



**Antropojenik Kaynaklı Metal Kirliliğinin Çevresel Etkilerinin Azaltılmasında
Uçucu Kül Kullanımı**
*Mitigation of Environmental Effects of Anthropogenic Metal Contamination
Using Fly Ash*

Deniz Şanhyüksel Yücel^{1*} , Burcu İleri² 

^{1*}*Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Maden Mühendisliği Bölümü, 17100 Çanakkale*

²*Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü, 17100 Çanakkale*

Geliş/Received : 17.07.2019

• Düzeltilmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received : 12.09.2019

• Kabul/Accepted : 12.11.2019

• Çevrimiçi Yayın/Available online : 15.01.2020

• Baskı/Printed : 31.01.2020

Araştırma Makalesi/Research Article

Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey

Öz: Antropojenik etki ile oluşan asit maden drenajı (AMD) düşük pH, yüksek konsantrasyonda metal, sülfat, çözülmüş ve askıda katı madde içermektedir. Türkiye'nin kuzeybatısındaki Çan kömür havzasında bulunan Etili kömür madeninde 1980'li yıllardan günümüze AMD'nin neden olduğu çevresel sorunlar yaşanmaktadır. Madencilik faaliyetleri neticesinde kömür ocaklarının çevresinde oluşan tane boyutu ince ve yüksek sülfür içerikli pasalar geniş alana yayılmakta ve AMD oluşum süreçlerini hızlandırmaktadır. Bu çalışmada, Etili kömür madeninde oluşan AMD'nin nötralizasyonu ve çevresel etkilerinin azaltılmasında akışkan yataklı termik santral atığı olan uçucu külün etkisinin laboratuvar ölçeğinde belirlenmesi amaçlanmıştır. Kimyasal analiz sonuçları, çamur pH'ı ve asit-baz hesaplama testlerine göre Etili maden sahasındaki pasaların efektif olarak AMD üretimini önlemek için ağırlıkça en az %30 uçucu kül ile karışması gerektiği saptanmıştır. Belirlenen optimum karışım oranına göre hazırlanan liç testleri sonucunda liçin pH değerinin arttığı, elektriksel iletkenlik, metal (Al, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn) ve sülfat konsantrasyonunun azaldığı belirlenmiştir. 24 saatin sonunda karışım liçinin metal konsantrasyonu Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği limit değerlerini sağlamış ve 720 saat boyunca liçin metal konsantrasyonunda artış olmamıştır. 720 saatin sonunda liçteki metal konsantrasyonunun %72-97 arasında azaldığı tespit edilmiştir. Bu çalışma ile uçucu kül kullanılarak AMD'nin çevresel etkilerinin minimize edilebileceği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Asit maden drenajı, Çan kömür havzası, çevresel etki, metal liçi, pasa, uçucu kül.

Abstract: Acid mine drainage (AMD) generated by anthropogenic effects has low pH and contains high concentrations of metals, sulfate, dissolved and suspended solids. The Etili coal mine, located within the Çan Coal Basin, northwestern Turkey, has been facing environmental problems caused by AMD since the 1980s. As a result of mining activities, fine grain size mine waste with high sulfur content is distributed over large areas around the coal mines and accelerates the AMD formation process. In this study, the aim was to determine the effect of using the fluidized bed thermal power plant waste of fly ash to neutralize AMD and reduce environmental effects caused by mine wastes at the laboratory scale. Based on the results of chemical analysis, paste pH and acid-base accounting tests, it was identified that mine wastes need to be mixed with at least 30% fly ash by weight in order to prevent AMD production. The leach tests prepared according to the determined optimum mixing ratio showed that as the pH value of leachate increased, the electrical conductivity, metal (Al, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) and sulfate concentrations decreased. At the end of 24 h, the metal concentrations of the leachate fell below the permissible limits in the Turkish

*Yazışma / Correspondence: denizsyuksel@comu.edu.tr

Water Pollution Control Regulation and there was no increase in metal concentrations of the leachate during 720 h. At the end of 720 h, reductions of 72-97% were identified for the metal concentrations in leachate. In this research, it was determined that the environmental effects of AMD could be minimized by using fly ash.

Keywords: Acid mine drainage, Çan Coal Basin, environmental effect, metal leaching, mine waste, fly ash.

GİRİŞ

Geçmiş binlerce yıla dayanan madencilik faaliyetleri özellikle açık ocak işletmeleri ile maden sahası ve çevresinde büyük hacimlerde pasa ve maden atıklarının oluşmasına neden olmaktadır. Madencilik faaliyetleri sırasında veya sonrasında parçalanıp ufalanan sülfür minerallerinin (çoğunlukla pirit) atmosferik oksidasyonu sonucunda oluşan asit maden drenajı (AMD) uluslararası çevresel bir problemdir. AMD, düşük pH ve yüksek elektriksel iletkenlik değerlerinin yanı sıra yüksek konsantrasyonda çözülmüş metal (Al, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn vb.) ve sülfat içermektedir (Şanlıyüksel Yücel ve Baba, 2013; Yolcubal vd., 2016). Ayrıca bölgesel (iklim, hidrojeoloji), jeolojik, mineralojik (minerallerin türü, kristal yapıları, tane şekilleri, tane boyutları ve tenörleri), biyolojik, fiziksel ve kimyasal faktörler asit üretim prosesini geliştirici ya da engelleyici yönde etki etmektedir (Karadeniz, 2008; 2011). Bir maden sahasında AMD oluştuğunda yüzey akışı ile nehirlerle ve göllere, süzülme ile ise yeraltı sularına taşınarak karışmaktadır. Yüksek asidite ve metal konsantrasyonu içeren AMD maden sahası ve çevresinin fiziksel, kimyasal, ekolojik ve biyolojik özelliklerinde tahrip yaratmaktadır (Okumuşoğlu ve Gündüz, 2013; Balcı vd., 2014). Bu maden sahalarının rehabilitasyonunda uzun süreli ve yüksek maliyetli iyileştirme tekniklerinin uygulanması gerekmektedir. AMD kaynaklı çevresel sorunlar uzun yıllardır bilinmesine karşın asidik drenaj oluşum mekanizmalarının anlaşılmasına ve sahanın rehabilitasyonu için yeni yaklaşımlar geliştirilmesine yönelik araştırmalar halen sürmektedir. Maden yataklarının kendine özgü niteliklere sahip olması, AMD'nin değişkenlik sergilemesi sonucunu doğurarak, genel yaklaşım aynı olmakla birlikte, her maden

alanında özel çalışmalar yapmayı gerektirmektedir (Akçıl ve Koldaş, 2006; Karadeniz, 2008).

AMD'nin önlenmesi için birçok aktif ve pasif arıtma yöntemi kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan aktif arıtma yöntemlerden biri alkali materyalleri (kireçtaşı, kireç, kostik soda, klinoptilolit, sodyum bikarbonat, uçucu kül vb.) pasalar ile karıştırarak asit üretimini engellemek ve asidi yerinde nötralize etmektir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda uçucu küllerin pasalar ile farklı deneysel yöntemler kullanılarak karıştırılması sonucunda AMD'nin pH değerini arttırdığı ve metal konsantrasyonunu azalttığı tespit edilmiştir (Perez-Lopez vd., 2007, Yehesis vd., 2009; Qureshi vd., 2016, 2019; Jones ve Çetin, 2017). Türkiye İstatistik Kurumu (2017) verilerine göre Türkiye'de 2016 yılında termik santrallerden yaklaşık olarak 14,26 milyon ton uçucu kül, kül barajına atılarak depolanmıştır. Termik santral atığı olan uçucu küllerin çok az bir kısmı çimento fabrikalarında katkı maddesi olarak kullanılmakta, geriye kalan kısmı ise termik santral çevresinde yağma usulü ile dağ oluşturularak ya da sulu sistem ile kül barajlarına akıtılarak depolanmaktadır (Sayılğan ve Kürklü, 2018).

Etili kömür madeni Türkiye'nin kuzeybatısında, Çanakkale il merkezine yaklaşık 50 km uzaklıkta, Çan kömür havzasında yer almaktadır. 1980'li yılların başından beri çeşitli özel işletmeler tarafından açık ocaklarda işletilen Etili kömür madeninden çıkarılıp, torbalanan yüksek kükürt içerikli kömürler termik santralde enerji üretimi amacıyla kullanılmış, nadir olarak ısıtma amaçlı çevre halkın kullanımı için satışa sunulmuştur. Günümüzde bu maden sahası herhangi bir rehabilitasyon önlemi alınmadan terk edilmiştir. Sahada yüzlek veren kömür,

altere volkanik kayalar ve pasalarda en yaygın olarak gözlenen sülfür minerali pirit olup, piritin atmosferik oksijen ve su ile oksidasyonu sonucunda AMD oluşmaktadır (Şanlıyüksel Yücel vd., 2016). Açık ocak kömür madenciliği neticesinde oluşan çukurluklar zaman içerisinde yağış ve yeraltı suyu sızması gibi drenaj ile dolup, asit maden göllerine dönüşmüştür. Dokuz tane asit maden gölü bulunan Etili kömür madeni, Türkiye’de asit maden drenajı/göllerini oluşumunun en yoğun gözlemlendiği sahadır. Asit maden gölleri oldukça asidik olup, yüksek konsantrasyonda çözülmüş metal (Al, Fe, Mn, Zn vb.) içermektedir (Şanlıyüksel Yücel ve Baba, 2013; Şanlıyüksel Yücel vd., 2014). Etili kömür madeni çevresinde bulunan pasaların toplam alanı 2016 yılı 50 cm mekansal çözünürlüklü Pleiades uydu görüntülerine göre 102,33 hektar olarak hesaplanmıştır (Şanlıyüksel Yücel, 2019). Antropojenik etkiler sonucunda oluşan pasaların tane boyutunun küçülmesi ile yüzey alanı artarak, AMD oluşum süreçleri hızlanmaktadır. Şanlıyüksel Yücel ve Yücel (2017) tarafından Etili kömür madeninde yapılan hidrokimyasal çalışmada, madenin akış aşağısındaki derelerin pH değerinin 3,25 ile 4,9 arasında olup, Al, Fe, Mn ve Ni konsantrasyonunun Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (2015) limit değerlerinin üzerinde olduğu saptanmıştır. Yerleşim alanlarına yakın olan asidik yüzey sular hem toprak hem de yeraltı sularının kirlilik seviyesinin artmasına neden olabilir.

Bu çalışmada, (i) Etili kömür madeninde antropojenik etki ile oluşan pasanın karakterizasyonunun ve AMD üretme potansiyelinin hesaplanması, (ii) uçucu külün karakterizasyonunun belirlenerek AMD’ni nötrleştirme potansiyelinin saptanması, (iii) pasa ve uçucu külün optimum karışım oranının kimyasal analiz sonuçları ve statik testler ile belirlenmesi, (iv) optimum pasa ve uçucu kül karışımının nötrleşmesi ve metal konsantrasyonunun değişiminde uzun süreli etkinin laboratuvar ölçeğinde araştırılması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Çalışma Alanı ve Örnekleme

Pasa örnekleri Etili kömür madeninde 0-20 cm derinlikten, temsili olarak sahayı karakterize eden şekilde 15 farklı noktadan, yaklaşık 1’er kg olarak alınmıştır. Uçucu kül Çanakkale’de akışkan yataklı yakma teknolojisi kullanan bir termik santralden temin edilmiştir. Termik santralde yaklaşık olarak 65000 ton/yıl uçucu kül oluşmaktadır. Bu çalışmada uçucu kül herhangi bir modifikasyon olmadan doğal hali ile kullanılmıştır.

Fiziksel, Kimyasal ve Mineralojik Analizler

Uçucu külün tane boyut dağılımı Mastersizer 3000 PSA Hydro (Malvern Panalytical) markalı lazer difraksiyonu partikül boyut analiz cihazı ile Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer laboratuvarında belirlenmiştir. Uçucu külün spesifik yüzey alanı sıvı azot ortamında azot gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Quadrascorb SI, Quantachrome) yöntemi ile tespit edilmiştir. Pasa ve uçucu külün mineralojik bileşimi X-ışını kırınım (XRD) analizi ile Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Mineraloji ve Petrografi Araştırma Birimi’nde yaptırılmıştır. Standart kalitatif XRD analizinde Philips PW 1830 Ni filtreli Cu X-ışın tüplü cihazı kullanılarak çekimler 2-70° arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi International Centre for Diffraction PDF-2 Data Base kullanılarak karşılaştırma metodu ile yapılmıştır. XRD grafiklerinde tespit edilen mineraller çoktan aza doğru sıralanmıştır. Pasa ve uçucu külün kristal yapılarını ve elemental içeriğini belirlemek amacıyla termal alan emisyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM) (JEOL JSM-7100F) ve X-ışını spektroskopisi (EDX) (Oxford Instruments X-Max) analizleri birlikte yaptırılmıştır. SEM analizi öncesinde pasa ve uçucu kül örneklerinin iletkenlik özelliklerini artırarak net görüntü alınabilmesi amacıyla Quorum kaplama cihazında

8×10^{-1} mbar/Pa ve 10 mA voltaj uygulanarak altın-paladyum ile kaplanmıştır. Kaplama kalınlığı yaklaşık 3-4 nm'dir. SEM görüntüleri 20 kV uygulanarak çekilmiştir. SEM-EDX ve BET analizleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yaptırılmıştır. Pasa ve uçucu külün majör ve iz element bileşimi LiBO_2 füzyon metodu ve STD SO-18 standart materyali kullanılarak indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) (Elan 9000, PerkinElmer SCIEX) ile saptanmıştır. Pasanın maksimum asit üretme potansiyelini (MAÜP) ve uçucu külün nötralizasyon potansiyelini (NP) doğrudan etkileyen toplam kükürt ve karbon oranı, dedeksiyon limiti %0,02 olan bir karbon-kükürt belirleyici (LECO CS230) kullanılarak kızılötesi adsorpsiyon yoluyla belirlenmiştir. ICP-MS ve LECO analizleri Bureau Veritas Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

Statik Testler

Çamur pH'ı testi

Çamur pH'ı testinde Smart vd. (2002) tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır. Pasa ve uçucu külün tane boyutu $75 \mu\text{m}$ 'nin altına indirilmiştir. Pasa ve uçucu kül örneklerinin yanı sıra pasa ve uçucu kül homojen karışımları ağırlıkça %3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 40 ve 50 oranında uçucu kül kullanılarak hassas terazide toplam 25 g olacak şekilde tartılmıştır. Örnekler 100 ml hacimli cam beherlere yerleştirildikten sonra üzerlerine dijital büret yardımı ile 50 ml ultra saf

su eklenerek, cam baget ile 1 dakika süresince karıştırılmıştır. Çözeltilerin pH ve elektriksel iletkenlik (EC) değeri 12 saat sonunda WTW 340i markalı multiparametre kullanılarak ölçülmüştür. Propların günlük kalibrasyonları tampon çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş, her numune için üç paralel deney yapılmıştır.

Standart asit-baz hesaplama testi

Pasanın tane boyutu $250 \mu\text{m}$ 'un altına indirildikten sonra, pasa ve uçucu kül homojen karışımlarının ağırlıkça %3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 40 ve 50 oranında uçucu kül kullanılarak hazırlanmıştır. Karışımın MAÜP değeri toplam sülfürün 31,25 katsayısı ile çarpılarak saptanmıştır. Sobek vd. (1978) içeriğinde kütleli olarak toplam %1 oranında kükürdün nötralize edilmesi için 31,25 kgCaCO_3/t nötralizasyon materyali gerektiğini ifade etmiştir. NP değerinin saptanması için Sobek vd. (1978) tarafından önerilen standart asit-baz hesaplama (ABH) testi kullanılmıştır. İlk aşamada, deneylerde kullanılan asidin hacim ve molaritesini, buna bağlı olarak da bazın molaritesini saptamak için fişirdama testi uygulanmış, teste tabi tutulan numuneden 0,5 g örnek alınıp saat camı üzerine birkaç damla %25'lik HCl damlatılmak suretiyle asitle muamele edilmiştir. Asit çözeltisi numune ile temas ettiğinde gelişen tepkimelerle oluşan kabarcıkların yoğunluğu ve büyüklüğü izlenerek Çizelge 1'de verilen asit miktar ve şiddetine göre her numune için asidin uygun hacim ve molaritesi saptanmıştır.

Çizelge 1. Fişirdama testi için HCl miktar ve şiddetinin belirlenmesi (Sobek vd., 1978; Karadeniz, 2011).

Table 1. Description of fizz rating and amounts and strengths of HCl (Sobek et al., 1978; Karadeniz, 2011).

Fişirdama hızı	Gözlem	Asit miktarı (ml)	Asit şiddeti (M)
Yok	Tepkime yok	20	0,1
Hafif	Çok az tepkime, saniyede birkaç baloncuktan çok sayıda küçük baloncuğu kadar	40	0,1
Orta Şiddette	Küçük sıçramayla beraber aktif baloncuklaşma	40	0,5
Kuvvetli	Esaslı sıçramalar içeren son derece aktif baloncuklaşma	80	0,5

Fııırdama testleri tamamlanınca, numunelerin NP değerlerinin belirlenmesi aşamasına geçilmiştir. Önce 2 g'lık numune 250 ml'lik erlene koyulup üzerine, o numune için Çizelge 1'den saptanan miktar ve molaritede asit ilave edilmiş ve ardından sıcaklığı 85°C'a sabitlenen su banyosuna erlen yerleştirilmiştir. Erlen, tepkimeler tamamlanincaya kadar su banyosunda tutulmuştur. Sonrasında, toplam hacim 125 ml olacak biçimde ultra saf su eklenip, erlenin ağzı kendi kapağı ile sıkıca kapatılıp, oda sıcaklığına gelinceye kadar soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan çözeltili, manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak, malzemenin muamele edildiği asit şiddetindeki NaOH çözeltilisi ile dijital büret vasıtasıyla pH 7 değerine geri titre edilerek test tamamlanmıştır. Her numune için üç paralel deney yapılmıştır. NP değeri hesaplanırken eşitlik 1 kullanılmıştır.

$$NP = \frac{50 \times [(a_M \times v_A) - (b_M \times v_B)]}{n_A} \quad (1)$$

Burada;

NP: nötrleştirme potansiyeli, kgCaCO₃/t,

a_M: asidin molaritesi, M,

b_M: bazın molaritesi, M,

v_A: ilave edilen asidin hacmi, ml,

v_B: ilave edilen bazın hacmi, ml,

n_A: numune ağırlığı, g'dır.

Liç Testler

Modifiye sentetik yağış liç testi

Pasa, uçucu kül ve optimum pasa ve uçucu kül karışımının liç karakteriştiği Hageman vd. (2015) tarafından önerilen modifiye sentetik yağış liç testi ile belirlenmiştir. Bu testte kullanılan örneklerin tane boyutunun 2 mm'den küçük olması gerektiği için pasa örnekleri elenmiştir. İki inorganik asitle (H₂SO₄ ve HNO₃) hazırlanan ekstraksiyon sıvısı asidik yağmur suyunu simule etmektedir. Ekstraksiyon sıvısının pH değeri 5'e 60:40 oranında H₂SO₄:HNO₃ kullanılarak sabitlenmiştir.

Katı ve sıvı oranı 1:20 (100 g katı:2000 ml ekstraksiyon sıvısı) olacak şekilde döner karıştırıcı ile 30 rpm'de 18 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Liçin pH ve EC değerleri örnekler filtrelenmeden ölçölmüştür. Metal ve sülfat analizleri için örnekler 0,45 µm membran filtre kullanılarak 50 ml'lik sert plastik örnek kabına filtrelenmiştir. Metal analizi için örnekler HNO₃ ile asitlendirilmiş (pH<2) ve analizler PerkinElmer Optima 8000 markalı indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile yapılmıştır. Analizi yapılan metallerin dedeksiyon limiti µg/l olarak řu şekildedir: Al (25), Fe (25), Mn (50), Ni (50), Pb (50) ve Zn (25). Liçin SO₄²⁻ konsantrasyonu Shimadzu LC-20A SP markalı iyon kromatografisi (IC) cihazı ile ölçölmüş olup, dedeksiyon limiti 0,1 mg/l'dir. ICP-OES ve IC analizleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yaptırılmıştır.

Uzun süreli çamur pH'ı testi

Tane boyutu 75 µm'dan küçük olan optimum pasa ve uçucu kül karışımı 10 g olarak hazırlanmış, üzerine 200 ml ultra saf su eklenmiş ve karışım 1 dakika boyunca cam baget ile karıştırılmıştır. Çözeltilinin pH ve EC değerleri 24, 120, 240, 360, 480, 600 ve 720 saat sonunda düzenli olarak ölçölmüştür. Deneyler sırasında buharlaşmayı engellemek amacı ile beherin ağzı saat camı ile kapatılmıştır. 720 saatin sonunda, karışım 0,45 µm filtre kullanılarak filtrelenmiş ve liçin metal ve SO₄²⁻ konsantrasyonu ICP-OES ve IC analizleri ile tespit edilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında gerçeleştirilmiş ve üç paralel deney yapılmıştır.

Seri liç testi

Saha koşullarını yansıtmak amacıyla seri liç testinde pasa ve uçucu külün tane boyutuna müdahale edilmemiştir. 10 g optimum pasa ve uçucu kül karışımının yanı sıra kontrol deneyi

için 10 g pasa örneği hazırlanmıştır. 250 ml'lik erlenlerin içine konulan örnekler üzerine 200 ml ultra saf su eklenerek, orbital çalkalayıcıda 100 rpm'de karıştırılmıştır. 24, 120, 240, 360, 480, 600 ve 720 saatin sonunda karışımın pH ve EC değerleri direk ölçülmüş ve sonrasında 20 ml liç örneği otomatik pipet yardımı ile çekilmiş ve erlene 20 ml ultra saf su ilave edilerek deneye devam edilmiştir. Örnekler 0,45 µm membran filtre ile filtrelenmiş ve liçin metal ve SO_4^{2-} konsantrasyonu ICP-OES ve IC analizleri ile tespit edilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş, her numune için üç paralel deney yapılmıştır.

BULGULAR

Pasanın ve Uçucu Külün Karakterizasyonu

Jeokimyasal analiz sonuçlarına göre pasa %48,37 SiO_2 , %17,03 Al_2O_3 , %7,68 Fe_2O_3 ve %0,79 CaO'ten oluşmaktadır (Çizelge 2). Ayrıca kükürt ve karbon oranı sırasıyla %1,24 ve %0,95'tir. Pasanın mineralojik bileşimi kuvars, kristobalit, jarosit, jips, feldspat, alunit, kaolinit, natrojarosit, pirit ve illit/mika minerallerinden oluşmaktadır. XRD analiz sonuçlarında asit üretimini sağlayan pirit minerali saptanmış olmasına rağmen asit nötralizasyonunu sağlayan kalsit ve dolomit gibi karbonat grubu mineraller saptanmamıştır. Pasa örneklerinde belirlenen jips, alunit, jarosit ve natrojarosit mineralleri ikincil olarak oluşmaktadır. Pasadaki metal konsantrasyonu dizilimi sırasıyla $Al > Fe > Mn > Pb > Cu > Zn > Cr > Co > Ni > Cd$ olarak saptanmıştır. Pasanın içerdiği Al, Fe ve Pb konsantrasyonunun Krauskopf ve Bird (1995) tarafından belirlenen kıtasal kabuk ortalamasının üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Pasanın SEM görüntülerinde boyutları 1 µm'dan küçük, pseudo-kübik jarosit ve natrojarosit mineralleri gözlenmiştir (Şekil 1a). EDX analiz sonuçlarına göre pasa O, Si, Fe, S, Al, Na ve K'dan oluşmaktadır.

Uçucu külün karakterizasyonu santral tipi, işletim biçimi, yakılan kömürün kimyasal bileşimi, yanma biçimi, kömür kompozisyonu ve yakma sistemine göre değişir (Görhan vd., 2009; Şanhyüksel Yücel, 2017). Koyu gri renkteki uçucu külün partikül boyutu 1,28 ile 163 µm arasında olup, ortalama değeri 42,1 µm'dur. Külün spesifik yüzey alanı genellikle içerdiği karbon oranı ile ilişkilidir (Wang vd., 2004). Uçucu külün spesifik yüzey alanı ve karbon içeriği sırasıyla 4,05 m²/g ve %8,3 olarak belirlenmiştir. Külün mineralojik bileşimi kuvars, anhidrit, kalsit, kireç, hematit, plajyoklas ve aragonit minerallerinden oluşmaktadır. Uçucu külün başlıca bileşenleri SiO_2 (%49,11), Al_2O_3 (%15,12), CaO (%13,75) ve Fe_2O_3 (%5,49)'tir. Ateşte zayıf değeri %11,5'tir. Külün içerdiği metal konsantrasyonu sırasıyla $Cr > Zn > Ni > Cu > Co > Pb > Cd$ olarak saptanmıştır. Külün Cd ve Cr konsantrasyonlarının kıtasal kabuk ortalamasının üzerinde olduğu tespit edilmiştir. SEM görüntülerinde taneler genellikle düzensiz şekilli ve köşelidir (Şekil 1b). Yanmamış karbon mikro gözenekli yapıda olup, mikro gözenek çapının genellikle 1 ile 8 µm arasında değiştiği saptanmıştır. Uçucu külün EDX sonuçlarında C, O, Si, Al, Ca, Fe, K ve Mg tespit edilmiştir.

Jeokimyasal Statik Testler

Çamur pH'ı testi

Pasanın pH değeri oldukça asidik (3,26) olup, EC değeri 1,41 mS/cm olarak belirlenmiştir. Alkali karakterdeki uçucu külün pH ve EC değerleri sırasıyla 12,22 ve 4,85 mS/cm olarak saptanmıştır. Artan uçucu kül ilavesine bağlı olarak pasa ve uçucu kül karışımının pH değeri artmaktadır (Şekil 2). Karışımın bazik pH değeri (7,58) %12 uçucu kül ve %88 pasa karışımı ile elde edilmiştir. %20 uçucu kül ilavesine kadar pH değerinde (8,95) hızlı bir artış, sonrasında daha yavaş bir artış gözlenmiş, %50 uçucu kül ilavesi ile karışımın pH değeri 10,88 olarak ölçülmüştür. EC değeri %30 uçucu kül ilavesine kadar 1,41 mS/cm değerinden

1,05 mS/cm değerine azalmıştır. Daha sonra uçucu kül ilavesi ile EC değerinde az miktarda artış gözlenmiş ve %50 uçucu kül ilavesiyle bu değer 1,18 mS/cm olarak ölçülmüştür.

Çizelge 2. Pasa ve uçucu külün majör ve iz element içeriği.

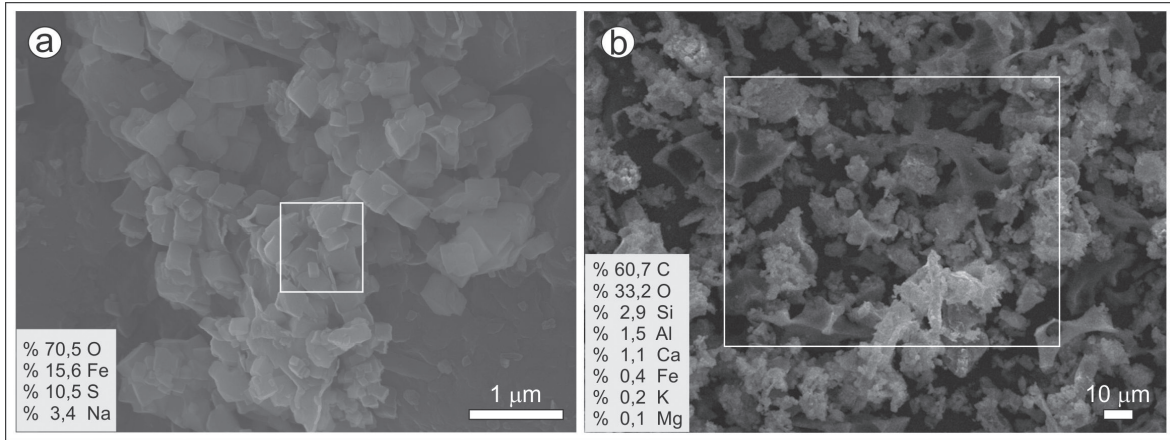
Table 2. Major and trace element composition of mine waste and fly ash.

Bileşen	Birim	Pasa	Uçucu kül	Kıtasal kabuk*
SiO ₂		48,37	49,11	59,3
Al ₂ O ₃		17,03	15,12	15,36
CaO		0,79	13,75	5,08
Fe ₂ O ₃		7,68	5,49	7,15
K ₂ O		1,22	1,64	3,12
MgO	%	1,64	1,31	3,47
MnO		0,02	0,06	0,1
Na ₂ O		0,98	0,78	3,81
P ₂ O ₅		0,17	0,15	0,25
TiO ₂		0,55	0,64	0,73
A.Z.		21,34	11,5	-
Toplam	%	99,79	99,55	98,28
S	%	1,24	1,03	0,026
C		0,95	8,3	0,02
Cd		0,1	0,4	0,2
Co		6,1	18	25
Cr		20	140	100
Cu	mg/kg	33,9	18,4	55
Ni		3,51	23,6	75
Pb		50,75	8,3	12,5
Zn		32	35	70

A.Z. = Ateşte zayıyat, *Krauskopf ve Bird (1995)

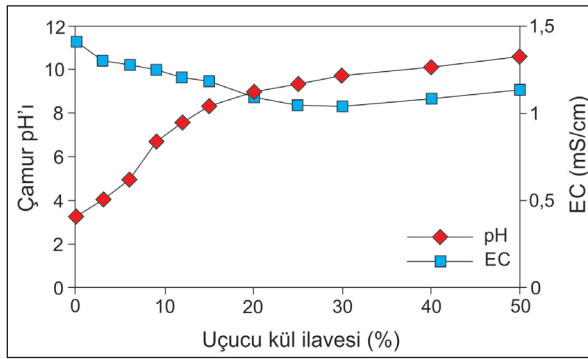
Standart asit-baz hesaplama testi

Pasayı nötralize etmek için gerekli olan uçucu kül miktarı ABH testi ile tespit edilmiştir. Net nötralizasyon potansiyeli (NNP), jeolojik bir birimin asit üretip üretmediğini belirlemek için kullanılır (Lapakko, 1992; Villeneuve vd., 2003). Bu değer NP değerinden MAÜP değeri çıkartılarak hesaplanır. NNP değeri eğer -20 kgCaCO₃/t'dan küçük ise "asit üretir", eğer -20 ile +20 kgCaCO₃/t aralığında ise "belirsiz" ve eğer +20 kgCaCO₃/t'dan büyük ise "asit üretmez" sınıfında yer alır (Lottermoser 2010; Şanlıyüksel Yücel ve Baba, 2016). Pasanın NP ve MAÜP değeri sırasıyla -4,65 ve 38,75 kgCaCO₃/t'dur. Pasanın NNP değeri -43,4 kgCaCO₃/t olarak hesaplanmış olup, bu değer asit üretir sınıfında yer almaktadır. Uçucu külün NP değeri 144,45 kgCaCO₃/t olarak saptanmıştır. Yüksek NP değeri uçucu külün mineralojik bileşiminde bulunan ve hızlı reaksiyona giren CaO'ten kaynaklanmaktadır. Uçucu külün MAÜP değeri 32,18 kgCaCO₃/t olup, bu değer sebebi uçucu külün mineralojik bileşiminde bulunan ve asit üretmeyen bir mineral olan anhidrittir. NNP değerine (112,27 kgCaCO₃/t) göre uçucu kül asit üretmez sınıfında yer almaktadır. Şekil 3'te artan uçucu kül ilavesinin NNP değeri üzerindeki etkisi sunulmuştur. Karışımın NNP değeri %30 uçucu kül ilavesi ile -43,4 kgCaCO₃/t'dan 20,23 kgCaCO₃/t'a çıkmıştır. ABH testi sonuçlarına göre Etili maden sahasındaki pasaların asit üretmez sınıfında (NNP > 20 kgCaCO₃/t) olması için ağırlıkça en az %30 uçucu kül ilavesi gereklidir.



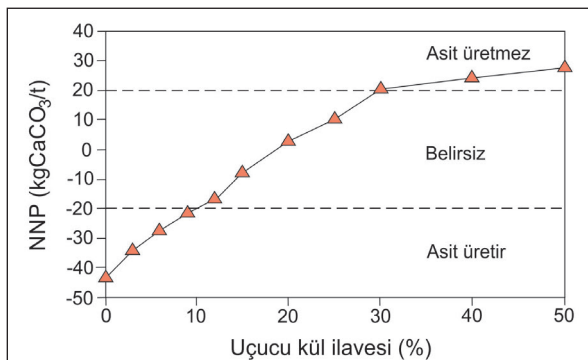
Şekil 1. a) Pasada saptanan natrojarosit mineralinin SEM görüntüsü ve EDX analiz sonucu. b) Uçucu külün SEM görüntüsü ve EDX analiz sonucu.

Figure 1. a) SEM image and EDX analysis of natrojarosite in mine waste. b) SEM image and EDX analysis of fly ash.



Şekil 2. Artan uçucu kül ilavesine bağlı olarak karışımın pH ve EC değişimi.

Figure 2. pH and EC variation of mixture due to increased fly ash addition.



Şekil 3. Pasa ve uçucu kül karışımının NNP değerinin değişimi.

Figure 3. NNP of mine waste-fly ash mixture.

Liç Testler

Modifiye sentetik yağış liç testi

Modifiye sentetik yağış liç testi ile optimum koşullarda karışan uçucu kül (%30) ve pasa (%70) metal liçinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Pasa liçinin pH ve EC değerleri sırası ile 3,58 ve 1,27 mS/cm olarak ölçülmüştür (Çizelge 3). Pasa liçinin Al, Fe, Mn ve Pb konsantrasyonu Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (2015) limit değerlerinin üzerindedir. Uçucu kül liçinin pH ve EC değerleri sırasıyla 12,09 ve 4,96 mS/cm olarak saptanmıştır. Uçucu kül liçinin metal konsantrasyonu limit değerlerini sağlamaktadır. Ancak uçucu kül liçinin yüksek pH ve EC değerleri ve SO_4^{-2} konsantrasyonu nedeni ile su kaynakları üzerinde olumsuz etkisi olabilir. Optimum uçucu kül ve pasa karışım liçinin pH ve EC değerleri sırası ile 8,37 ve 1,25 mS/cm olarak ölçülmüştür. Optimum oranda pasa ve uçucu kül karışım liçinin pH değeri artmış ve limit değer sağlanmıştır. Karışım liçinin metal konsantrasyonu da limit değerler içerisinde olup, metal konsantrasyonunda %47-94 arasında azalma tespit edilmiştir. Uçucu külün içeriğindeki yüksek SO_4^{-2} konsantrasyonu, karışım liçinin SO_4^{-2} konsantrasyonunun yüksek olmasının sebebidir. 18 saatin sonunda liçin SO_4^{-2} konsantrasyonunun %6 oranında azaldığı fakat limit değerleri sağlamadığı tespit edilmiştir.

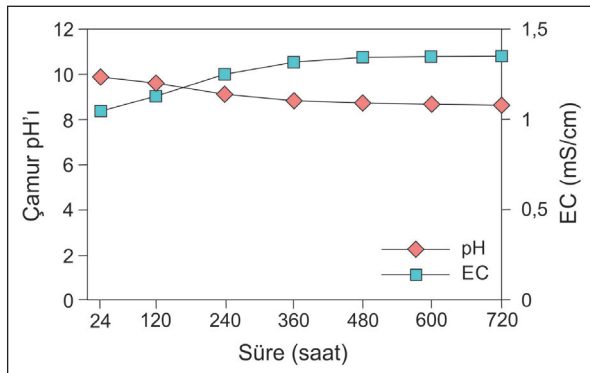
Çizelge 3. Liçin fizikokimyasal karakterizasyonu ve kimyasal bileşimi.

Table 3. Physicochemical characterization and chemical composition of leachates.

Liç testi	Örnek adı	Deney süresi	pH	EC	Al	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	SO ₄ ⁻²
		saat	-	mS/cm	µg/l						mg/l
Modifiye sentetik yağış liç testi	Pasa		3,58	1,27	2515	1650	152	14,2	17,6	93,47	330
	Uçucu kül	18	12,09	4,96	178,5	67,7	39,3	0,7	1,53	1,74	680
	Uçucu kül (%30)-pasa (%70)		8,37	1,25	277,2	95,05	80,1	6,28	7,95	28,39	310
Uzun süreli çamur pH'ı testi	Uçucu kül (%30)-pasa (%70)	720	8,45	1,38	292	108,63	94,74	7,17	8,44	47,41	290
	Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (2015)		6,5-8,5	0,4	300	300	100	20	10	200	200

Uzun süreli çamur pH'ı testi

Optimum karışım oranına göre hazırlanan pasa ve uçucu kül liçinin zamana bağlı olarak pH değeri azalan ve EC değeri artan bir eğilim göstermiştir (Şekil 4). Karışımın pH ve EC değerleri 480 saat sonrasında sabit kalmıştır. 720 saat sonunda karışım liçinin pH ve EC değerleri sırası ile 8,45 ve 1,38 mS/cm olarak ölçülmüştür. 720 saat sonunda metal konsantrasyonunun Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'ne (2015) göre belirlenen limit değerleri sağladığı fakat liçin SO₄⁻² konsantrasyonunun ise limit değeri sağlamadığı tespit edilmiştir (Çizelge 3).



Şekil 4. Zamana bağlı olarak uçucu kül ve pasa liçinin pH ve EC değişimi.

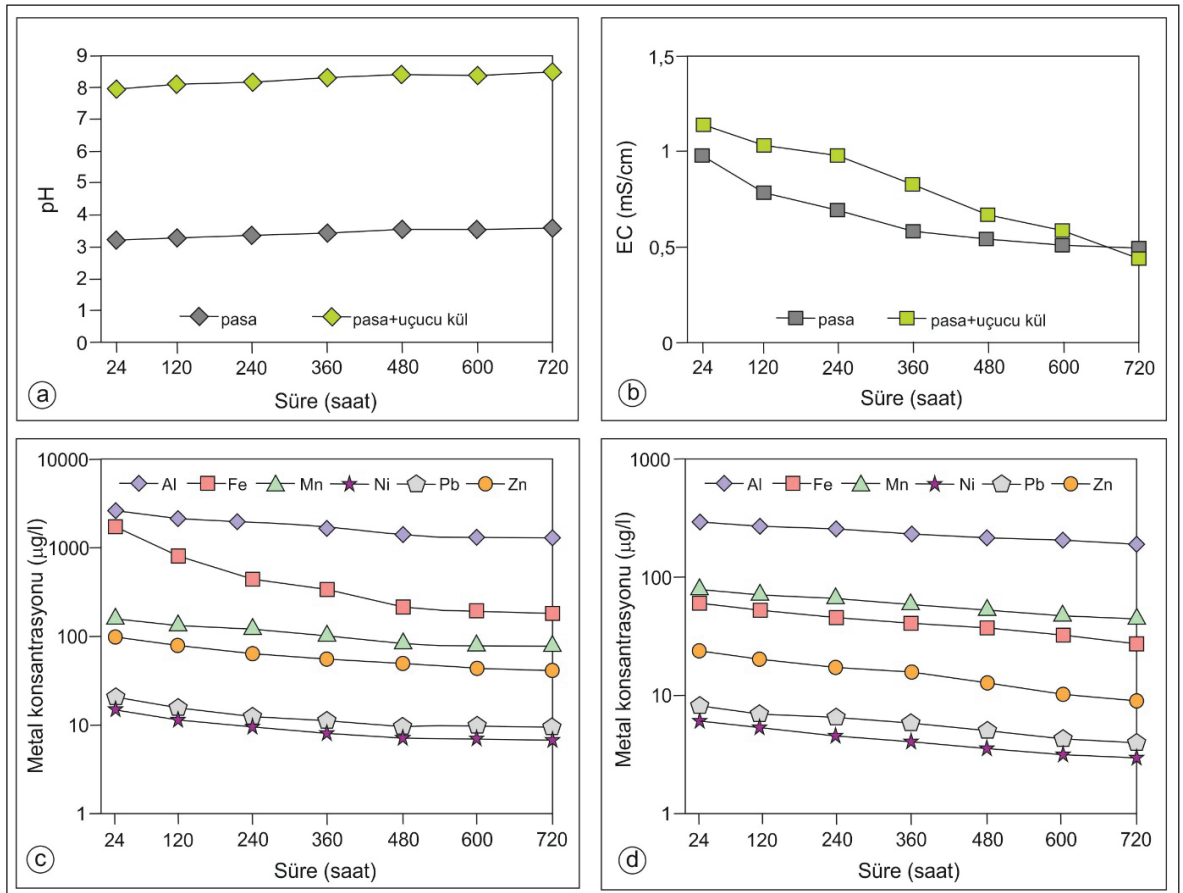
Figure 4. Changes in pH and EC of leachate of mine waste-fly ash mixture over time.

Seri liç testi

Seri liç testinde, uzun süreli çamur pH'ı ve modifiye sentetik yağış liç testlerinden farklı olarak pasa ve uçucu külün tane boyutuna müdahale edilmemiş, her seride 20 ml ultra saf su eklemesi yapılmış ve örnekler 720 saat boyunca aralıksız olarak karıştırılmıştır. Qureshi vd. (2019) pasaların tane boyutunun sülfür minerallerinin reaktivitesinde kritik bir rol oynaması nedeni ile liç testlerinde pasaların tane boyutuna müdahale edilmemesi gerektiğini vurgulamıştır. 720 saatin sonunda, kontrol deneyi olan pasa liçinin seyrelmenin etkisi ile pH değeri 3,2'den 3,53'e artmış, EC değeri ise 0,98'den 0,55 mS/cm'e azalmıştır (Şekil 5a ve b). 720 saatin sonunda karışım liçinin pH değeri 7,97'den 8,34'e artmış ve EC değeri 1,14'den 0,46 mS/cm'e azalmıştır. Pasa liçinin metal konsantrasyonu 480 saat boyunca azalmış ve bu sürenin sonunda analiz sonuçlarında metallerin yaklaşık olarak stabil değerler gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 5c). Benzer stabil sonuçlar pasa liçinin pH ve EC değerlerinde de tespit edilmiştir. 720 saat boyunca pasa ve uçucu kül karışım liçinin metal konsantrasyonu zamana bağlı olarak azalmış ve bu sürede karışımdan metal liçinin olmadığı saptanmıştır (Şekil 5d). 24 saatin sonunda karışım liçinin metal konsantrasyonu limit değerleri sağlamış ve liçin metal konsantrasyonunun %50-95 arasında azaldığı belirlenmiştir. 720 saatin sonunda ise liçteki metal konsantrasyonu %72-97 arasında azalmıştır. Pasa ile karıştırılan ince taneli uçucu

kül pasanın doku ve gözenek yapısını değiştirmiş ve mikron boyutundaki CaO tanecikleri pasanın pH'nın artmasına neden olarak nötralizasyonu ve metal konsantrasyonunun azalmasını sağlamıştır. Pasa içinin SO_4^{-2} konsantrasyonu saf su ilavesine bağlı olarak azalmış ve 315 mg/l'den 40 mg/l'ye düşmüştür. Karışım içinin SO_4^{-2} konsantrasyonu 360 mg/l'den 70 mg/l'ye azalmıştır. Karışım sonucunda yeni mineral formları oluşabilmektedir, örneğin metaller metal hidroksit, sülfatlar ise jips

oluşturarak çökebilir. Şanlıyüksel Yücel ve İleri (2018) modifiye ettikleri uçucu külü adsorban olarak kullanarak asidik drenajın nötralizasyonunu ve Al, Fe gibi metallerin giderimini 2 saat gibi kısa bir sürede sağlayarak XRD ve SEM-EDX analizleri ile yeni bir mineral formu olan jips oluşumunu saptamıştır. Jips oluşumu asidik drenajın SO_4^{-2} konsantrasyonunun azalmasına neden olmaktadır.



Şekil 5. a) Pasanın ve karışım içinin zamana bağlı olarak pH değişimi. b) Pasanın ve karışım içinin zamana bağlı olarak EC değişimi. c) Pasa içinin zamana bağlı olarak metal konsantrasyonu değişimi. d) Karışım içinin zamana bağlı olarak metal konsantrasyonu değişimi.

Figure 5. a) pH changes of leachate. b) EC changes of leachate. c) Metal concentration of mine waste leachate. d) Metal concentration of mixture leachate.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sürdürülebilir kalkınma için en önemli şartlardan biri madencilik faaliyetlerinin sona ermesinden sonra yapılan maliyetli rehabilitasyon çalışmalarıdır. Bu çalışmalardaki en önemli amaç açık ocak madenciliği sonucu ortaya çıkan büyük hacimli pasaların su ve hava ile temaslarının kesilerek sahada oluşan ya da oluşabilecek olan AMD gelişimini engellemektir. Jones ve Çetin (2017) pasaların sebep olduğu AMD'ni nötralize etmek için pasa ve uçucu külü karıştırarak hazırladığı kolon liç testlerinde, uçucu kül ilavesinin karışımının pH değerini arttırarak, AMD'nin Cr, Cu, Fe, Mn ve Zn konsantrasyonunu azalttığını ifade etmiştir. Bu çalışmada, Etili kömür madeninde antropojenik etki ile oluşan AMD'nin çevresel etkilerinin minimize edilmesi için akışkan yataklı termik santral atığı uçucu küllerin etkinliği belirlenmiştir. Uçucu kül yüksek pH ve CaO içeriğinin yanı sıra yüksek NP değerine sahiptir. Optimum karışım oranına göre hazırlanan seri liç testi sonucunda uçucu külün AMD'ni nötralize ederek, metal ve sülfat konsantrasyonunu azalttığı saptanmıştır. Alkali pH'daki ince tane boyutlu uçucu kül, pasadaki oksijenin taşınmasını önleyerek, sülfür tanelerinin yüzeyini kaplamış, sülfür oksidasyonunu engellemiştir. Pasa ve uçucu külün tane boyutu değişimi, pasa ve uçucu kül karışım oranı, pH ve deney süresi gibi faktörlerin karışımın nötralizasyonunu ve metal liçini etkilediği saptanmıştır. Seri liç testinde 24 saatin sonunda karışım liçinin metal konsantrasyonu limit değerleri sağlamış ve 720 saat boyunca liçin metal konsantrasyonunda artış olmaması, uçucu kül ve pasa karışımının saha uygulamalarında kullanılabilirliğini vurgulamıştır. Uçucu kül ayrıca pasanın boşluklarındaki su akışını engelleyerek AMD üretiminde azalmaya neden olur, metaller yavaş olarak zamanla seyrelir. Benzer sonuçlar literatürde Perez-Lopez vd. (2007), Yehesis vd. (2009), Qureshi vd. (2016) tarafından da tespit edilmiştir. Uçucu kül su ile temas ettiğinde çimentolanarak sertleşir, bu nedenle geçirgenliği

de azaltacağından saha uygulamalarında örtü ya da geçirimsiz malzeme olarak da kullanılması mümkündür. Ayrıca uçucu külün pasalar ile karışımı stabilizasyonu sağlayacağı için su ve rüzgarın sebep olduğu erozyonu da önleyebilir. Depolanması ve bertaraf edilmesi çevresel sorun teşkil eden uçucu külün maden sahalarının rehabilitasyonunda değerlendirilmesi sonucunda atık hacmi minimize edilebilir. Akışkan yataklı termik santralin konumunun Etili kömür madenine yakın olması da önemli bir avantajdır. Laboratuvar ölçeğindeki uygulamaların gelecek çalışmalarda saha uygulamalarına dönüştürülmesi hedeflenmektedir.

EXTENDED SUMMARY

Acid mine drainage (AMD) is the principal mining-associated environmental contamination problem, which is mainly caused by the exposure of pyrite and other sulfides to oxygen and water. AMD is typically characterized by low pH, high concentration of metals, sulfate, dissolved and suspended solids (Şanlıyüksel and Baba, 2013; Yolcubal et al., 2016). Mining activities can lead to the generation of large quantities of mine waste, increase the specific surface area of sulfide minerals in mine waste and accelerate AMD generation processes (Şanlıyüksel Yücel et al., 2014). AMD is an increasing concern because it not only negatively affects surface and groundwater pollution but is also responsible for the degradation of soil quality, for harming aquatic sediment and for allowing metals to leach into the environment. Environmental pollution with AMD requires the application of long-term and high-cost mitigation techniques. Every mine is unique in terms of its AMD potential; thus, the nature and size of the associated risk and feasibility of mitigation vary from site-to-site (Akçil and Koldaş, 2006; Karadeniz, 2008).

Nowadays, one of the most widely used methods to neutralize AMD is by mixing alkaline

materials (e.g. limestone, clinoptilolite, fly ash) with mine waste. In an effort to reduce the toxic effects of AMD, interest has grown in various environmental applications of low-cost waste products such as fly ash (Jones and Çetin, 2017). Previous studies have clearly shown that mixing fly ash with mine waste can effectively increase pH and decrease metal concentrations in AMD (e.g. Stouraiti et al., 2002; Perez-Lopez et al., 2007; Yehesis et al., 2009; Qureshi et al., 2016; 2019). Etili open-pit coal mine is located in Çan Coal Basin (NW Turkey) and has faced an AMD problem since the 1980s. The aim of this study was to minimize environmental effects of AMD generated by Etili mine waste using fly ash at the laboratory scale.

Mine waste covers large land areas and, according to a Pleiades satellite image (50 cm spatial resolution) from July 2016, the Etili mine waste area was calculated as 102.33 ha (Şanlıyüksel Yücel, 2019). The Al, Fe, Mn and Pb concentrations of the mine waste were higher than the continental crust average determined by Krauskopf and Bird (1995). At low pH, metals in mine waste mix with surface and groundwater when exposed to atmospheric conditions. AMD causes damage to physical, chemical, biological and ecological features in the Etili mine site and surroundings. The sulfur content of mine waste was 1.24 wt%. The paste pH and EC of the mine waste was measured as 3.26 and 1.41 mS/cm, respectively. The mine waste was classified as acid-generating using the paste pH and standard acid-base accounting (ABA) tests. The fly ash was highly alkaline and the pH and EC of the fly ash were 12.22 and 4.85 mS/cm, respectively. The NP of the fly ash was identified as 144.45 kgCaCO₃/t. Based on the results of chemical analysis, paste pH and ABA tests, mass ratio equal to or greater than 30% of fly ash needs to be added to Etili mine wastes to prevent AMD formation.

The pH of the mine waste was 3.26 prior to the experiments, after 720 h, the pH of the optimum

mine waste and fly ash mixture was 8.34. Fly ash proved to be effective in neutralizing the acidity of AMD by raising the pH because of the high CaO content. Regarding the 30:70 fly ash:mine waste ratio, reductions of 88, 95, 50, 65, 63, and 76% were observed in the Al, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn contents, respectively, after 24 h of leaching. Fly ash showed the highest removal capacity for the selected metals and permissible limits determined by Turkish Water Pollution Control Regulation (2015) were obtained within 24 h. In addition, there was no metal transition into leachate for 720 h. Fly ash prevented the transport of oxygen and water in the mine waste, thus reduced the sulfur oxidation and metal leaching by covering the surface of the sulfur grains. The pH, reaction time, grain size and mixing ratio of fly ash and mine waste are factors that play a crucial role in affecting metal leaching of the mixture. The AMD treatment process using fly ash would be an advantage for thermal power plants as it constructively uses the large volumes of waste that they generate. Fly ash is economically promising solutions for coal mining companies facing AMD because a fluidized bed thermal power plant is situated close the coal mines. The long-term effectiveness and feasibility of using fly ash in remediating AMD in in-situ conditions should be assessed by conducting field scale applications.

KATKI BELİRTME

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FBA-2018-2649 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir. Yazarlar görüş ve önerilerinden dolayı hakemlere teşekkürlerini sunar.

ORCID

Deniz ŞANLIYÜKSEL YÜCEL  <https://orcid.org/0000-0001-6546-5624>
Burcu İLERİ  <https://orcid.org/0000-0001-6609-9048>

DEĞİNİLEN KAYNAKLAR / REFERENCES

- Akçil, A., Koldaş, S., 2006. Acid mine drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139–1145.
- Balcı, N., Gül, S., Kılıç, M.M., Karagüler, N.G., Sarı, E., Sönmez, M.Ş., 2014. Balya (Balıkesir) Pb-Zn madeni atık sahasının biyojeokimyası ve asidik maden drenajı oluşumuna etkileri. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 57(3), 1–24.
- Görhan, G., Kahraman, E., Başpınar, M.S., Demir, İ., 2009. Uçucu Kül bölüm II: Kimyasal, mineralojik ve morfolojik özellikler. *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5(2), 33–42.
- Hageman, P.L., Seal, R.R., Diehl, S.F., Piatak, N.M., Lowers, H.A., 2015. Evaluation of selected static methods used to estimate element mobility, acid-generating and acid-neutralizing potentials associated with geologically diverse mining wastes. *Applied Geochemistry*, 57, 125–139.
- Jones, S.E., Çetin, B., 2017. Evaluation of waste materials for acid mine drainage remediation. *Fuel*, 188, 294–309.
- Karadeniz, M., 2008. Sülfürlü Madenlerin Sorunu Asit Maden Drenajı ve Çözümü. TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, Oda Yayın No: 146, Ankara, 231 s.
- Karadeniz, M., 2011. Balıkesir Balya kurşun-çinko madeni flotasyon artıklarının asit maden drenajı oluşum potansiyelinin derinlikle değişiminin araştırılması. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Doktora Tezi, 228 s.
- Krauskopf, K.B., Bird, D.K., 1995. *Introduction to Geochemistry*, Third Edition. McGraw-Hill, New York, 647 s.
- Lapakko, K., 1992. Recent literature on static predictive test. *Proceedings of the Symposium on Emerging Process Technologies for a Cleaner Environment*, Phoenix, AZ., 24-27 February 1992, S. Chander (ed.), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton, 109–119.
- Lottermoser, B.G., 2010. *Mine wastes: Characterization, Treatment, and Environmental Impacts*, Third Edition. Springer Heidelberg, Berlin, 410 s.
- Okumuşoğlu, D., Gündüz, O., 2013. Hydrochemical status of an acidic mining lake in Can-Canakkale, Turkey. *Water Environment Research*, 85(7), 604–620.
- Perez-Lopez, R., Nieto, J.M., Almodovar, G.R., 2007. Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulphide-rich mining waste: Column experiments. *Chemosphere*, 67(8), 1637–1646.
- Qureshi, A., Jia, Y., Maurice, C., Öhlander, B., 2016. Potential of fly ash for neutralisation of acid mine drainage. *Environmental Science Pollution Research*, 23(17), 17083–17094.
- Qureshi, A., Maurice, C., Öhlander, B., 2019. Effects of the co-disposal of lignite fly ash and coal mine waste rocks on AMD and leachate quality. *Environmental Science Pollution Research*, 26(4), 4104–4115.
- Sayılgan, E., Kürklü, K., 2018. Uçucu kül örneğinden demir ve alüminyum gideriminde Taguchi yaklaşımı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 23(3), 133–142.
- Smart, R., Skinner, W.M., Levay, G., Gerson, A.R., Thomas, J.E., Sobieraj, H., Schumann, R., Weisener, C.G., Weber, P.A., Miller, S.D., Stewart, W.A., 2002. *ARD Test Handbook: Project P387A Prediction and Kinetic Control of Acid Mine Drainage*. AMIRA International Ltd, Ian Wark Research Institute, Melbourne, 43 s.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., 1978. *Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils*. Environmental Protection Technology Series, United States Environmental Protection Agency EPA-600/2-78-054. Washington, 204 s., (yayımlanmış).
- Stouraiti, C., Xenidis, A., Paspaliaris, I., 2002. Reduction of Pb, Zn and Cd availability from tailings and contaminated soils by the application of lignite fly ash. *Water Air and Soil Pollution*, 137, 247–265.
- Şanlıyüksel Yücel, D., Baba, A., 2013. Geochemical characterization of acid mine lakes and their effect on the environment, NW of Turkey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 64(3), 357–376.
- Şanlıyüksel Yücel, D., Yücel, M.A., Baba, A., 2014. Change detection and visualization of acid mine

- lakes using time series satellite image data in geographic information systems (GIS): Can (Canakkale) County, NW Turkey. *Environmental Earth Sciences*, 72(11), 4311–4323.
- Şanlıyüksel Yücel, D., Baba, A., 2016. Prediction of acid mine drainage generation potential of various lithologies using static tests: Etili coal mine (NW Turkey) as a case study. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(473), 1–16.
- Şanlıyüksel Yücel, D., Balcı, N., Baba, A., 2016. Generation of acid mine lakes associated with abandoned coal mines in NW Turkey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 70(4), 757–782.
- Şanlıyüksel Yücel, D. 2017. Removal of heavy metals from aqueous solution using fly ash: Can Thermal Power Plant, NW Turkey as a case study. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 7(1), 291–298.
- Şanlıyüksel Yücel, D., Yücel, M.A., 2017. Determining hydrochemical characteristics of mine lakes from abandoned coal mines and 3D modelling of them using unmanned aerial vehicle. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 23(6), 780–791.
- Şanlıyüksel Yücel, D., İleri, B., 2018. Evaluation of ultrasound-assisted modified fly ash for treatment of acid mine drainage. In: S.A. Akinyemi (ed.), *Coal Fly Ash Beneficiation- Treatment of Acid Mine Drainage with Coal Fly Ash*, InTech: Croatia, 53–77.
- Şanlıyüksel Yücel, D., 2019. Characterization and comparison of mine wastes in Can Coal Basin, northwest Turkey: A case study. *Environmental Earth Sciences*, 78, 154.
- Villeneuve, M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., Monroy, M., 2003. The influence of kinetic test type on geochemical response of low acid generating potential tailings. 10th International Conference on Tailings and Mine Waste: Tailings and Mine Wastes'03, Vail, Colorado, USA, 12-15 October 2003, A.A. Balkema Publishers, Rotterdam, 269–279.
- Wang, J., Teng, X., Wang, H., Ban, H., 2004. Characterizing the metal adsorption capability of a Class F coal fly ash. *Environmental Science & Technology*, 38(24), 6710–6715.
- Yeheşis, M.B., Shang, J.Q., Yanful, E.K., 2009. Long-term evaluation of coal fly ash and mine tailings co-placement: A site-specific study. *Journal of Environmental Management*, 91(1), 237–244.
- Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği, 2015. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/04/20150415-18.htm> 17 Temmuz 2019.
- Yolcubal, İ., Demiray, A.D., Çiftçi, E., Sangu E., 2016. Environmental impact of mining activities on surface water and sediment qualities around Murgul copper mine, Northeastern Turkey. *Environmental Earth Sciences*, 75, 1415.