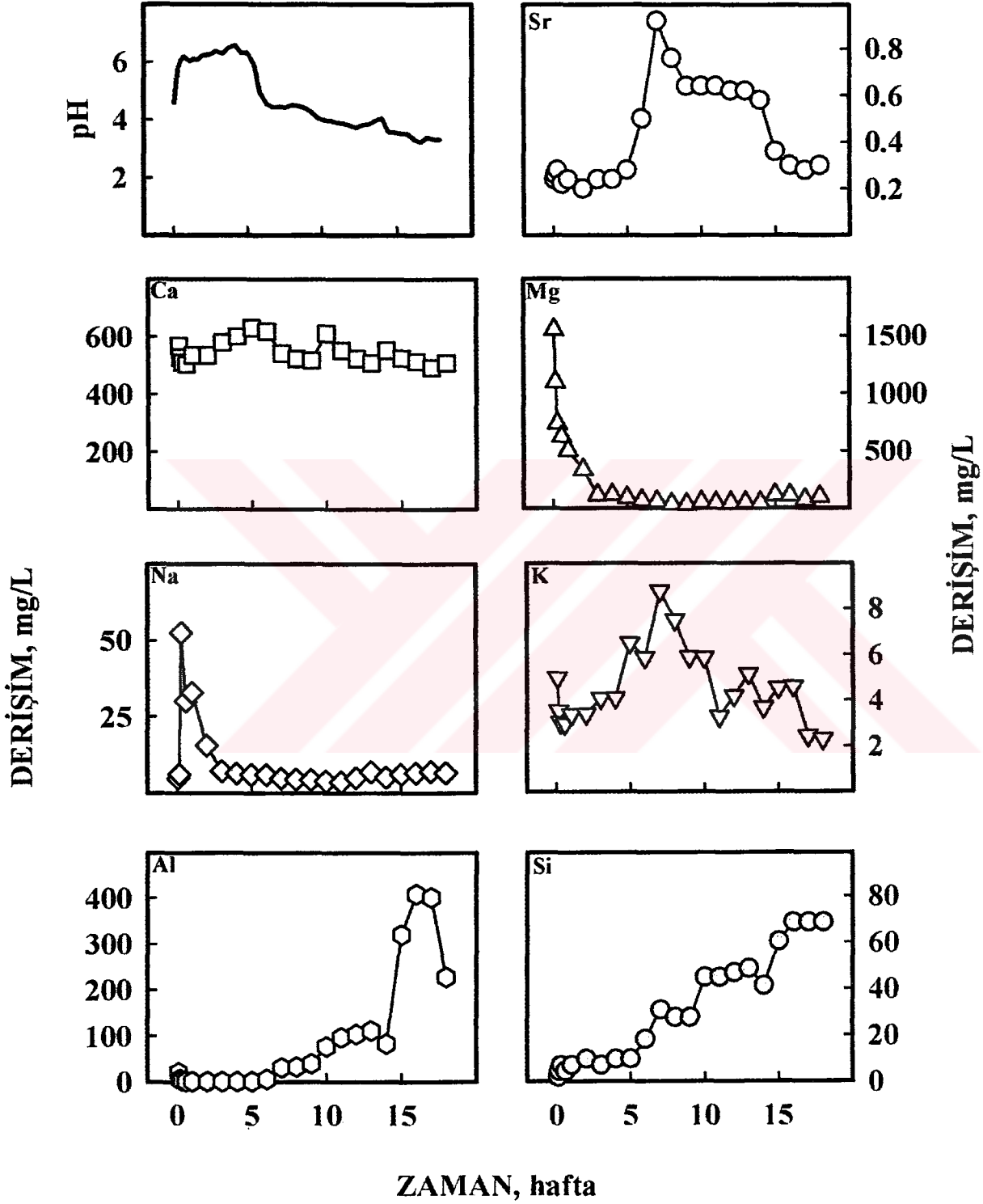
KOLON-9

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cu Miktarları



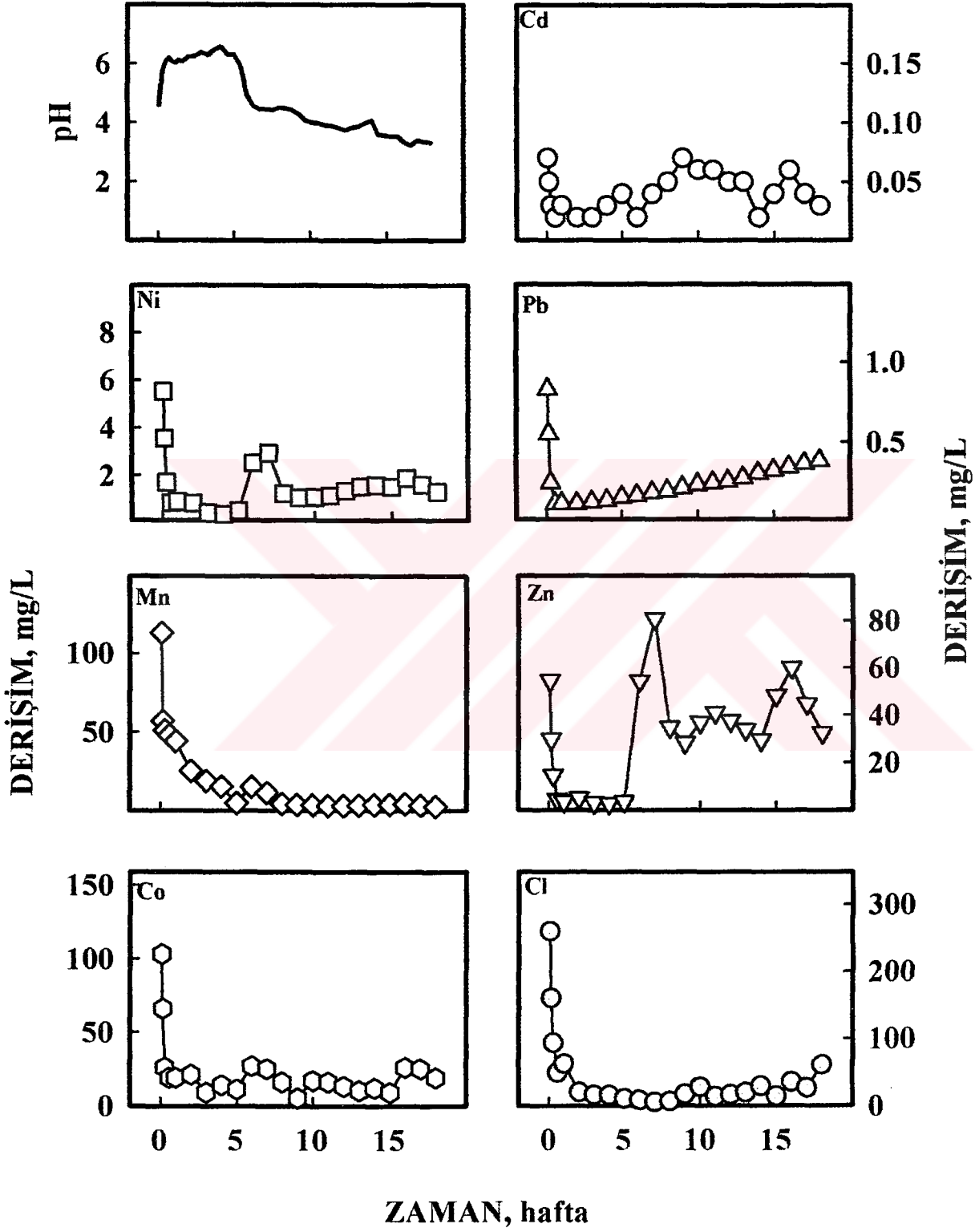
KOLON-9

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



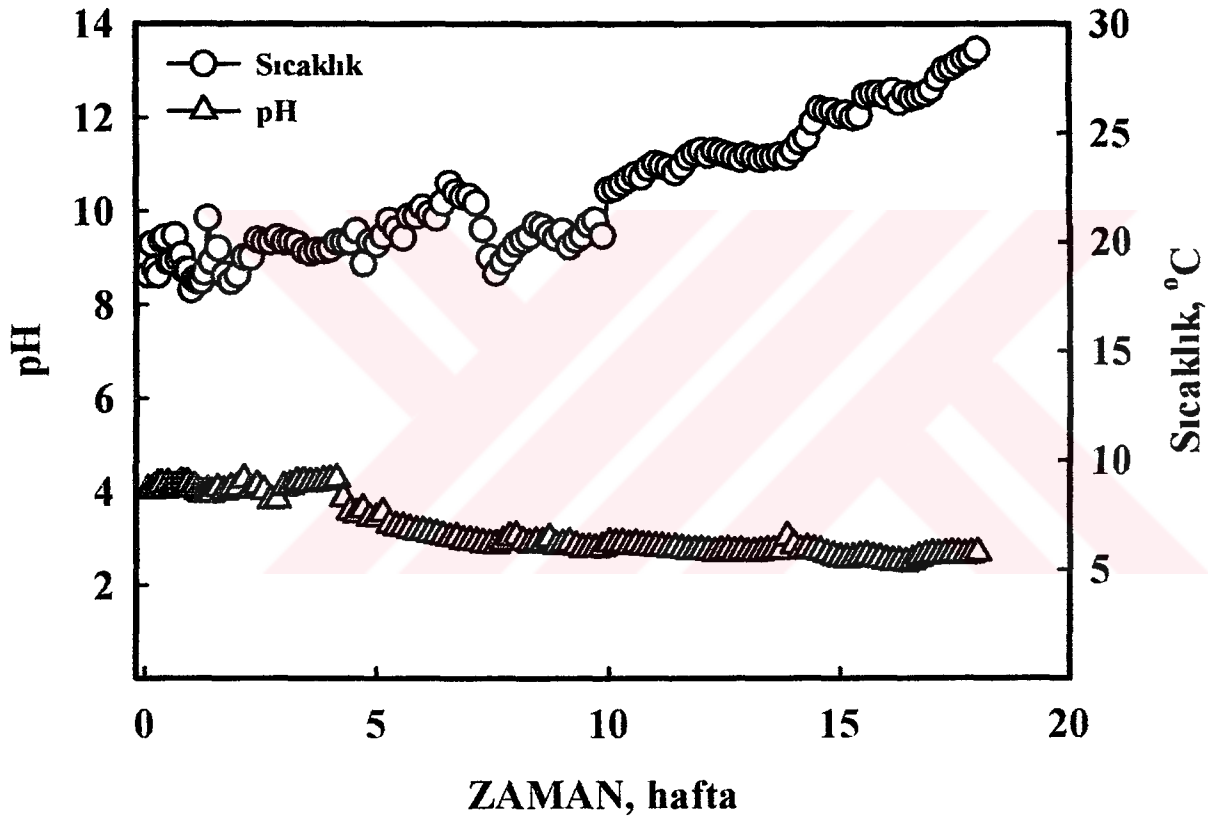
KOLON-9

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



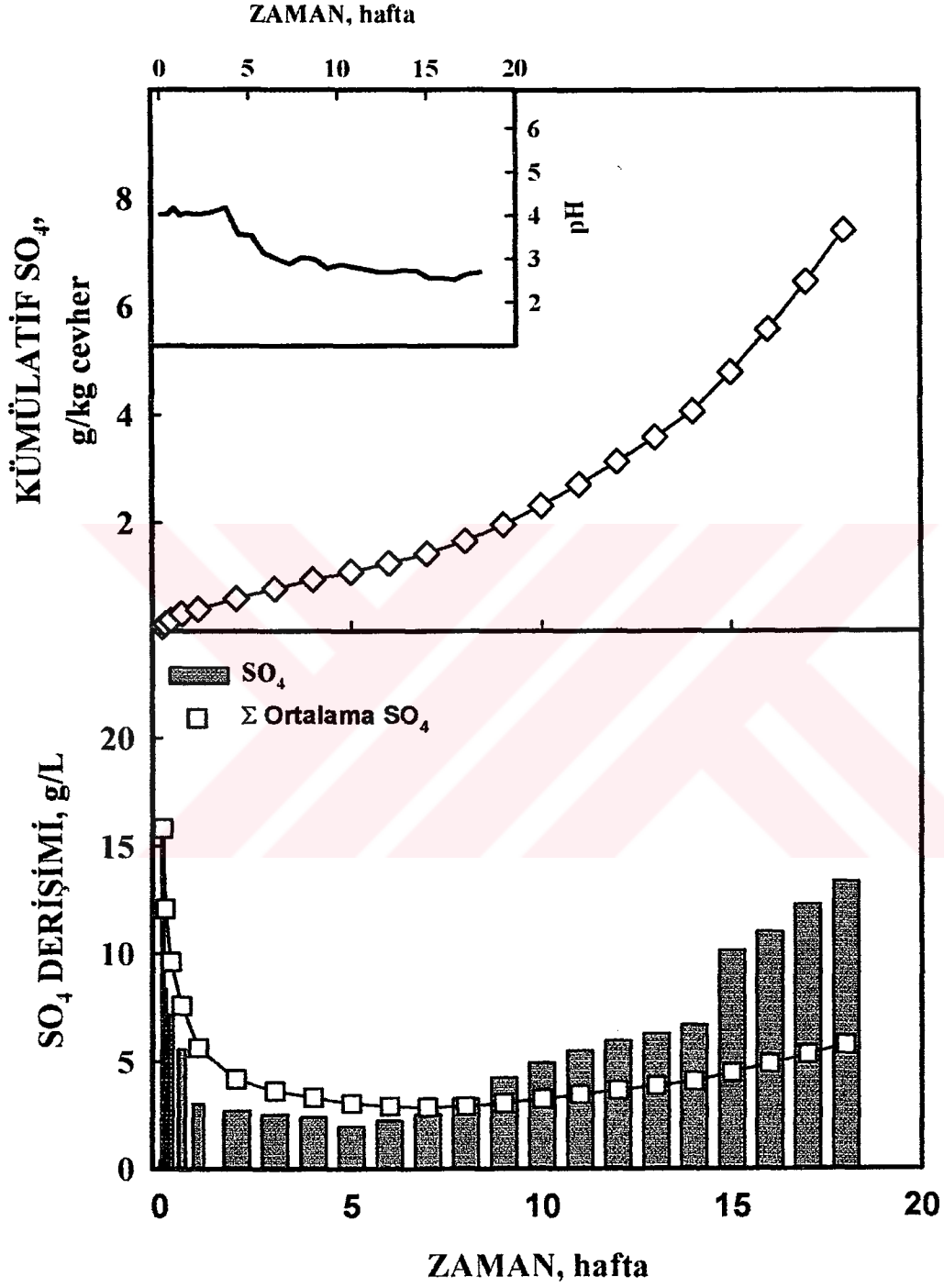
KOLON-10

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



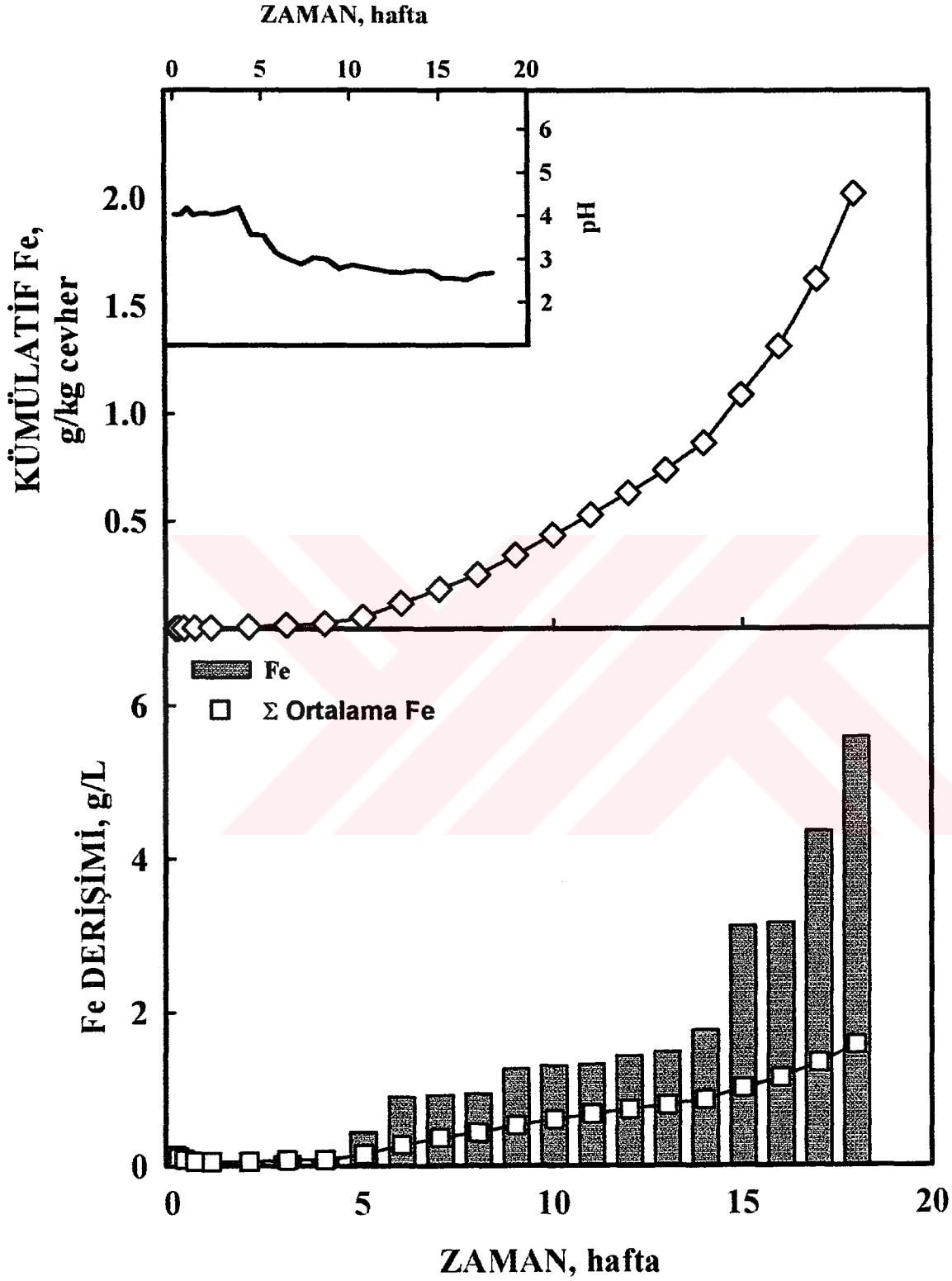
KOLON-10

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



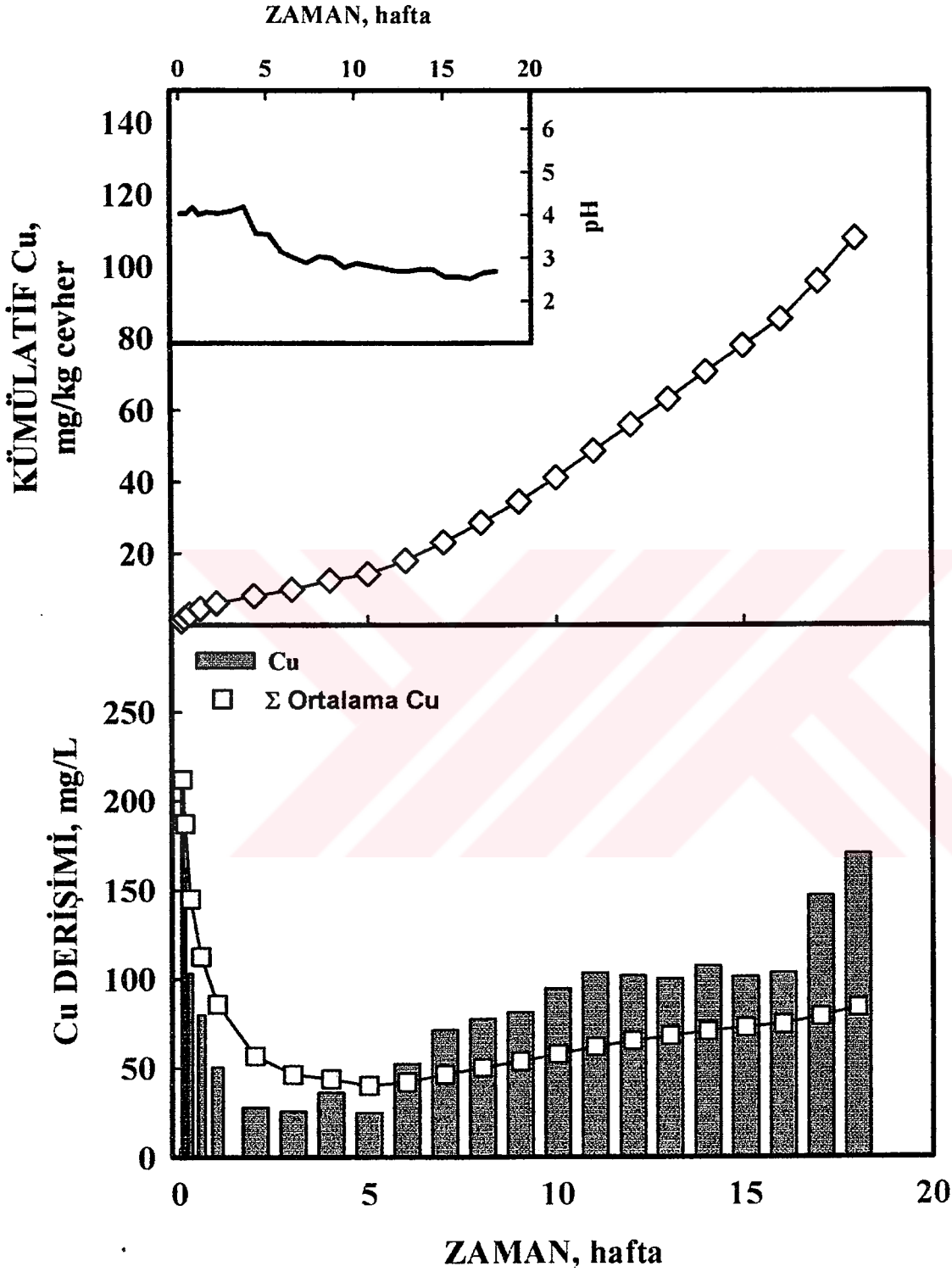
KOLON-10

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



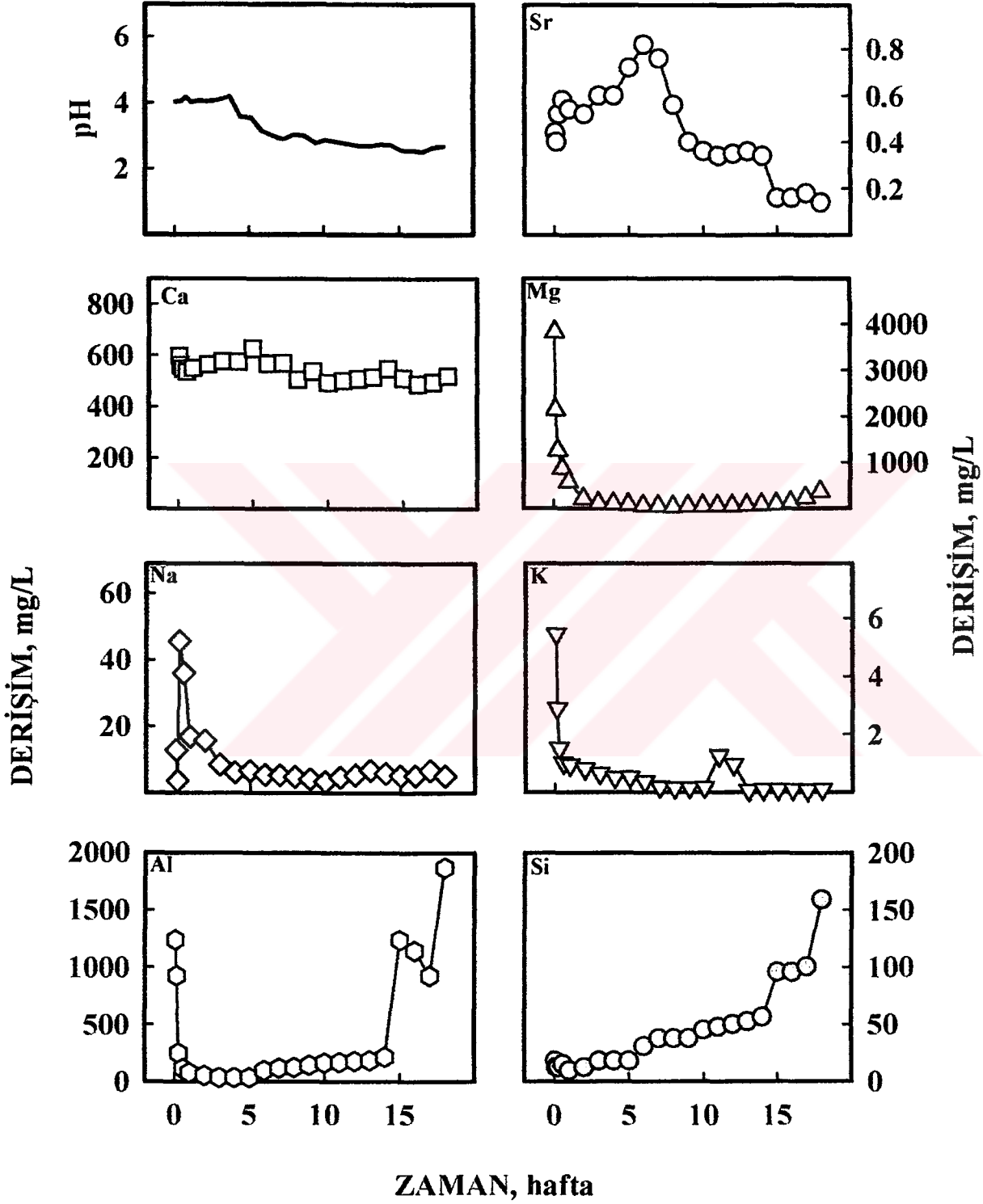
KOLON-10

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cu Miktarları



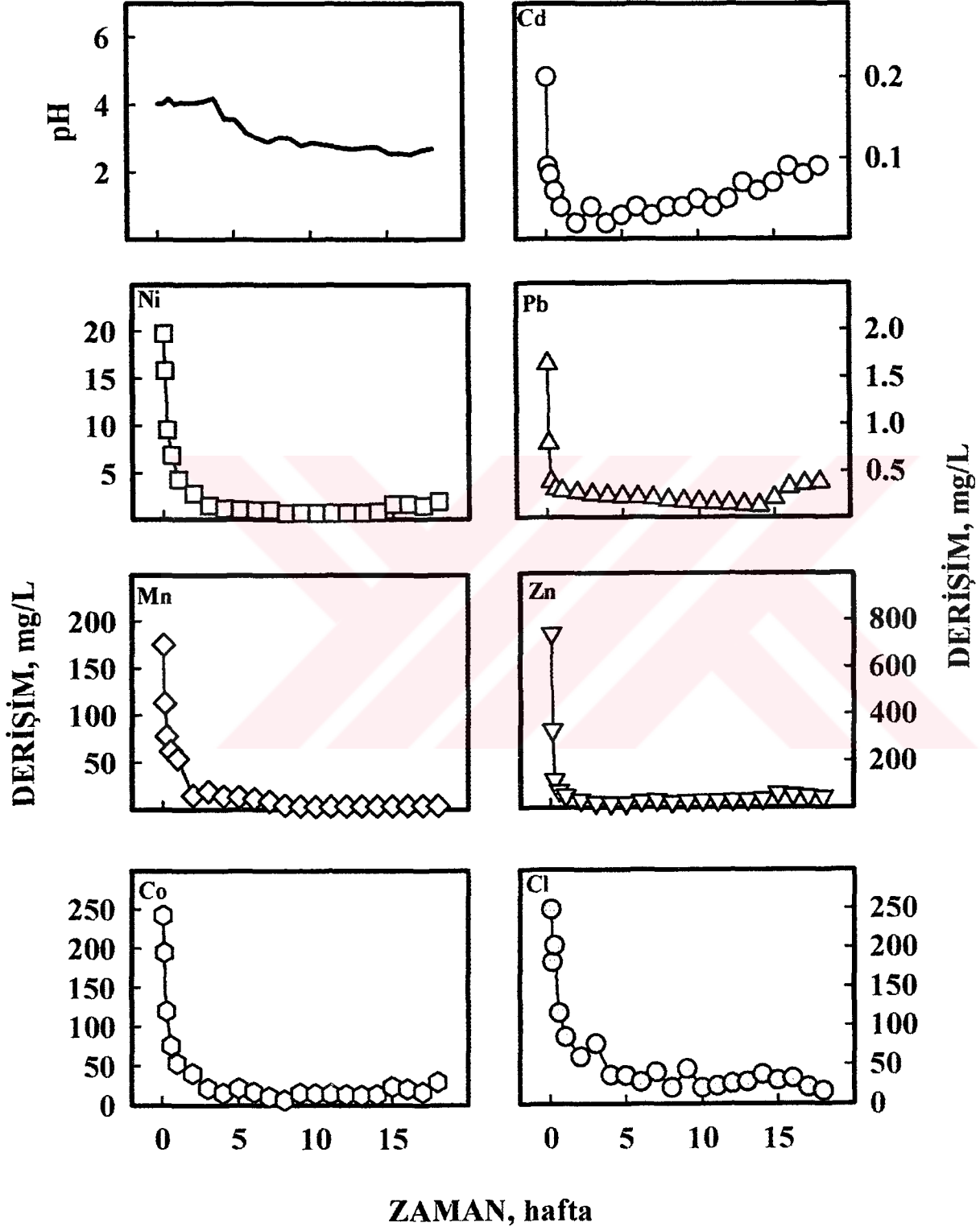
KOLON-10

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



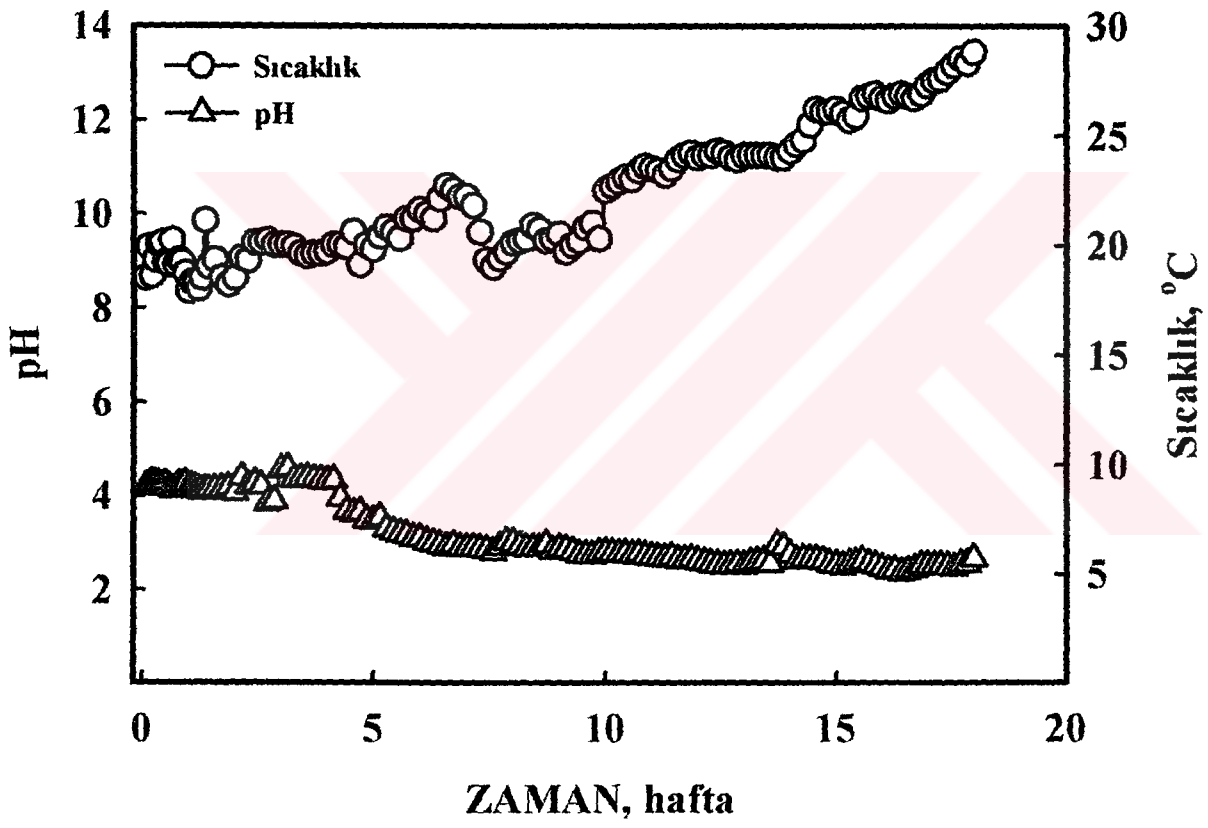
KOLON-10

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



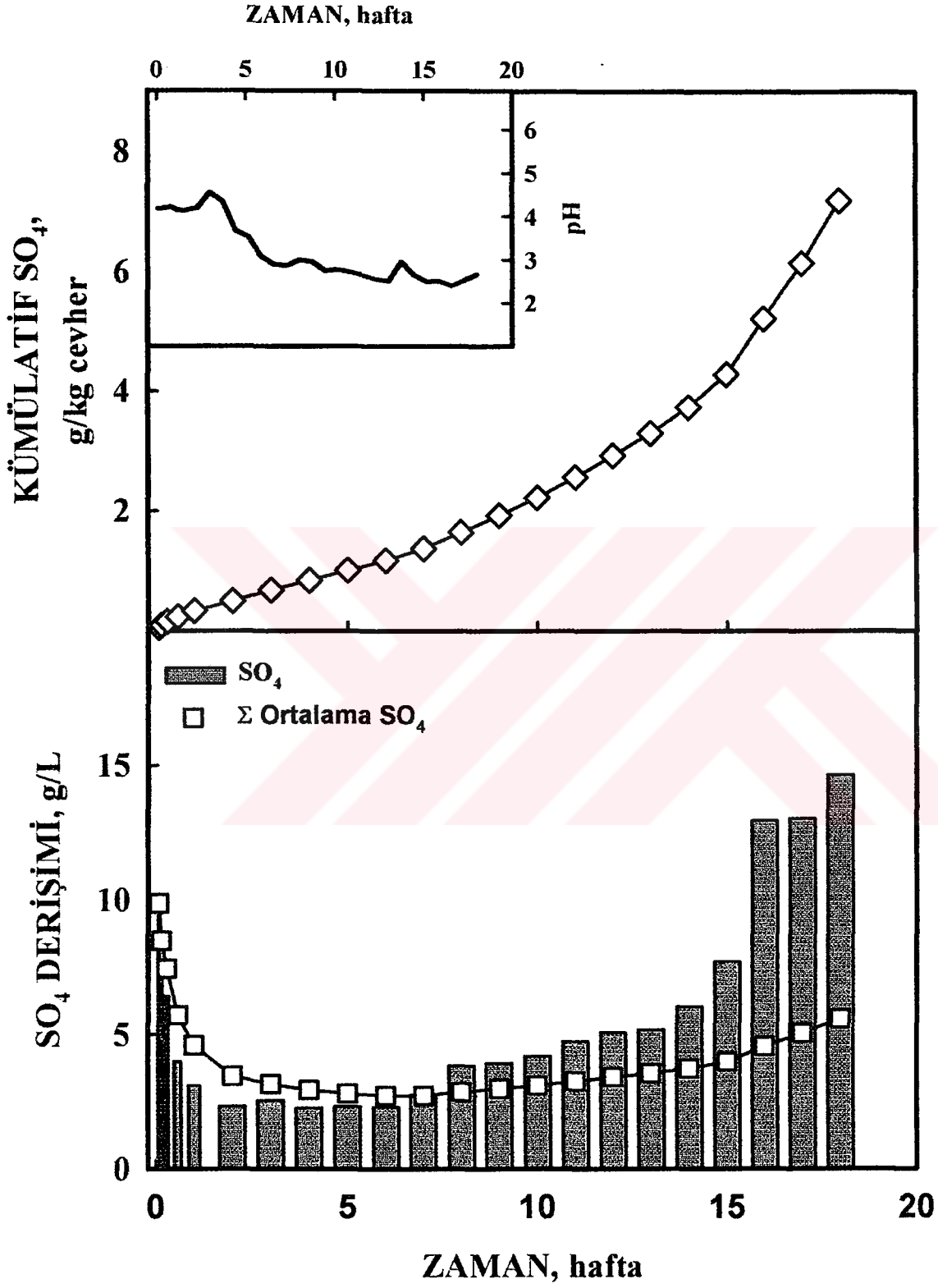
KOLON-11

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



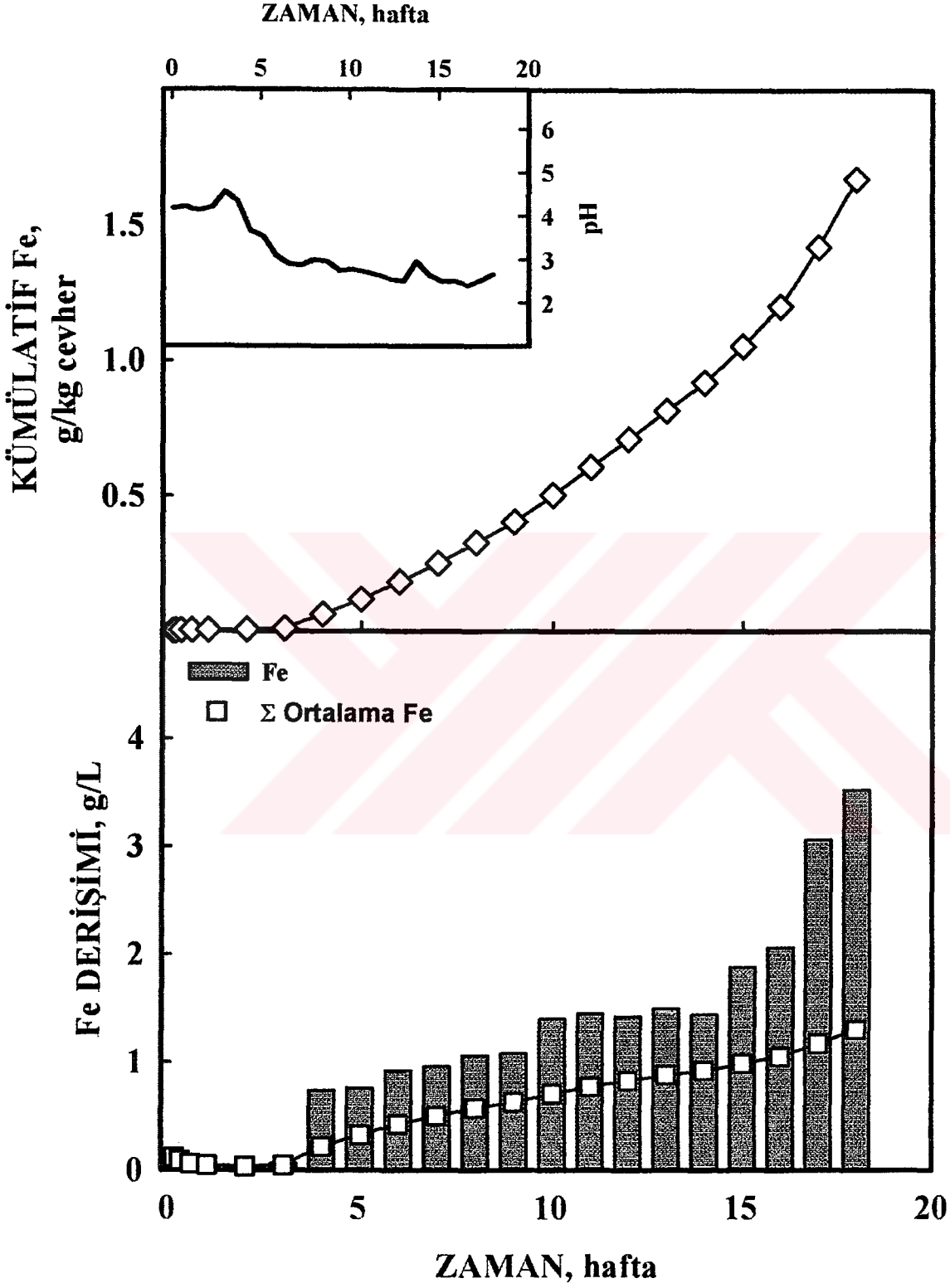
KOLON-11

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



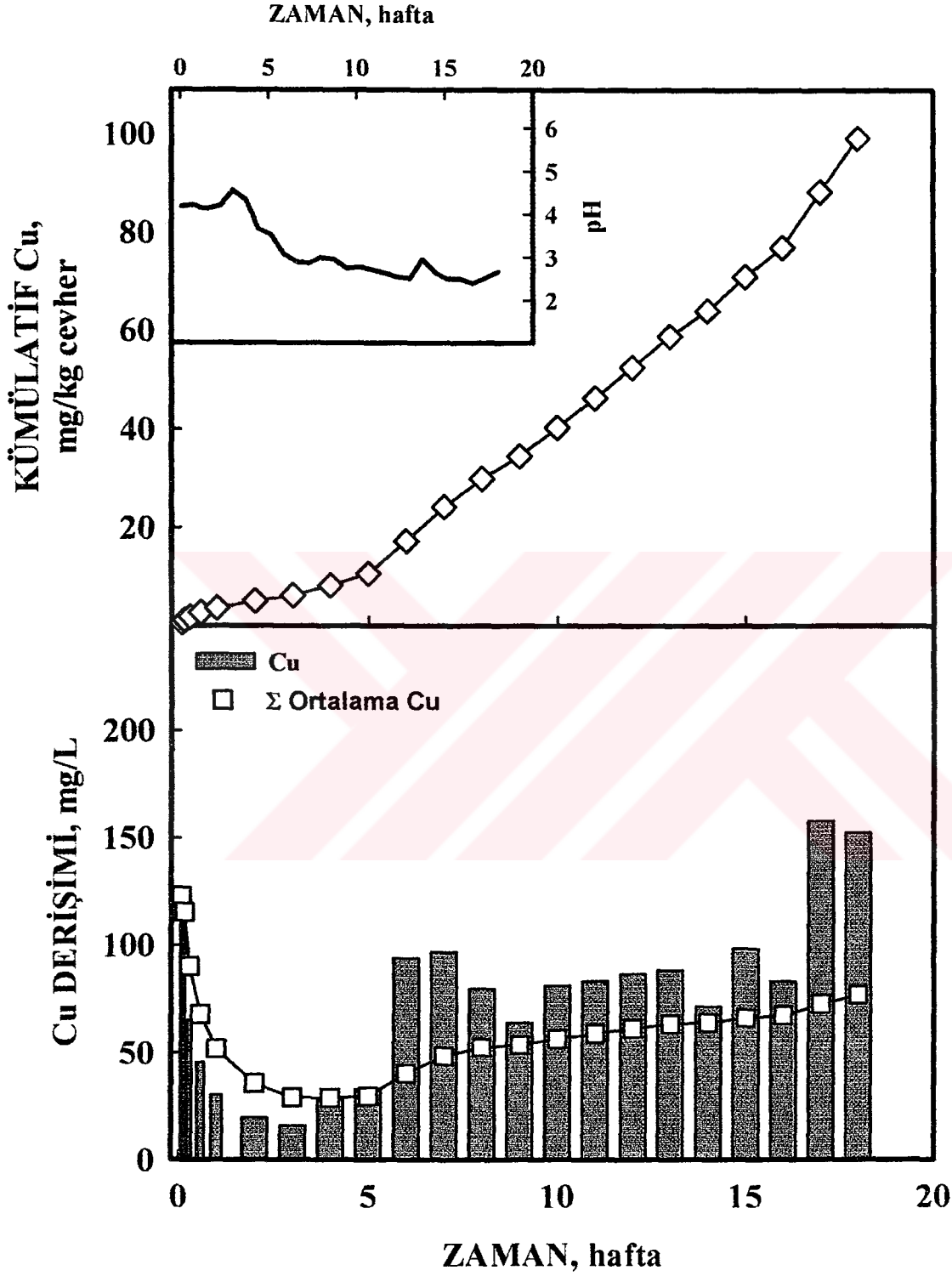
KOLON-11

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



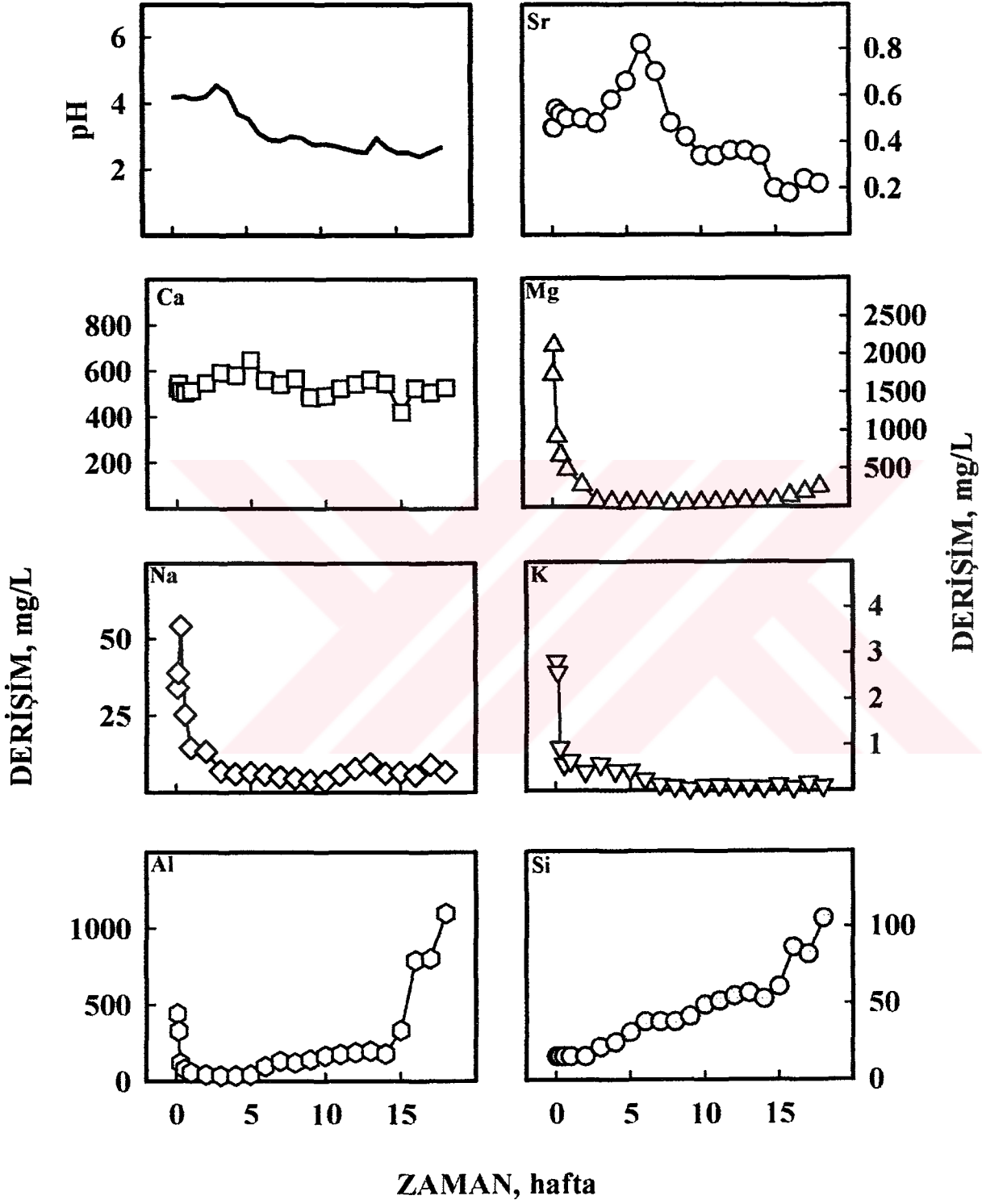
KOLON-11

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cu Miktarları



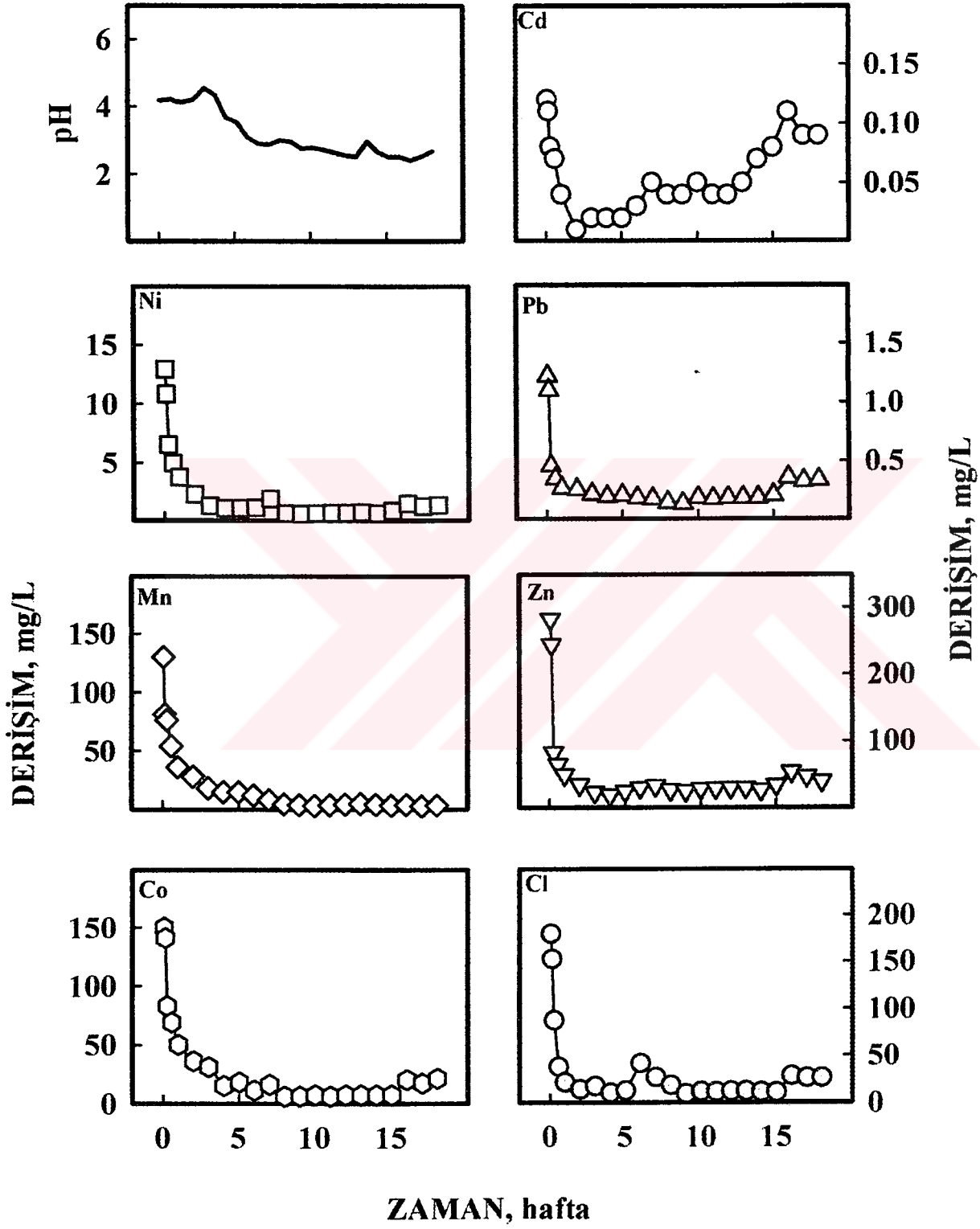
KOLON-11

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



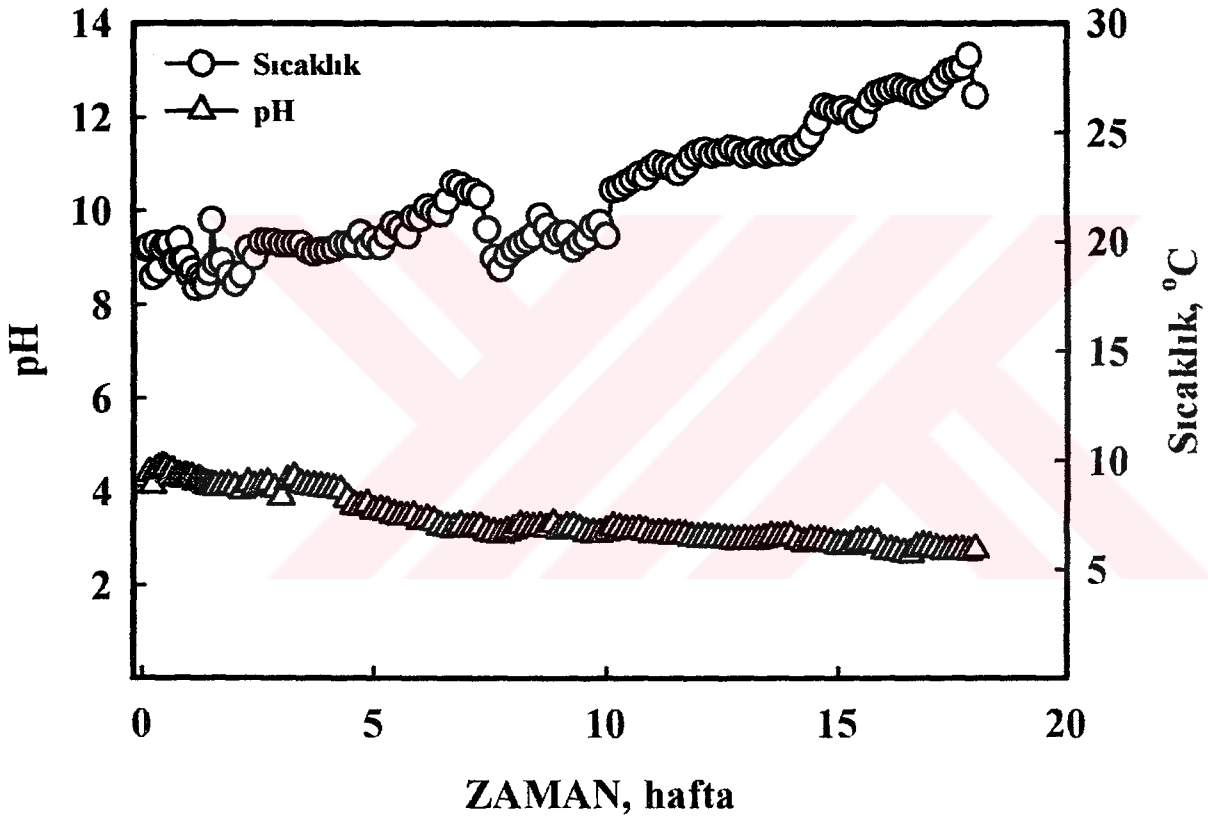
KOLON-11

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



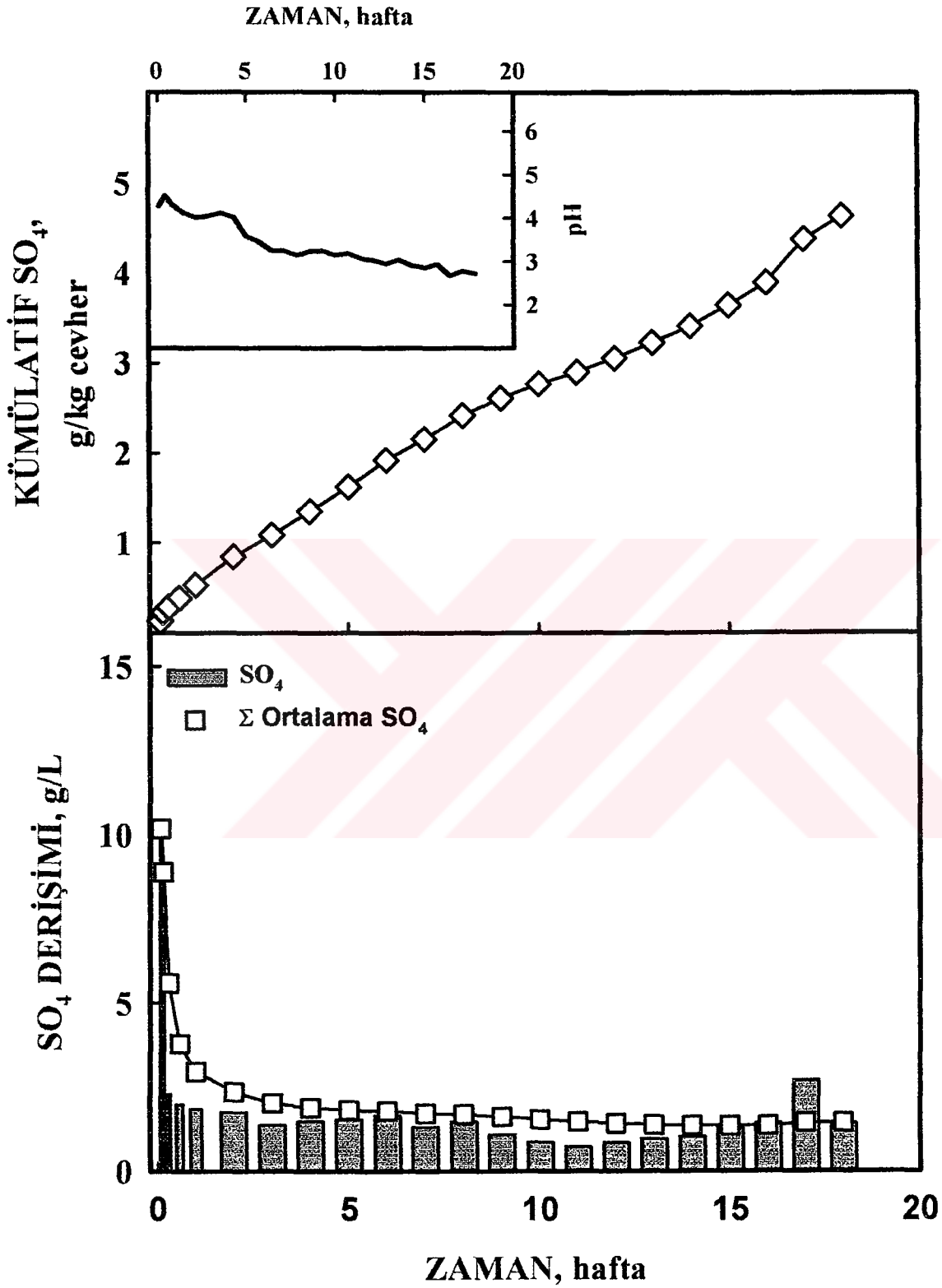
KOLON-12

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



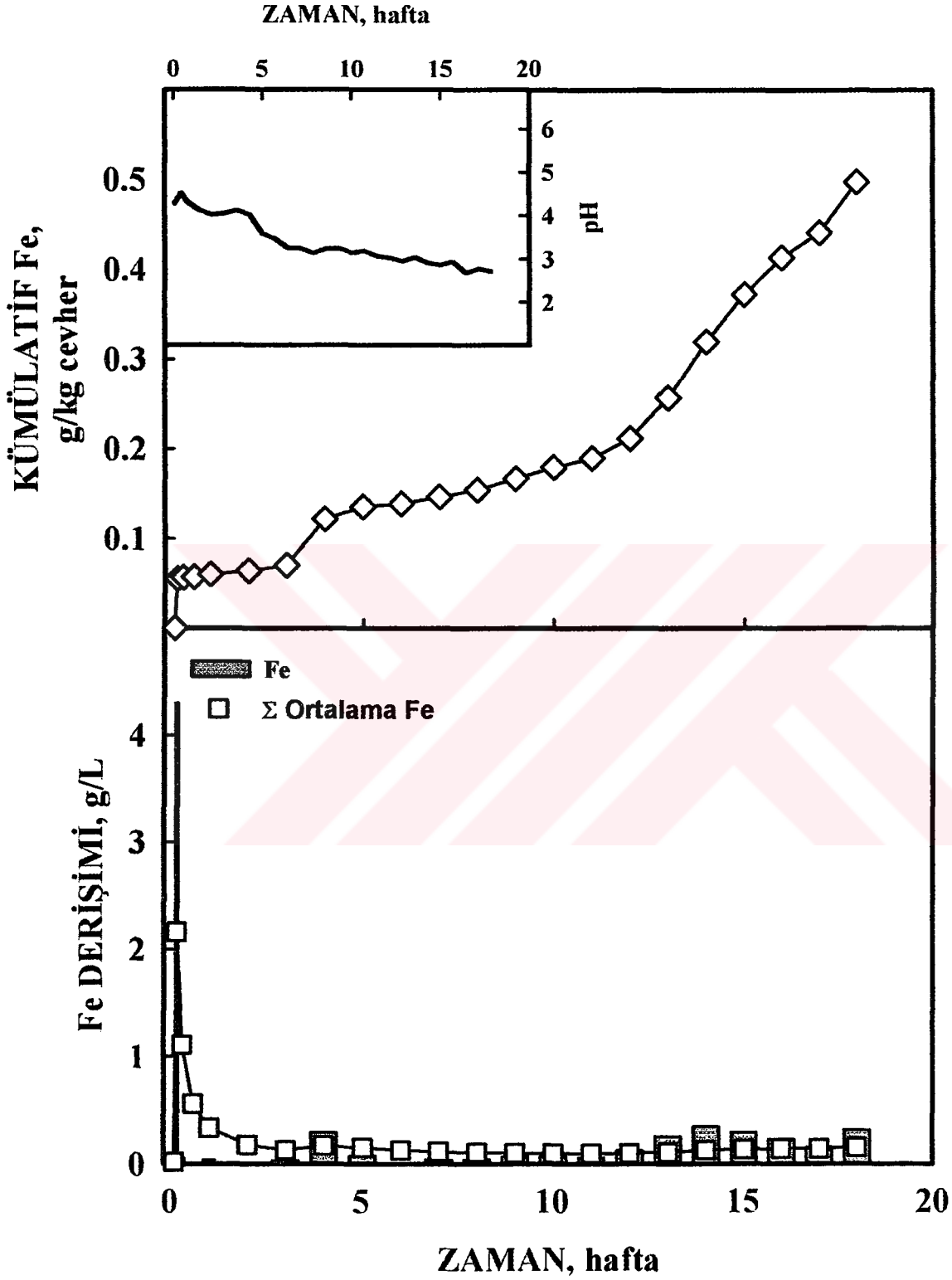
KOLON-12

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



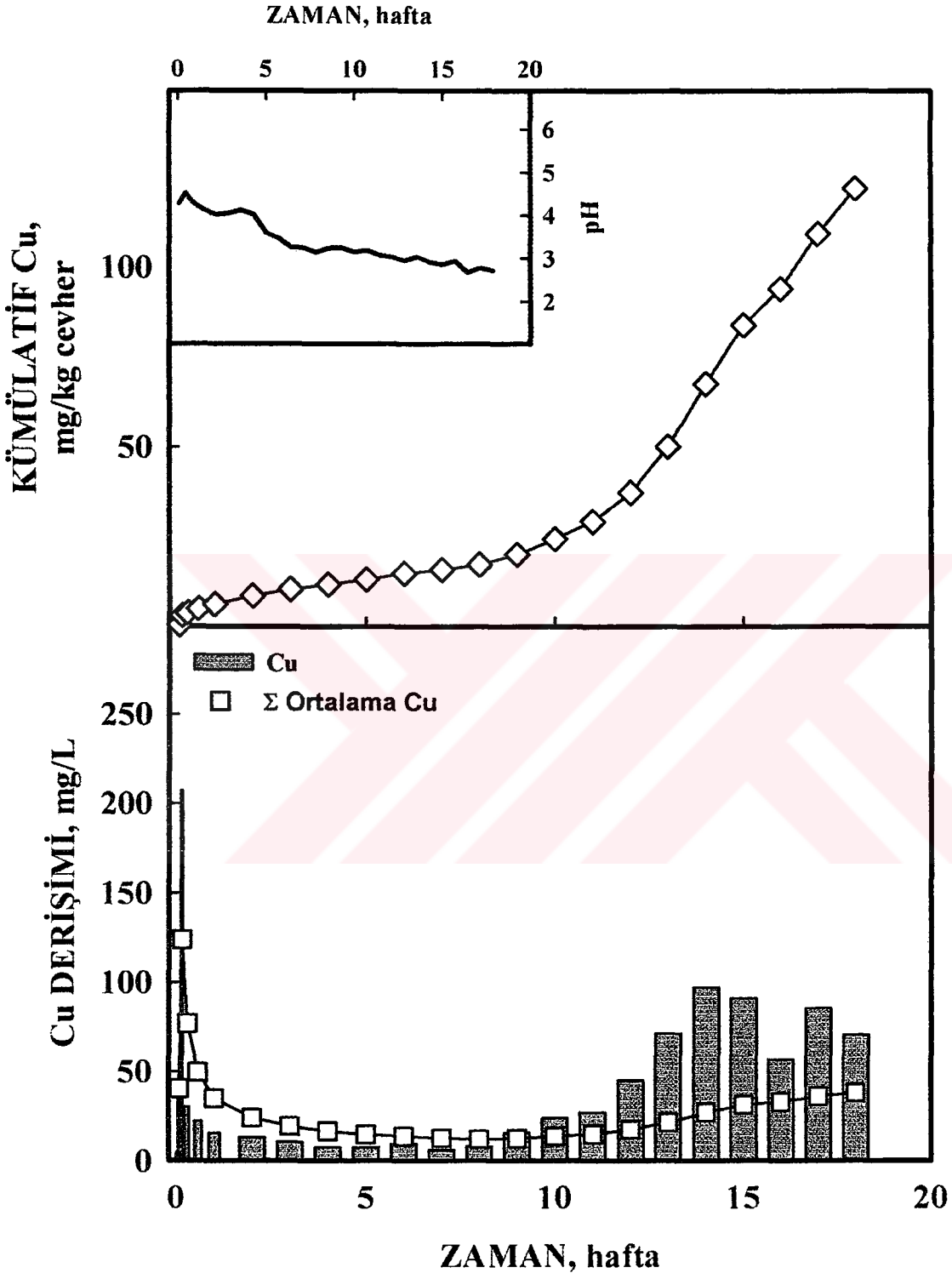
KOLON-12

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



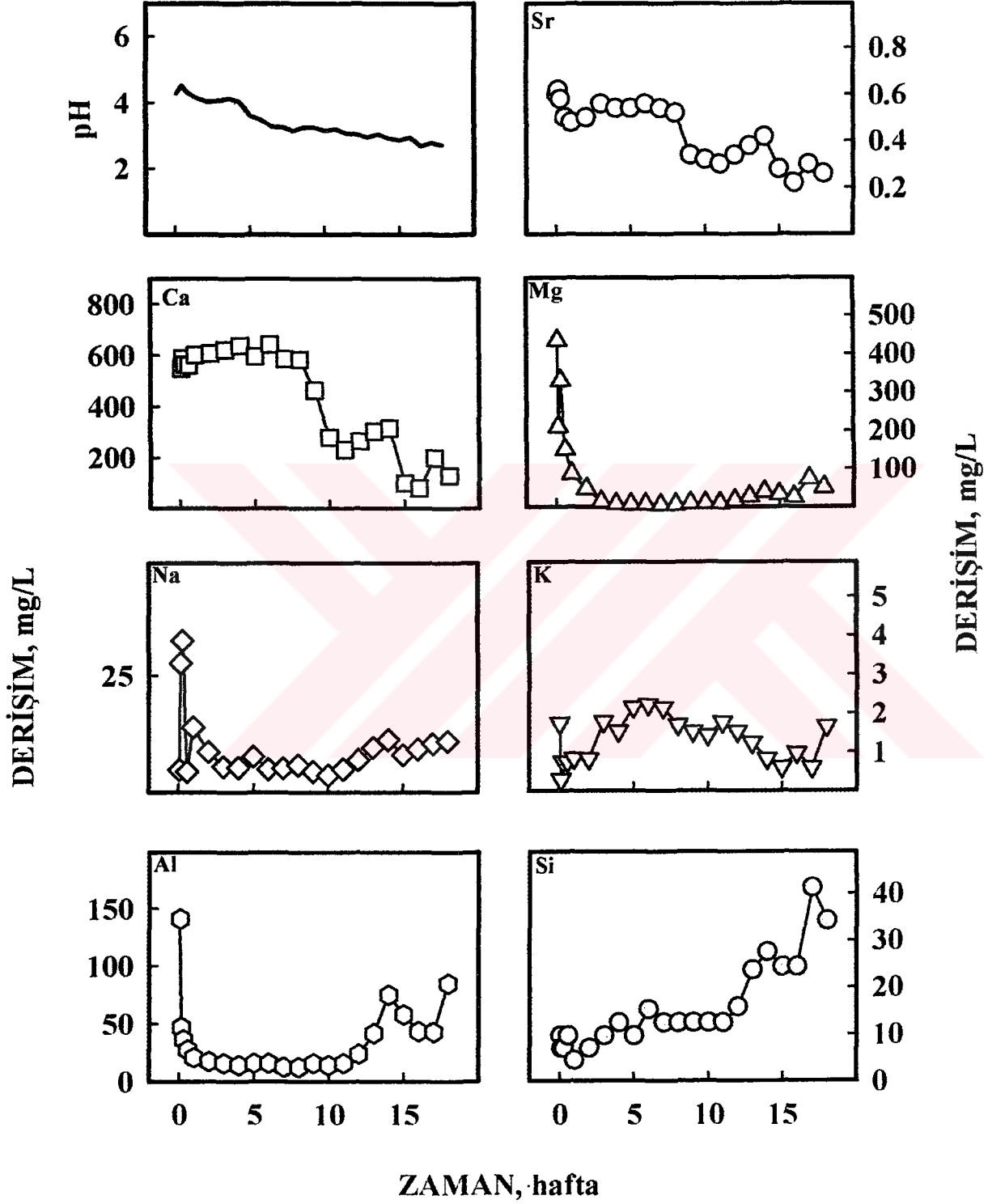
KOLON-12

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cu Miktarları



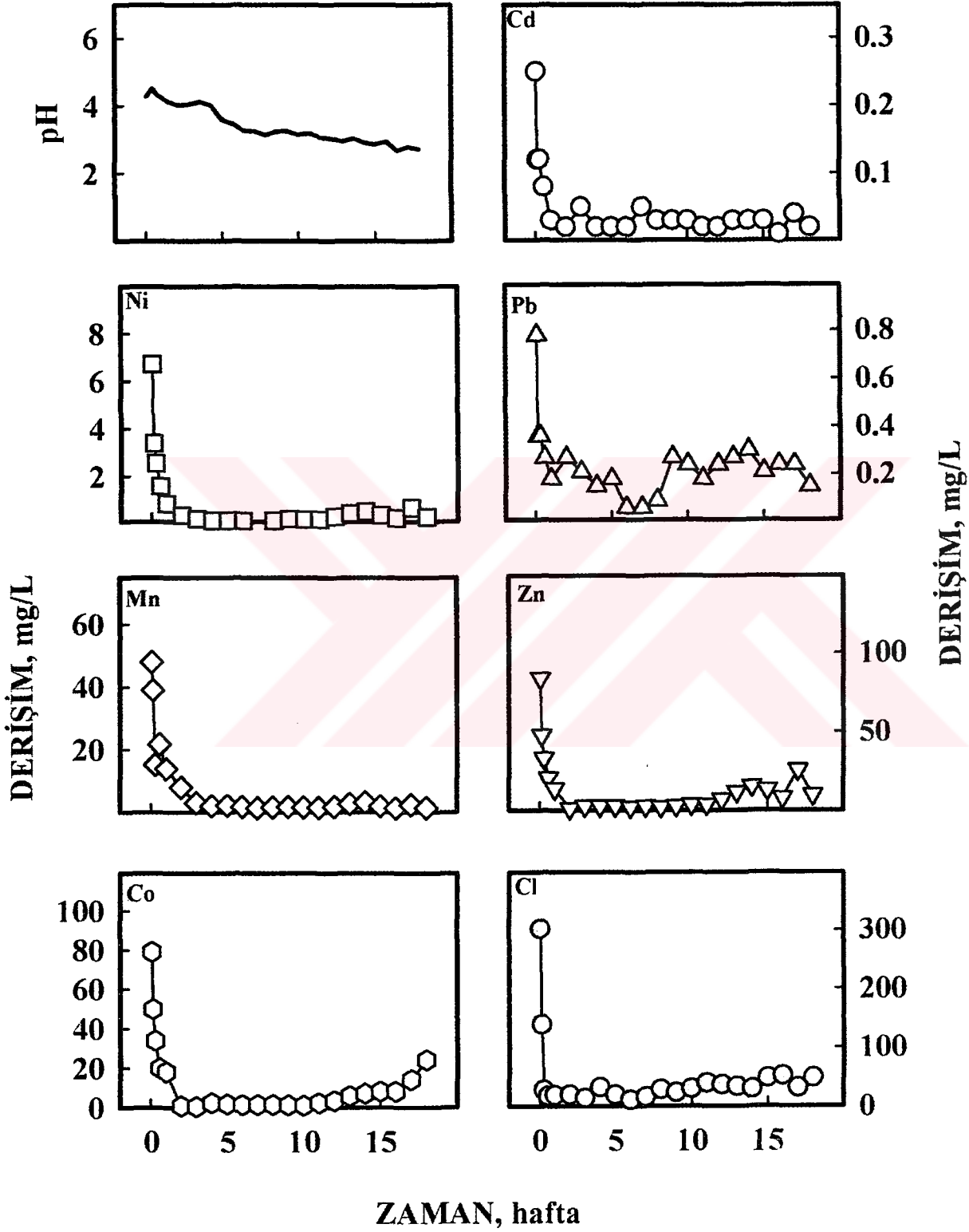
KOLON-12

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



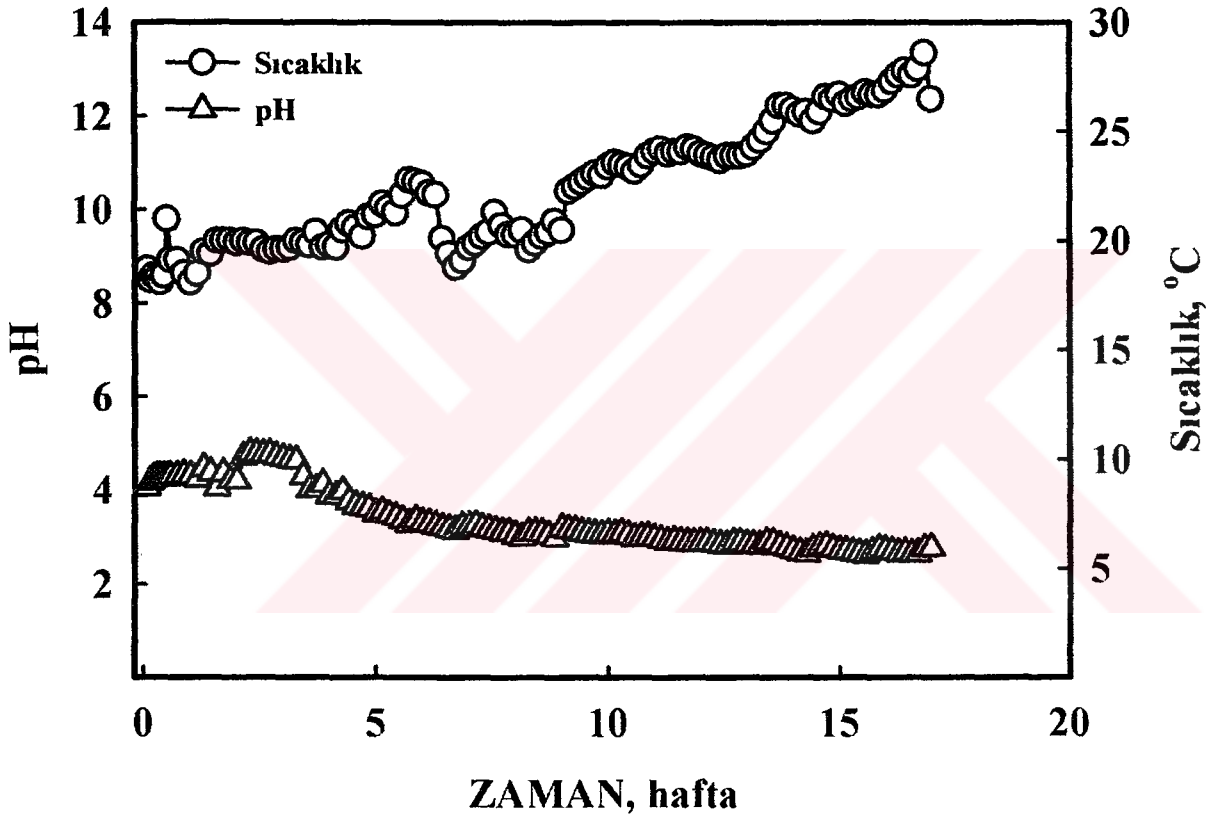
KOLON-12

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



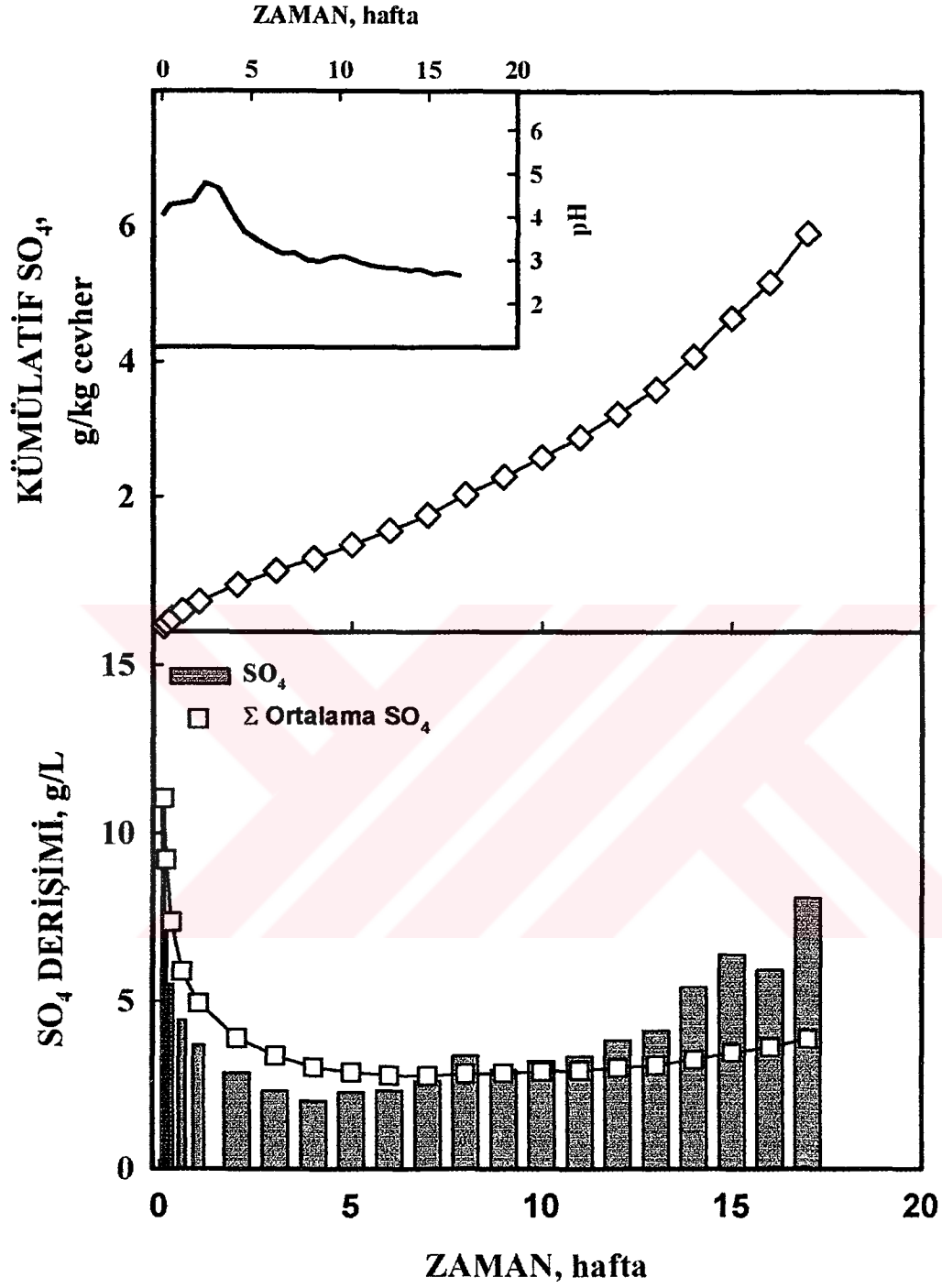
KOLON-13

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



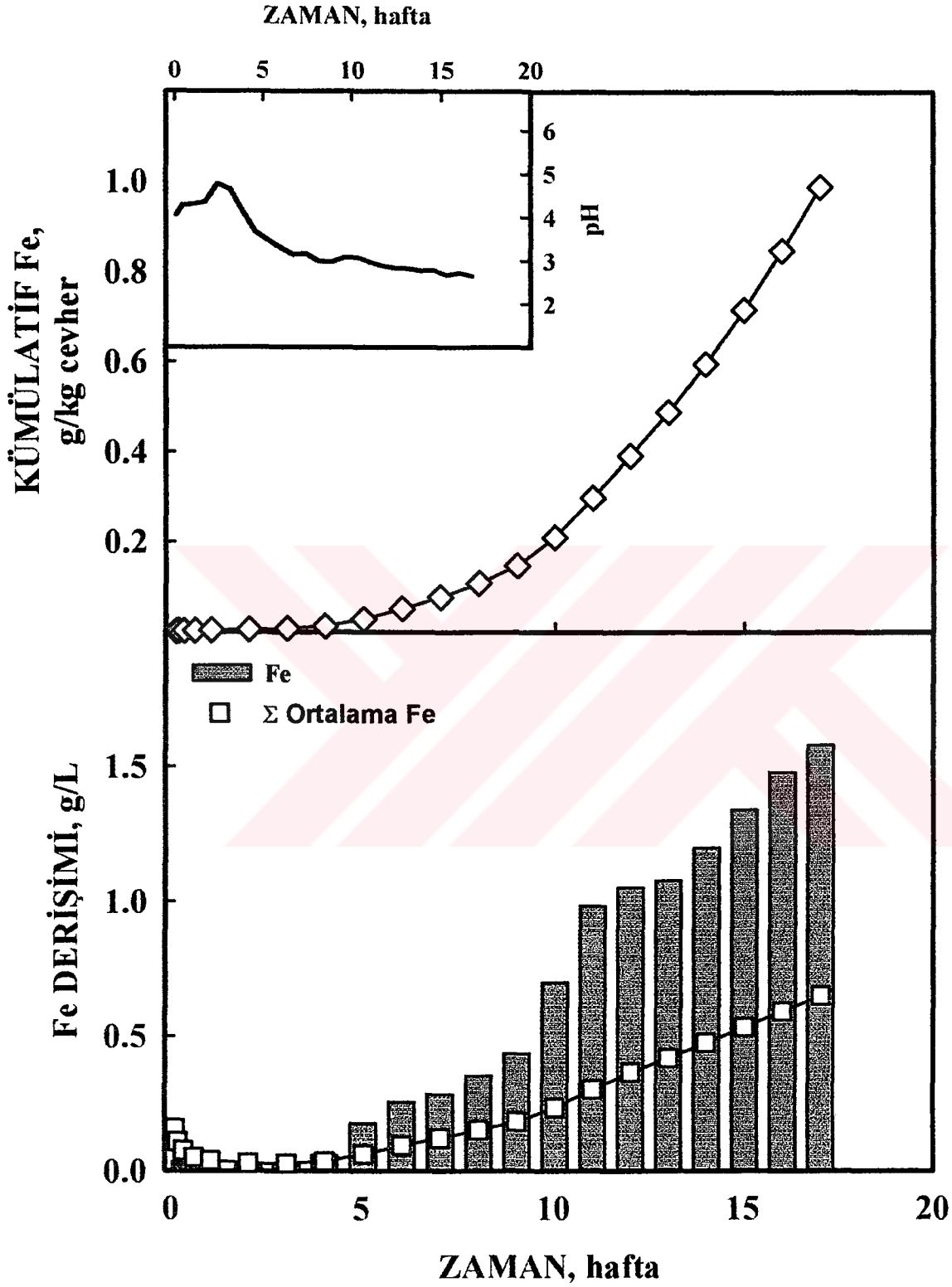
KOLON-13

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



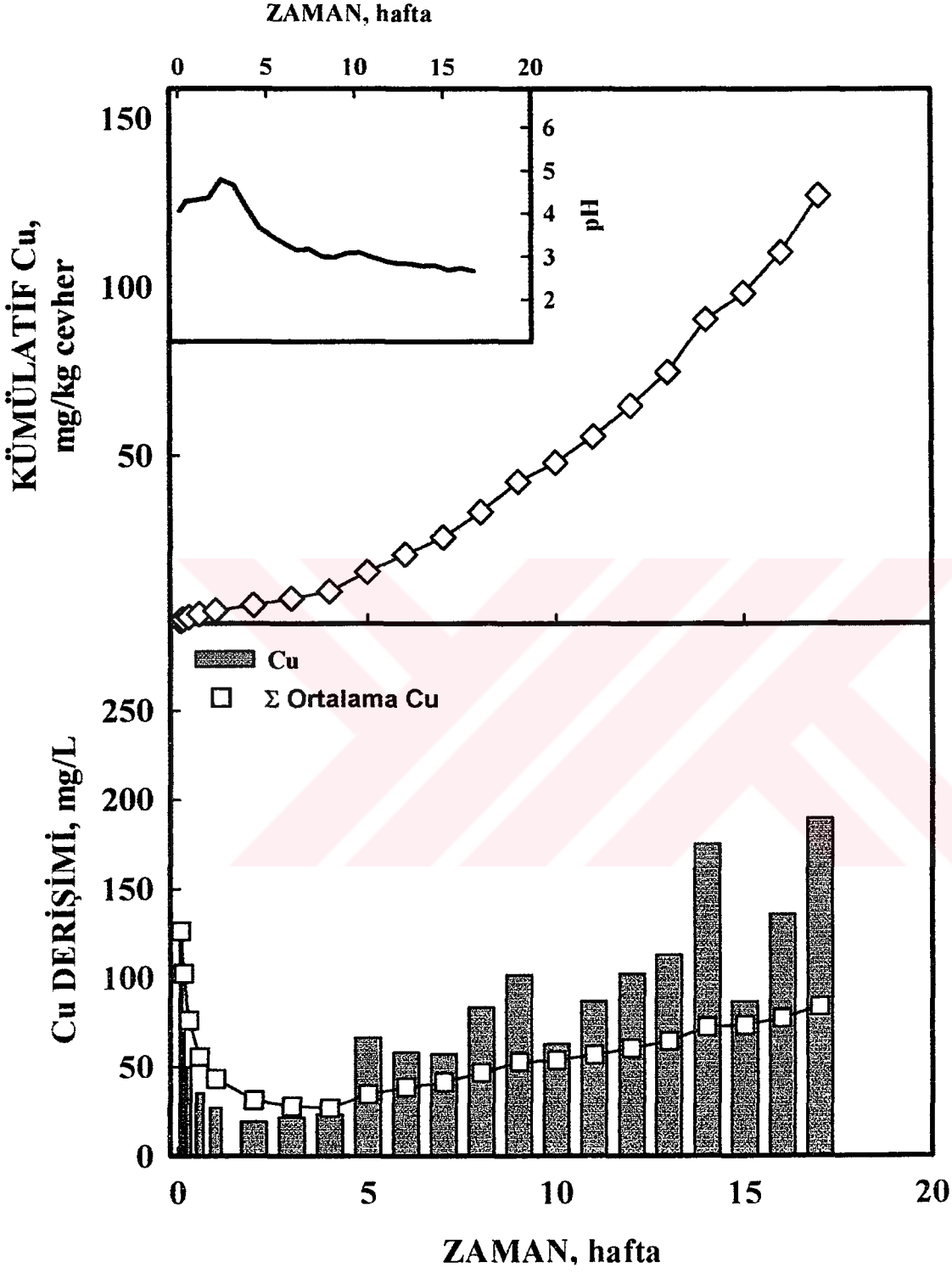
KOLON-13

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



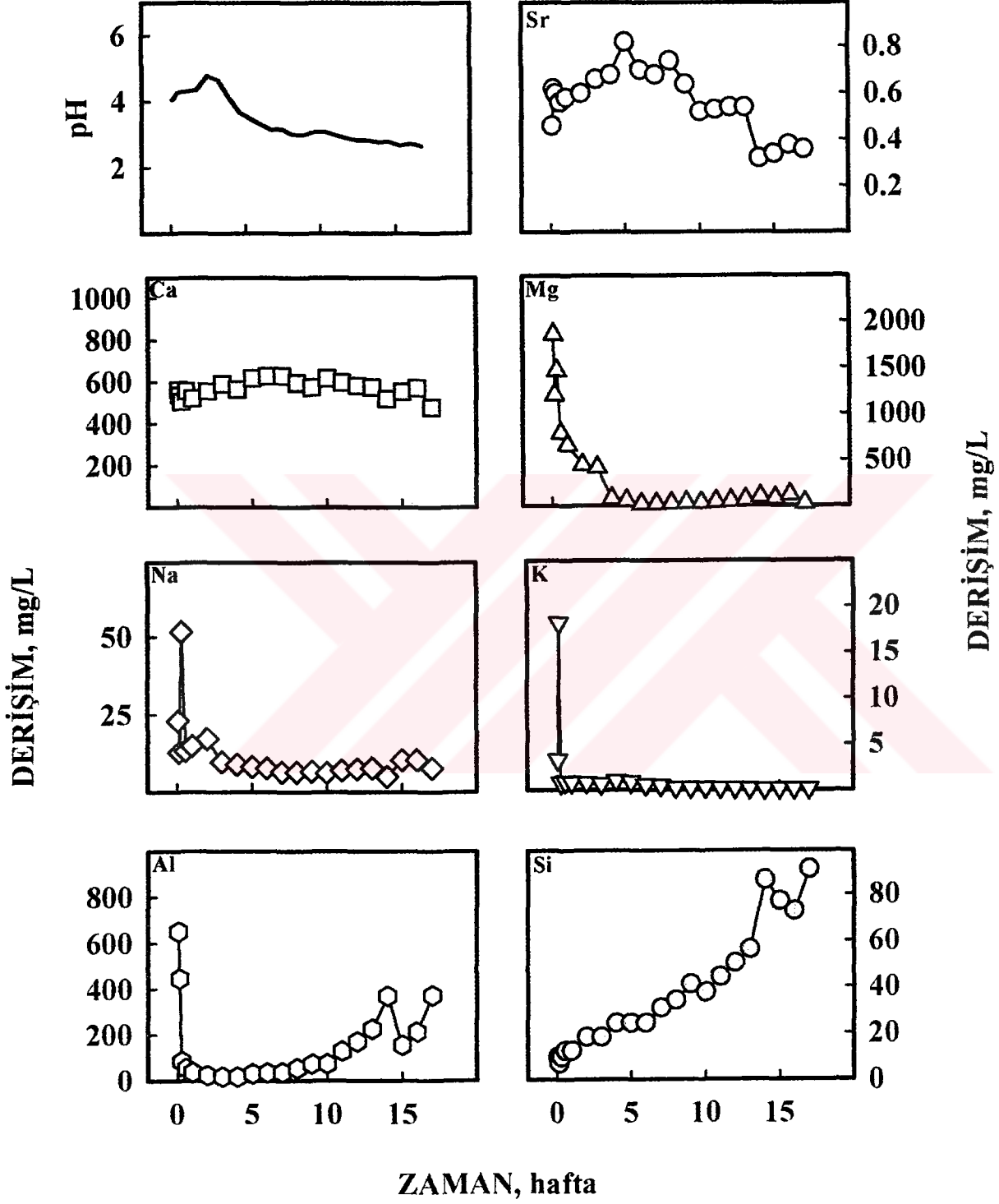
KOLON-13

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cu Miktarları



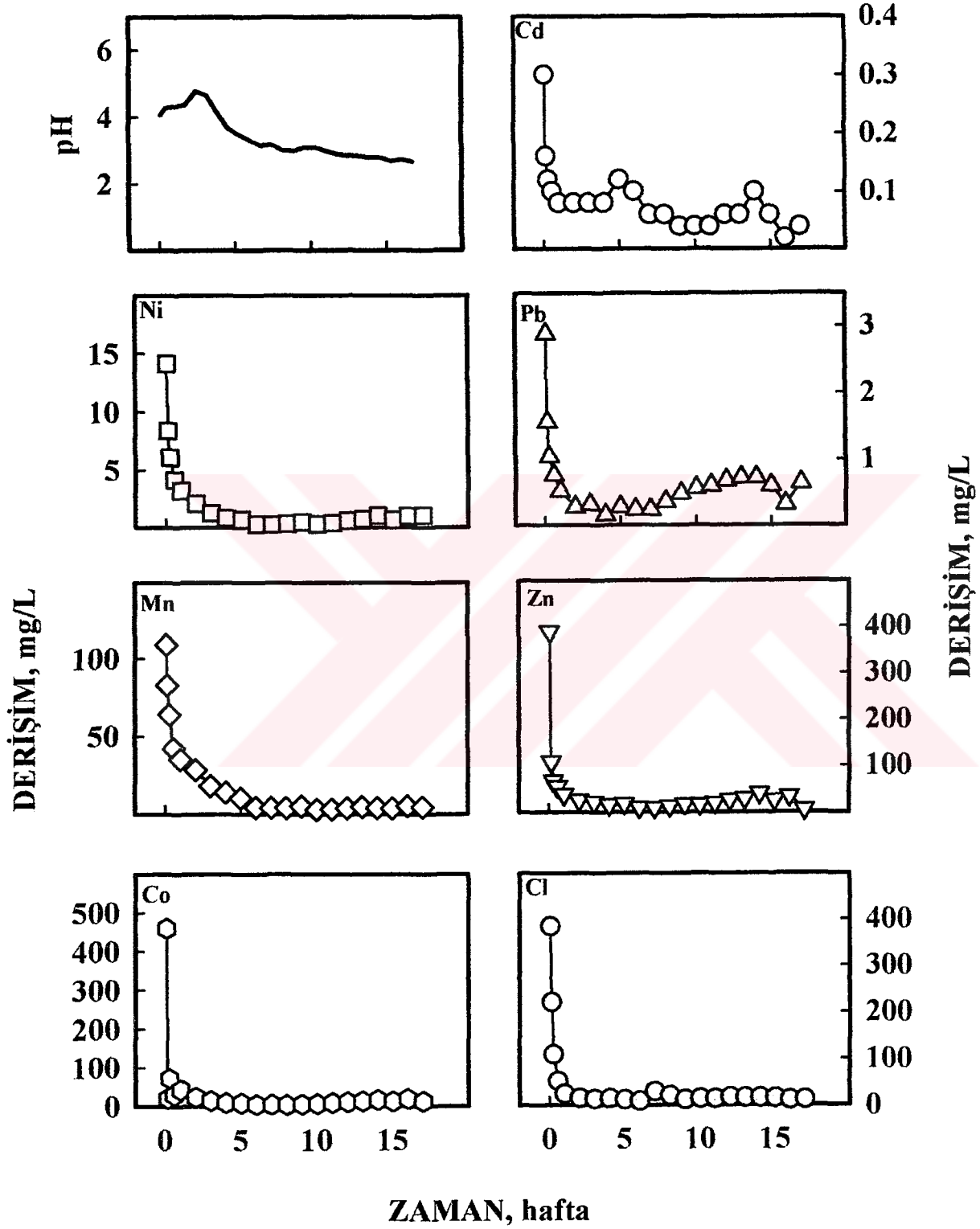
KOLON-13

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



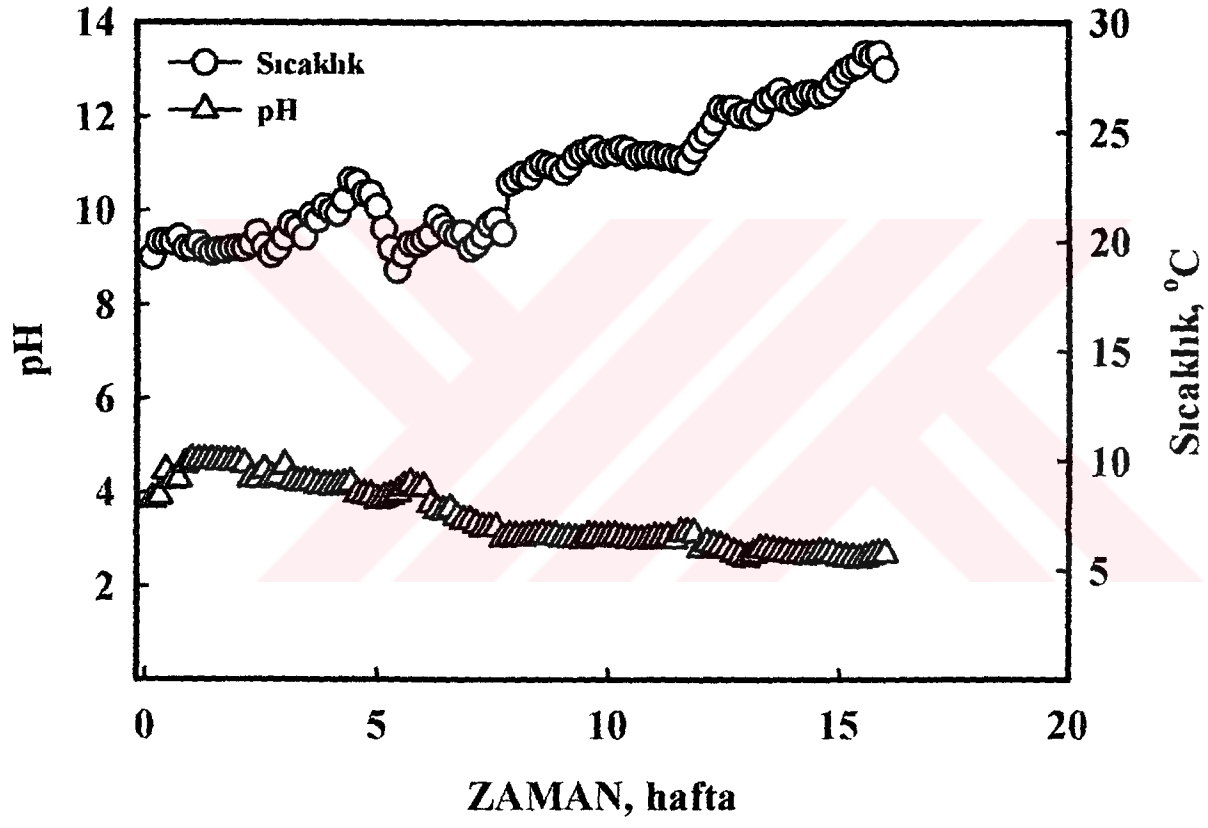
KOLON-13

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları



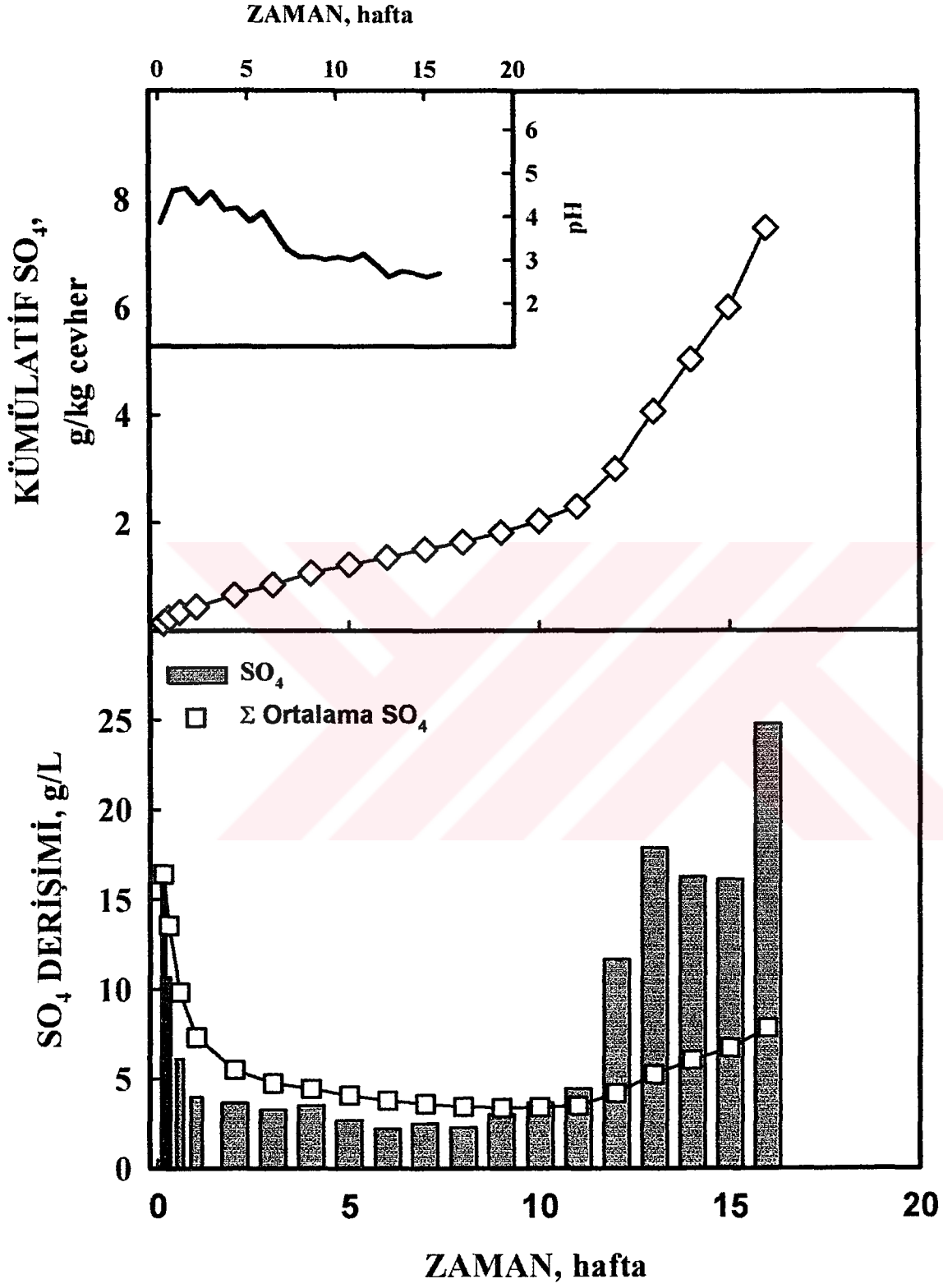
KOLON-14

Zamana Bağlı pH-Sıcaklık Değişimleri



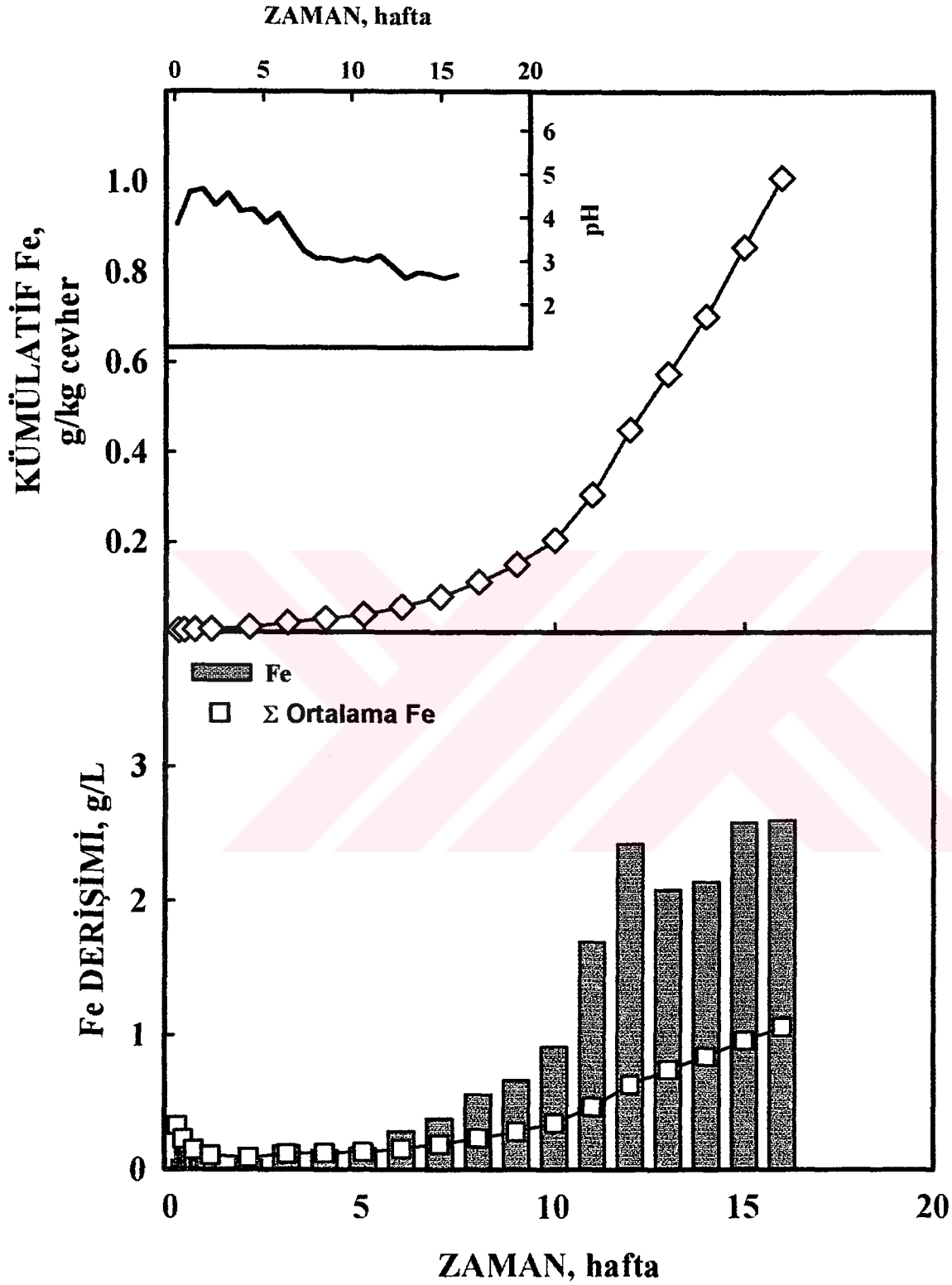
KOLON-14

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş SO_4 Miktarları



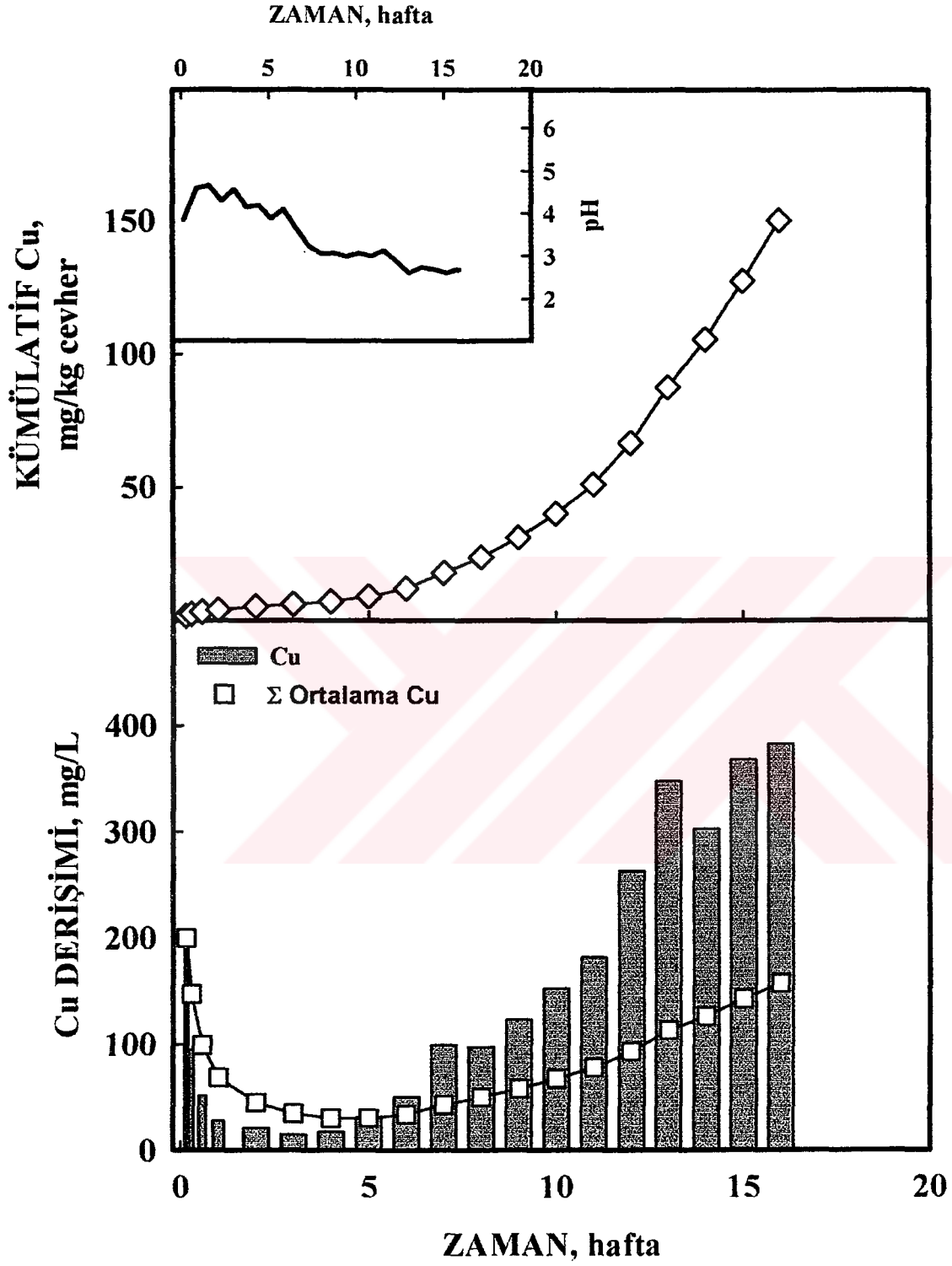
KOLON-14

Zamana Bağılı pH – Çözünmüş Toplam Fe Miktarları



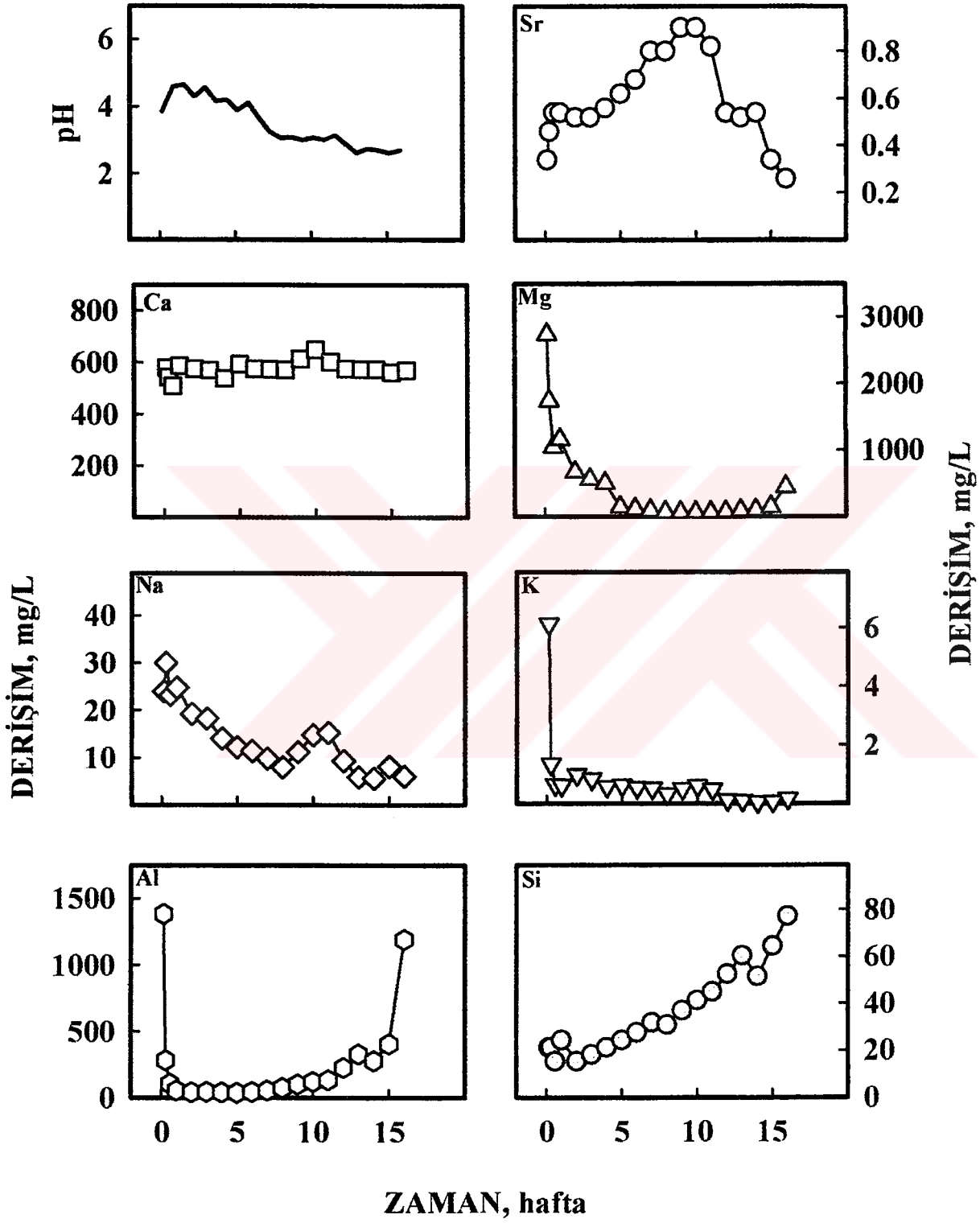
KOLON-14

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cu Miktarları



KOLON-14

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Sr-Ca-Mg-Na-K-Al-Si Miktarları



KOLON-14

Zamana Bağlı pH – Çözünmüş Cd-Ni-Pb-Mn-Zn-Co-Cl Miktarları

