

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİRLENMİŞ SEDİMENTLERDEN
BİYOHİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE METAL
UZAKLAŞTIRMA**

Sevda ÖZDEMİROĞLU

**Danışman
Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2014**

© 2014 [Sevda ÖZDEMİROĞLU]

TEZ ONAYI

Sevda ÖZDEMİROĞLU tarafından hazırlanan "**Kirlenmiş Sedimentlerden Biyohidrometalurjik Yöntemlerle Metal Uzaklaştırma**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

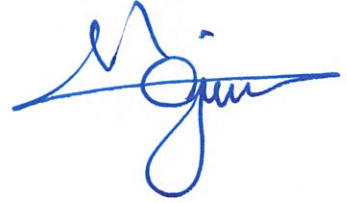
Danışman

Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÖNEN
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Muhammet Yunus PAMUKOĞLU
Süleyman Demirel Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Prof.Dr.Ahmet ŞAHİNER

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Sevda ÖZDEMİROĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ	1
1.1.Motivasyon ve Amaç.....	1
1.2. Hipotez	4
1.3. Kapsam	5
2.KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1.Biyohidrometalurji Yönteminde Karşılaşılan Zorluklar	11
2.1.1. Ticari zorluklar	11
2.1.2. Teknik zorluklar	12
2.2. Sedimentlerden Ağır Metal Uzaklaştırılması için Fiziko-Kimyasal Stratejiler	13
2.2.1.Sediment yıkama	16
2.2.2. Elektro-kimyasal ayrıştırma	18
2.2.3.Termal işlemler	19
2.3. Kirleticilerin Durumu ve Azaltılması için Uygulanan Biyolojik Stratejiler	20
2.4.Teknolojik Uygulama ve Patent Analizi	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1. Materyal ve Karakteristik Özellikleri.....	32
3.2. Yöntemler	33
3.2.1 Biyoliç deneyleri	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
4.1. pH ve ORP Ölçüm Değerleri.....	40
4.2. Biyoliç Deney Sonuçları.....	47
4.2.1. Biyoliç işlemi ile yapılan tam faktöriyel deney sonuçları	47
5. SONUÇLAR.....	61
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	70

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİRLENMİŞ SEDİMENTLERDEN BİYOHİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE METAL UZAKLAŞTIRMA

Sevda ÖZDEMİROĞLU

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL

Bu tez çalışmasında farklı deniz, nehir ve limanlardan toplanan sedimentler üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Yapılan bu araştırmalar sonucu çeşitli ağır metallerin sulara karıştığı ve zamanla toprakta ağır metaller içeren çökeltiler oluşturduğu gözlenmiştir. Bu ağır metallerin biyoliç gibi uygun geri kazanım yöntemleriyle sedimentten ayrılması sağlanmıştır.

Örnek olarak çeşitli limanlardan toplanan sedimentler incelenerek hangi ağır metallerin, hangi miktarlarda ve nerelerde bulunduğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça fazla olan ağır metaller üzerinden yola çıkılarak yapılan çalışmada toprak, su veya atıklardan metallerin geri kazanılma potansiyelleri ortaya konmuştur.

Sedimentlerden ağır metallerin çözeltiye alınması için gerekli olan biyoliç süreci araştırılarak Zn, Cr, As ve Ni kazanımlarına yaptıkları etkilerin karşılaştırılması sonucunda laboratuvar çapta biyohidrometalurjik bir süreç geliştirilmiştir. Sediment tipi (Livorno-Piombino), inokulum hacmi (%10-50) ve biyoliç süresi (7-18 gün) gibi çeşitli faktörlerin, metallerin çözeltiye alınmasındaki etkileri araştırılarak, bu etkilerin belirlenmesi için Yates işaretleme yöntemi ile ANOVA (Analysis of Variance) analitik yöntemi kullanılmıştır.

Analiz sonuçlarına göre, *Acidithiobacillus thiooxidans* ile yapılan deneyler sonucunda sedimentlerden maksimum %19 Zn, %30 As ve %13 Ni metalinin çözeltiye alındığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kirlenmiş sediment, liç, bakteri liçi, metal kazanımı, çevre.

2014, 70 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

METAL REMOVAL FROM CONTAMINATED SEDIMENTS WITH BIOHYDROMETALLURGICAL METHODS

Sevda OZDEMIROGLU

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Mining Engineering Department**

Supervisor: Prof. Dr. Ata Utku AKCIL

This thesis mentions generally about on the samples taken from different seas, rivers and harbours. The results of this research showed that various kind of heavy metals presented in water has been concentrated in the soil sediments in over time. These heavy metals could be separated from the sediment with the appropriate biohydrometallurgical methods, such as bioleaching approaches.

As an example, sediments collected from different parts has been precisely examined and it has been determined that in which part of the soil, and how much amounts of heavy metals occurs. More focuses have been taken on the percent of the heavy metals in the sediments. Therefore, recovery potential of these heavy metals from different kind of environment, such as soil, water or also waste metals was investigated.

In this thesis research for extraction of heavy metals from marine sediments: a hydrometallurgical process is developed as a result bioleaching methods with calculating the effects of these methods on Zn, Cr, As and Ni extraction. The effects of type of sediments (Livorno or Piombino), volume of inoculum and leaching time to the Zn, Cr, As and Ni recovery are studied and to determine the effects of all these factors to the Co and Mo recovery, Yates notation and Analysis of Variance (ANOVA) methods are used.

As a result of leaching with *Acidithiobacillus thioooxidans* max. 19% Zn, 30% As and 13% Ni extraction of yields were achieved.

Key Words: Contaminated sediment, leaching, bacterial leaching, metal recovery, environmental.

2014, 70 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma konusu seçiminde beni yönlendiren ve Erasmus değişim programı sürecinde karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışmanım Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL'e teşekkürlerimi sunarım.

İtalya'da yürütmüş olduğum deneysel çalışmalarım ve araştırmalarım bana yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Francesca BEOLCHİNİ'ye, laboratuvar çalışmalarım da yardımlarını esirgemeyen Viviana FONTİ ve Alessia AMATO'ya teşekkürlerimi sunarım. Manevi olarak büyük desteğini gördüğüm Università Politecnica Delle Marche Yaşam Bilimleri ve Çevre Bölümü; Çevre Teknolojisi Laboratuvarındaki tüm personele, numune karakterizasyonu ve örneklerin analiz sonucunu gerçekleştiren CSA Araştırma Enstitüsü Üretim Ünitesi Laboratuvarı (Rimini/İtalya) ve çalışanlarına teşekkür ederim. Literatür araştırmalarım da ve laboratuvar çalışmalarım da yardımcı olan Okt. Ayşenur TUNCUK ile çalışma arkadaşlarım İbrahim ASLAN ve Ceren ERÜST'e teşekkür ederim.

3711-YL2-13 No'lu proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Bu araştırmayı yürütürken ve İtalya'da bulunduğum süre içerisinde hem maddi hem de manevi olarak büyük desteklerini benden esirgemeyen başta annem ve babam olmak üzere sevgili aileme ve yüksek lisans eğitimimin her aşamasında beni yalnız bırakmayarak manevi yönden bana destek olan değerli arkadaşım Bora KUŞKUCU'ya sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Sevda ÖZDEMİROĞLU
İSPARTA, 2014

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Sülfürlü minerallerin bakteriyel liçinde Tiyosülfat (A) ve polisülfid (B) mekanizmalarının şematik görünümü.....	23
Şekil 3.1.	ISCD BSD/D Dubnoff marka karıştırılmalı su banyosu biyoliç testleri.....	35
Şekil 3.2.	WTW INOLAB MULTI 720 marka pH ve ORP metre.....	36
Şekil 3.3.	EPPENDORF 5810R marka santrifüj cihazı.....	37
Şekil 4.1.	Hazırlanan kültür ortamlarının belirlenen zamana göre pH değerlerindeki değişim.....	41
Şekil 4.2.	Hazırlanan kültür ortamlarının belirlenen zamana göre ORP değerlerindeki değişim.....	42
Şekil 4.3.	Tam faktöriyel biyoliç prosesinde araştırılan faktörlerin pH değerlerine etkileri (A-Sediment örnekleri; B-İnokulum hacmi; C-Süre)	44
Şekil 4.4.	Tam faktöriyel biyoliç prosesinde araştırılan faktörlerin ORP değerlerine etkileri	46
Şekil 4.5.a	Livorno limanından toplanan sedimentler ile yapılan biyoliç prosesi sonucunda Zn elementine ait metal mobilizasyonu.....	52
Şekil 4.5.b	Piombino limanından toplanan sedimentler ile yapılan biyoliç prosesi sonucunda Zn elementine ait metal mobilizasyonu.....	52
Şekil 4.6.a	Livorno limanından toplanan sedimentler ile yapılan biyoliç prosesi sonucunda As elementine ait metal mobilizasyonu.....	53
Şekil 4.6.b	Piombino limanından toplanan sedimentler ile yapılan biyoliç prosesi sonucunda As elementine ait metal mobilizasyonu.....	53
Şekil 4.7.a	Livorno limanından toplanan sedimentler ile yapılan biyoliç prosesi sonucunda Ni elementine ait metal mobilizasyonu	54
Şekil 4.7.b	Piombino limanından toplanan sedimentler ile yapılan biyoliç prosesi sonucunda Ni elementine ait metal mobilizasyonu	54
Şekil 4.8.a	Tam faktöriyel biyoliç prosesinde araştırılan faktörlerin çinko kazanımına etkileri (A-Sediment örnekleri; B-İnokulum hacmi; C-Zaman)	56
Şekil 4.8.b	Tam faktöriyel biyoliç prosesinde araştırılan faktörlerin arsenik kazanımına etkileri (A-Sediment örnekleri; B-İnokulum hacmi; C-Zaman)	58
Şekil 4.8.c	Tam faktöriyel biyoliç prosesinde araştırılan faktörlerin nikel kazanımına etkileri (A-Sediment örnekleri; B-İnokulum hacmi; C-Zaman)	60
Şekil 5.1.	Sedimentlerden metallerin kazanımı için önerilen akım şeması.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Tez çalışması kapsamında başlıca aşamalar	5
Çizelge 2.1. Kirlenmiş sedimentlerin kimyasal tedavileri üzerine Ar-Ge çalışmaları	14
Çizelge 2.2. Kirlenmiş sedimentlerin biyohidrometalurjik tedavileri üzerine AR-GE çalışmaları	25
Çizelge 2.3. Sediment iyileştirme teknolojilerinin tanımlanması (Reis vd., 2007)	27
Çizelge 2.4. In-situ iyileştirme yönteminin başlıca avantajları ve dezavantajları (Renholds, 1998)	28
Çizelge 2.5. Metallerle kirlenmiş sedimentlerin yerinde tedavisine ilişkin başlıca patentler (Avrupa Patent Ofisi, 2014).....	29
Çizelge 2.6. Metallerle kirlenmiş sedimentlerin yerinde tedavisine ilişkin başlıca patentler (Avrupa Patent Ofisi, 2014).....	30
Çizelge 3.1. Besiyeri ortamının kimyasal içeriği	34
Çizelge 3.2. Tam faktöriyel deneylerde araştırılan faktörler	38
Çizelge 3.3. Sediment örneklerinden metal kazanımı için yürütülen biyoliç işleminde araştırılan faktörler.....	39
Çizelge 3.4. Sediment örneklerinden metal kazanımı için yürütülen biyoliç işlemi için hazırlanan tam faktöriyel deney tasarımı	39
Çizelge 4.1. Başlangıç anında ve inkübasyon süresince kalibre edilmiş pH metre ile periyodik olarak ölçümü gerçekleştirilen pH değerleri.....	40
Çizelge 4.2. Başlangıç anında ve inkübasyon süresince kalibre edilmiş ORP (oksidasyon redüksiyon potansiyeli) metre ile periyodik olarak gerçekleştirilmiş olan ölçüm değerleri.....	41
Çizelge 4.3. pH değerlerine göre elde edilen ANOVA sonuçları	43
Çizelge 4.4. ORP değerlerine göre elde edilen ANOVA sonuçları.....	45
Çizelge 4.5. Tam faktöriyel biyoliç prosesi sonrasında sedimentlerin ağır metal miktarları.....	48
Çizelge 4.6. Tam faktöriyel biyoliç prosesi sonrasında sedimentlerin metal mobilizasyonu ve kazanım değerleri	50
Çizelge 4.7. Tam faktöriyel biyoliç prosesi sonrasında sedimentlerin metal.....	51
kazanım değerleri.....	51
Çizelge 4.8.a Zn kazanımı verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları.....	55
Çizelge 4.8.b As kazanımı verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları	57
Çizelge 4.8.c Ni kazanımı verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
Af	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>
ANOVA	(Analysis Of Variance) Varyans Analizleri
At	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>
F-Test	İki farklı dizinin standart sapmasının karşılaştırılması için yapılan F-Deneyi
g/L	Konsantrasyon birimi
Lf	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>
mg/L	Konsantrasyon birimi
MS	Metal sülfid
M ⁺²	Metal katyonlar
ORP	Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli
SE	Spesifik Etki
TK	Toplamların Karesi
°C	Liç sıcaklığı

1. GİRİŞ

1.1.Motivasyon ve Amaç

Bir çok ülkede, farklı deniz, nehir ve limanlardan toplanan numuneler üzerinde yapılan araştırmalar sonucu; bu suların ağır metallerce zengin olduğu belirlenmiştir. Limanlarda yer alan yük gemileri ve tankerlerin nakliye sırasında veya diğer nedenlerle taşıdığı ağır metallerin sulara karışması çevre açısından büyük sorun oluşturmaktadır. Atıklar konusunda Avrupa'nın geleceğe dair temel çabası, tehlikeli atık kullanımında sınırlama ve bu atıkların bertaraf edilmesi ile ilgilidir (Keyvani, 2002). Yakın gelecekte büyük miktarlarda endüstriyel atık; değişik teknolojilerle yok edilip temizlenecek ve bunların toksisite oranı azaltılacaktır (Jantzen vd., 2001). Ucuz ve yeni sistem geri dönüşümler ekonomik ve ekolojik açıdan amaçtır (Palma vd., 2012). Liman havzası ve su yolları, yeterli nakliye kanal derinliğinin sağlanması amacıyla sürekli olarak temizlenmektedir. Toplanan çözeltiler drenajla susuzlandırılmakta ve tortu yeniden kullanılmaktadır. Liman sedimentleri genellikle ağır metallerce zengin olup, bu ağır metaller, sedimentlerde değişik formlarda bulunabilirler (Karbonat, demir ya da mangan hidrosit, organik maddeler veya sülfid gibi). Sedimentlerin fiziksel ve kimyasal karakterleri topraktan tamamen farklıdır. Bozunma olaylarına maruz kalmadıkları sürece kolayca askıya alınıp, yüzey suları tarafından çözünmektedirler. Böylece sediment iyileştirme amaçlı deneysel testler kolayca uygulanabilmektedir (Palma vd., 2007).

Sucul sedimentler içerdikleri metal miktarı nedeniyle yaygın bir çevre problemidir. Bu sebeple düşük hidrodinamikli kıyı su ekosistemlerinde navigasyon derinliğini koruma amaçlı periyodik temizleme şarttır. Geleneksel olarak iyileştirme amaçlı yapılan çalışmaların başında yerinde (in-situ) iyileştirme ve yer değiştirme (relocation) faaliyetleri gelmektedir ve bu çalışmalar toprak

altındaki çöpler ve denizlerdeki çöp yığınlarının ortadan kaldırılmasında hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu iki yönteminde, kirletici ulaşım yolları miktarının belirlenmesinde karşılaşılan zorluklarından dolayı sürdürülebilirliği yoktur. Çeşitli çevre koşulları altında uzun vadeli istikrar konusundaki belirsizlikler (sınırlı alan kapasitesi, maliyet ve çevresel uyumluluk) alternatif yaklaşımlara olan ilgi ve özenin artmasına sebep olmaktadır. Ağır metallerin sedimentlerden uzaklaştırılmasıyla yeniden kullanımı, çıkarlar doğrultusunda desteklenmiş olsa da uygulamaları hala çok sınırlıdır. Toprakten veya diğere çevresel matrislerden kazanım için geliştirilen deneysel stratejilere dayalı çevre dostu teknikler sedimentlere uygulanabilirliğı açısından incelenmektedir. Biyoteknolojik yaklaşımlar; bu alanda giderek artan bir önem kazanmakta ve kirlenmiş sedimentlerin nihai iyileştirme süreci için umut verici bir strateji olarak kabul edilmektedir.

Sucul sedimentlerin kirlenmesi; ulusal ve uluslararası otorite ve düzenleyicilerinin son iki yıldan bu yana karşı karşıya kaldığı küresel çapta bir çevre problemidir (Förstner ve Apitz, 2007; Apitz, 2008). İnsan kaynaklı aktiviteler ve hidrografiksel özellikler; nehir ağızları, liman, kıyı ve geçiş suyu bölgelerindeki kirletici maddelerin yüksek konsantrasyonda birikmesinin başlıca nedenleridir. Tüm su sistemlerinde, su kolonu içinde bulunan çözünmüş maddeler ile parçalanmanın olduğu sediment kompartmanlarındaki çöpler ve emici bileşenler birikme eğilimindedir (Pellegrini vd., 1999; Tanner vd., 2000; Mulligan vd., 2001; Tabak vd., 2005; Peng vd., 2009).

Kirlenmiş sedimentlerin yönetimi; su yolları ve limanlardaki derinliğin kontrol ve bakımı nedeniyle periyodik temizleme ihtiyacı doğurmaktadır. Ayrıca iyileştirme ve sel yönetimiyle ilgili konuları da kapsayan bu durum kirlenmiş sedimentlerin geniş hacimlerinin uygun olarak yönetilmesi anlamına gelmektedir (Rulkens, 2005; Förstner ve Apitz, 2007; Agius ve Porebski, 2008). Örneğin SedNet (European Sediment Network) verilerine göre Avrupa’da yaklaşık olarak 100-200 milyon m³/yıl civarındadır (Bortone vd., 2004). Toprak veya denizlerdeki çöp yığınlarının bertarafı bir çok dezavantajına rağmen (sınırlı alan kapasitesi,

maliyetler, sürdürülebilirliğin düşüklüğü ve çevresel uyumluluk) hala tüm dünyada en çok uygulanan yönetim stratejileridir (Bortone vd., 2004; Adriaens vd., 2006; Agius ve Porebski, 2008). Diğer yönetim stratejilerinden biri olan ‘doğal zayıflama’ hem siyasi ve sosyal nedenler hem de kirletici taşıma miktarının ayarlanmasında yaşanan zorluklarından dolayı sürdürülemez haldedir. Yerinde iyileştirme ve yerinde sınırlı su bertarafı uygulamalarının çeşitli çevre koşulları ve uzun vadeli istikrar konusunda yaşanan belirsizlikleri nedeniyle kullanım alanı sınırlıdır (Liu vd., 2001; Apitz, 2008; Juwarker vd., 2010). Temizletilmiş malzemenin faydalı olarak kullanımı, kirletici konsantrasyonunu azaltmak için yapılan iyileştirme işlemleri, sediment yönetimi sürecinin bir parçası haline gelmektedir (Bartone vd., 2004).

Kirlenmiş sedimentlerden metal uzaklaştırma için önerilen iyileştirme stratejileri; topraklar, diğer çevresel matrisler, evsel ve endüstriyel atıklar için uygun teknikler sunmaktadır. Sediment özelliklerindeki farklılıklar; toprak ve katı atıklara kıyasla daha sınırlı, yüksek maliyetli ve düşük fizibiliteye sahiptir. Bu sebeple, biyoteknolojik yaklaşımlar, günümüzde giderek artan bir ilgi görmektedir. Fakat yine de kirlenmiş sedimentlerden metal uzaklaştırma/kazanımı konusuna hala laboratuvar veya pilot çapta değinilmektedir. Sedimentten daha fazla yararlanmak için büyük ölçekli, çevre dostu ve ekonomik olarak kullanımı daha yaygın tekniklere acilen ihtiyaç vardır. Yakın zamanda tatlı su, nehir ağzı ve kirlenmiş deniz sedimentlerinden metal uzaklaştırılması için geliştirilen ve uygulanan teknikler sadece çevre sorunu yönetimi için bir araç olarak değil, aynı zamanda diğer endüstri ve metalurji alanları için hammadde ve değerli bazda metallere ikincil kaynak oluşturması sebebiyle giderek artan bir öneme sahiptir. Bu tez çalışmasında; kirlenmiş sedimentler için mevcut potansiyaldeki rehabilitasyon stratejilerinden genel olarak bahsedilmiş ve metal uzaklaştırılması/kazanımı için kimyasal ve biyolojik teknolojiler hakkında ortaya konulan yeni bulgular özetlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda, örnek olarak çeşitli limanlardan alınan kirlenmiş sedimentler incelenerek hangi ağır metallerin, hangi miktarlarda ve nerelerde

bulunduğu tespit edilip, bu ağır metallerin biyoliç gibi uygun geri kazanım yöntemleriyle sedimentlerden uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. Ağırlıkça fazla olan metaller (Fe, Cr, Cu, As, Ni, Pb, Zn) üzerinden yola çıkılarak yapılacak olan çalışmalarda toprak, su veya atıklardan metallerin uzaklaştırılma potansiyelleri ortaya konmaktadır. Kirlenmiş sedimentlerden metallerin uzaklaştırılması, hem çevresel zararların azaltılması hem de ülkemizin doğal kaynaklarının korunması açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmanın genel amacı ise; sedimentlerden uzaklaştırılan metallerin yeniden kullanımında etkin ve sürdürülebilir yeni yöntem ve süreçlerin geliştirilmesi konusunda devam etmekte olan bilimsel araştırmalara katkı sağlamak ve günümüzde hızla artan ve büyük bir çevresel sorun olan atıklar içerisindeki değerli metallerin geri kazanılabilmesi için yeni seçenekler sunmaktır.

1.2. Hipotez

Tüm bu faktörler göz önüne alındığında kirlenmiş sedimentlerden biyohidrometalurjik yöntemlerle metal uzaklaştırılması üzerine bu tez çalışmasının yapılmasına karar verilmiştir. Bu bağlamda tez çalışması 4 farklı aşamada yürütülmüştür.

- Tez çalışmasının birinci fazının amacı; fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakterizasyonun belirlenmesidir.
- Tez çalışmasının ikinci fazının amacı ise, fiziksel zenginleştirme ve biyoliç deneyleri için gerekli olan numunelerin hazırlanması ve ön zenginleştirme amacıyla çeşitli ayırma yöntemleri ile metal ve ağır metalleri uzaklaştırmaktır.
- Tez çalışmasının üçüncü fazında, laboratuvar ölçekli liç testlerinde, bakterilerin, farklı liç koşullarında (sediment tipi, inokulum hacmi ve liç süresi) gösterdikleri performans irdelenmiştir. Bu testler, en uygun liç

yönteminin seçilmesine ve optimum liç koşullarının belirlenmesine imkan sağlamıştır. Ayrıca liç işlemleri ile yüksek saflıkta ürün elde etme potansiyeli ortaya konmaktadır.

- Tez çalışmasının dördüncü aşamasında ise, deneysel çalışmalardan elde edilen veriler değerlendirilip, optimum liç koşullarında testler tekrarlanarak yüksek verim elde edilmesi amaçlanmış ve uygun bir akım şeması geliştirilmiştir.

1.3. Kapsam

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında dört farklı aşamada çalışmalar yürütülmüş ve çalışmaların kapsamı ve akım şeması Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Tez çalışması kapsamında başlıca aşamalar

Başlıca Aşamalar	Ayrıntılı Bilgi
1. Aşama Literatür taraması, numune temini ve numunelerin karakterizasyonu	İtalya’nın Livorno ve Piombino limanları başta olmak üzere temsili numunelerin alınması Kimyasal analizler (Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile): Cevherin kimyasal bileşimi ve safsızlıkların dağılımı, değerli metal içeriklerinin bulunması Tane boyutu-mineral dağılımının belirlenmesi
2. Aşama Fiziksel ön hazırlık testleri	Numunelerin biyoliç testleri için hazırlanması (yıkama, süzme, kurutma) Ön zenginleştirme olasılığının değerlendirilmesi
3. Aşama Biyoliç testleri	Biyoliç işlemine etki eden faktörlerin değerlendirilmesi (sediment tipi, konsantrasyon, hacim, liç süresi) Optimum biyoliç koşullarının belirlenmesi
4. Aşama Verilerin değerlendirilmesi ve akış şemasının geliştirilmesi	Verilerin organize olarak değerlendirilmesi, sunumu değerlendirme ve akım şeması geliştirme

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Metaller, doğal veya insan kaynaklı yollarla güçlü bir şekilde sedimentlere nüfuz etmektedir. Bunlar genelde tipik olarak görülen sülfür formundadır (Toro vd., 1990), çünkü ağır metallerle oksijensiz koşullar altında sülfatın mikrobiyal azalmasıyla üretilen sülfür, indirgen koşullar korunduğu sürece sedimentlerde çözünmeden kalmaktadır. Eğer kirlenmiş sedimentler atmosferik oksijene maruz bırakılırsa metaller, metal sülfürlerin oksidasyonu sebebiyle çözünmektedirler (Zhuang vd., 1994). Sonuç olarak, sedimentlerin yanlış yöntemlerle imha edilmeye çalışılması, zehirli ağır metallerin kontrolsüzce havada serbest kalmasına neden olmaktadır. Çeşitli kimyasal yöntemler kullanılarak kirli çamur veya sedimentlerden ağır metallerin uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Bazı kimyasal iyileştirme yöntemleriyle başarılı sonuçlar ve metal geri kazanımları elde edilse de yüksek maliyet, operasyonel zorluklar ve kimyasal gereksinimlerin fazlalığı yöntemin pratikliliğini sınırlandırmaktadır (Tyagi vd., 1988).

Doğal ve antropojenik kaynaklardan elde edilen ağır metaller; atmosferik birikim, kaya minerallerinin erozyonu ve endüstriyel atık suları gibi çoklu süreçler sonucu doğal su sistemine girmektedir (Colacicco vd., 2010; Perrodin, 2012). Salomons ve Stigliani (1995) kanıtlamıştır ki; metal kirleticilerin veya diğer kirleticiler maddelerin %1'den az kısmı suda çözünmektedir, geri kalan %99'dan fazla kısmı ise sedimentte depolanmaktadır.

Sediment, karmaşık yapılı, birçok farklı bileşen ve fazlardan oluşan heterojen bir yapı olup, kristal mineraller, sulu metal oksitler, tuzlar, biyojenik kalkerli parçacıklar ve organik maddeler içermektedir (Usero vd., 1998; Brils, 2008). Sedimentteki ağır metaller, çeşitli mekanizmalar (parçacık yatay absorpsiyonu, iyon değişimi, çökme ve organik maddeler ile kompleks) tarafından yönetilmektedir (Wang vd., 2010). Ağır metaller, farklı akışkanlıklarda, sedimentin farklı jeokimyasal fraksiyonlarıyla ilişkilendirilmektedir. Ağır metallerin potansiyel kullanılabilirliğinin göstergesi seçici ekstraksiyon

prosedürleri tarafından dolaylı olarak verilmiştir (Quevauviller, 1998; Gleyzes vd., 2002; Ure, 2006). Bu nedenle çalışmaların büyük bir kısmı limanlar, göller, nehir ağızları ve yüksek antropojenik basınçlı deniz bölgeleri gibi ilgili alanlarda bulunan metal kirleticilerin bölünmesinin belirlenmesini amaçlamıştır.

Organik kirleticilerin aksine ağır metaller uzun süre bozunmadan kalabilir, böylece biyolojik veya kimyasal indirgeme işlemlerine tabi olamaz. Ağır metaller sadece daha az toksik barındıran türlerden daha fazla çözünür/çözünür olmayan türlere transforme edilebilirler. Bu nedenle birçok iyileştirme stratejisi girişimi, artan metal çözünürlüğü veya kararlılığı amaçlar (Tabak vd., 2005; Van Hullebusch vd., 2005).

Son yıllarda mikroorganizmalarla ilgili temel yaklaşımlar ve bu yaklaşımların mühendislik açısından uygulamaları konusunda büyük gelişmeler yaşanmaktadır. Mikroorganizmaların çeşitliliği araştırma ve geliştirmelerin gelecekteki uygulanabilirliğine dayanak oluşturmaktadır. Bugün, bir çok bilim adamı, biyoliç kapsamında yer alan çeşitli mekanizmaları inceleyerek, uygulanan yöntemler konusunda çözüme doğru gitmektedir, fakat yine de bunları tam olarak kavramak ve en önemlisi de laboratuvar ölçekli araştırmaların nasıl tam ölçekli araştırmalara dönüştürüldüğünü çözümlmek çok kolay değildir (Gahan vd., 2012).

Mikroorganizmaların varlığı metallerin uzaklaştırılması için alternatif bir yol oluşturmakta ve bu işlem, genellikle mikrobiyal çözündürme olarak adlandırılmaktadır (Blais vd., 1992). Bu uygulama sülfür ve demir oksitleyici mikroorganizmaların yardımıyla katılarla bağlantılı olarak, ağır metallerin elüsyon yeteneğine sahip olduklarını göstermektedir (Torma ve Itzkovitch 1976; Konishi vd., 1992; Kim vd., 2005).

Mikrobiyal liç, kirlenmiş sedimentler ve çamurların oksijensiz olarak sindirilmesiyle başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Biyoliç işlemlerinde kullanılan başlıca organizmalardan biri *Acidithiobacillus ferrooxidans*'dır (eski *Thiobacillus ferrooxidans*) (Kelly ve Wood 2000; Kinzler vd., 2003).

Biyoliç mekanizması, mikrobiyal metabolizma ürünleri aracılığıyla sülfid mineralleri üzerine doğrudan veya dolaylı olarak bir saldırı olduğunu düşündürmektedir (Hutchins vd., 1986). Yapılan toplu liç deneyleri, kirlenmiş sedimentlerden Cd ve Ni geri kazanımı için uygulanan mikrobiyal liç işlemlerinin fizibilite değerlendirmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları arasındaki demir konsantrasyonları değişikliklerinin etkisini incelemek için Cd ile kirlenmiş sedimentler üzerinde bakteriyel alıştırma yapılmaktadır. Cd ve Ni sülfitleri ile kirlenmiş sentetik sedimentlerin tedavisinin mikrobiyal yıkama işlemi sonucundaki durumu değerlendirilmektedir. Sediment steril kontrolünde gerçekleştirilen bir dizi toplu liç deneyleri, *Acidithiobacillus ferrooxidans* aşılantı sedimentlerdeki metal çözünürlüğün karşılaştırılması amacıyla yapılmış ve sonucunda metal çözünme oranı ve kapsamının yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu uygulamalarda *Acidithiobacillus ferrooxidans*, asitleştirilerek, reaktörlere aşılantıdır. Biyoliç süresince Cd çözünürlüğü verimliliği %80, Ni çözünürlüğü verimliliği ise % 60'dan yüksek durumdadır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile gerçekleştirilen Cd^{+2} liçi de (%60-75) benzer kapsamlıdır. Genellikle kadmiyum sülfürün abiyotik oksidasyonu önerilir ve bu durumun genel liç hızı Fe^{+3} ile kontrol edilmektedir. *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ın başlıca rolü CdS mineralini direk olarak oksitlemek değil, bir oksidan olarak Fe^{+3} oluşturmaktır (Kim vd., 2005). Biyoliç uygulamaları yaklaşımında; mikroorganizma, bakteri veya mantarların yetenekleri ön plandadır. Özellikle Fe/S oksitleyici bakteriler, asidofilik ototrof mikroorganizmaların doğası gereği asitleştirilmiştir, böylelikle Fe/S oksitleyici bakteriler doğrudan katı matrisleri etkilemektedir (Gadd, 2004).

İtalya'nın Ancona limanından Van Veen toplama yöntemiyle alınan sediment örnekleri, gerekli homojenizasyonun sağlanması için 2 mm altına elenmiş ve kullanılabilecek kadar 4°C'de saklanmıştır. Sedimentin tane boyutu analizi, eleme tekniği kullanılarak yapılmıştır. Sedimentte büyük ölçüde silt-kil fraksiyonunun hakim olduğu gözlenmiştir, X-ışını kırınım analizi ile sedimentin %90'ının silikat ve karbonat, %5'inin demir ve mangan oksitler, %5'ten daha küçük miktarında sülfürlerden oluştuğu belirlenmiştir (Kemper, 1965).

Beolchini vd., (2012) Ancona Limanından topladıkları kirlenmiş sedimentler üzerinde yaptıkları deneyler, oksijen transferini sağlamak için 250 ml'lik erlenmayerlere 100 ml hacim doldurularak, 175 d/d ve 30 °C çalışma koşullarında 21 gün süreyle gerçekleştirilmiştir. Biyoliç deneyleri sırasında periyodik olarak pH ve Eh ölçümleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda metal bölümleri ile %34 Ni, %44 Zn, %15 As, %10 verimle Cr elde edilmiş ve deneyler 2 set halinde gerçekleştirilmiştir (Beolchini vd., 2010b). İlk deney setinde amaç, kirlenmiş deniz sedimentlerinden ve egzoz rafinerilerinden biyoliç ile metal kazanımı, ikinci deney setinde ise katalizör ve katot ışın tüpü tozu için en iyi çalışma koşulunun belirlenmesidir.

Su ve toplam organik maddenin (TOM) belirlenmesi için, numune 60 °C'de 48 saat boyunca kurutulmuş sonrasında karbonatın uzaklaştırılması için % 10 HCl ile 16 saat süre iyileştirme yapılmıştır (Buchanan, 1971). Sediment daha sonra su ile yıkanarak, 48 saat boyunca 60 °C'de kurutulmuş, son olarak numune, 450 °C'de 2 saat süreyle toz haline getirilmiştir (Parker, 1983). Böylece su içeriği, kuru ağırlık ile ıslak ağırlık arasındaki fark olarak hesaplanabilmiştir.

Biyohidrometalurjik yöntemler ile devamlı çalışma halinde olan biyoteknoloji, son yıllarda cevher hazırlama alanında yaygınlaşarak kullanılan prosesleri kapsamaktadır. Düşük metal içerikli cevherler, metal konsantreler ve metal atıklardan metal uzaklaştırma/kazanımı amacıyla biyoteknolojik yöntemler kullanılarak çok sayıda uygulama yapılmaktadır. Cevher hazırlamada; biyolojik proseslerin mekanizmaları, kullanılan mikroorganizmaların özellikleri ve yöntemin uygulamalı örneklerinin incelenmesi biyoteknolojinin amacını oluşturmaktadır. Biyoliç sürecinde mikroorganizmalar, sülfürlü cevherlerden metalleri geri kazanmak için ucuz ve etkili bir şekilde kullanılmaktadır.

Sülfürlü cevherlerden biyoliç ve sedimantasyon ile metal elde edilmesinin Avrupa ve Çin'de iki bin yıl önce uygulandığı öne sürülmektedir (Rossi, 1990). Sülfürlü cevherleri oksitleyen birçok bakteri bulunmaktadır. Maden ocakları sularında bol miktarda bulunan bu tür bakteriler yardımıyla gerçekleşen biyoliç

işleminde; O₂, CO₂, sıcaklık, tane boyutu, ortam pH'ı, karıştırma hızı, katı oranı ve organizmaları besleyici elementlerin varlığı etkili olmaktadır. En etkili ve en çok kullanım alanı bulan bakteri *Acidithiobacillus ferrooxidans*; kemolitotrof, mezofil gram negatif bir bakteri olup, hareketli, spor oluşturmeyen ve 0.5–1.0 mikron uzunluğunda çomak yapıdadır. Optimum pH aralığı 1.5-4.5 ve optimum sıcaklığı 25-30 °C'dir. Bununla birlikte *Acidithiobacillus ferrooxidans* 4-46 °C aralığında yaşayabilmektedir. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile gerçekleştirilen metal özütlemesinde iki mekanizma rol oynamaktadır. Bunlardan doğrudan etki mekanizması kapsamında; bakterilerin metal sülfürlerin üzerine pilileri veya lipopolisakkarit kılıf ile yapışarak substratı oksitlediği ileri sürülmektedir. Bakterilerin seçici olarak pirit ve kalkopirit gibi sülfidik mineral yüzeylerine yapıştığı elektron mikro fotoğraflarında gözlenmektedir. Bakterilerin yapıştığı sanılan bu bölgedeki kristal yüzeylerin daha sonra bozundukları yine elektron mikro fotoğrafları ile saptanmaktadır (Duncan, 1974). Biyohidrometalurji, başlangıçta küçük boyutlu ve az miktarda atıklar üzerine denenmiş, sonrasında ise daha iri boyutlu ve daha fazla miktarlarda cevherler üzerinde ticari kullanım olanağı bulmuştur.

Ömürleri dolmuş endüstriyel katalizörler, ağır metallerle kirlenmiş deniz sedimentleri ve katot ışın tüpü camının geri dönüşümüyle oluşan florasan tozu gibi farklı katı atıklardan gelen metaller biyoliç yöntemiyle kazanılabilmektedir. Yapılan deneyler, farklı katı matrisler için asidofilik kemototraf Fe/S oksitleyici bakterilerin performansını denetlemeyi amaçlamaktadır. Deneylerde katı konsantrasyonu ve farklı etki maddeleri üzerinde durularak, çözünürleştirmenin katı matris içindeki metal türleşmesini oldukça etkilediği gözlenmektedir. Fe⁺² ve Fe/S oksitleyici bakteriler, mikrobiyal aktivite varlığında gözlenen metal iyileştirmede anahtar rol oynamaktadır. Katı konsantrasyonunun olumsuz etkisi, genellikle çözünmüş metaller ve/veya katı organik bileşenlerin toksisite oranı nedeniyle biyoliç performansı üzerinde görülmektedir. Atık oluşumu, üretim ve tüketimin bir yan etkisi olarak ekonomik ilerlemeye katkı sağlamaktadır. Bunun sonucunda; toksik kimyasallar hava, su, toprak veya sedimentlerde karşımıza çıkmaktadır (Juwarkar vd., 2010).

2.1.Biyohidrometalurji Yönteminde Karşılaşılan Zorluklar

Biyohidrometalurji genellikle madencilik şirketleri, biyoteknoloji şirketleri, devlet laboratuvarları, bilim adamları, mühendisler ve madencilik danışmanları tarafından geliştirilmektedir. Biyohidrometalurji, çalışma alanlarındaki genişliği ve başarısı kadar ticari ve teknik yönlerden uygulanabilirliği açısından bir çok zorluğu da beraberinde getirmektedir.

2.1.1. Ticari zorluklar

Ticari uygulamaya yönelik laboratuvar araştırmaları yapan ve bu uygulamayı geliştiren kuruluşlar birçok zorluk, sınırlama ve darboğazla karşı karşıya kalmaktadır. Pilot çapta çalışmalar, araştırma, geliştirme ve teknolojiyi ticarileştirme amacıyla gerekli olan süre normal koşullarda en az 10 yıl veya daha fazlasıdır. Sürecin sonunda kurulan tesis veya bu işlemler için yeterli görülen alanın varlığı oldukça maliyetlidir. Koşulların sağlandığı tam uygulamalı operasyonlar için pilot bir tesise ihtiyaç vardır. Aynı zamanda kurulacak olan bu tesis, dikkate alınması gereken tüm parametrelere uygun, mevcut teknolojiyle donanımlı ve diğer madencilik şirketleri ile aynı ölçüde rekabet edebilecek düzeyde olmalıdır. Biyoliç teknolojisi uygulanırken kimyasal yıkama işlemleri sonucu ortaya çıkan konsantre sanayi gereksinimine uygun basınç oksidasyonu başa baş olması gerekmektedir. Tüm bunların yanı sıra elde edilecek olan başarı oranı da dahil edilmesi gereken bir risk faktörüdür (McNulty vd., 1998).

Yeni teknolojilerin ticarileştirilmesi sırasında oluşacak riskler ayrıntılı olarak incelenmelidir, çünkü bu teknolojiler her zaman büyük bir sermaye yatırımı gerektirmektedir. Madencilik şirketleri sık sık cevherdeki değerli miktarın değişimi gibi sebeplerle yeni süreçler için lisans ücreti ve teknolojinin değeri için telif hakkı ödemektedirler. Fikri Mülkiyet Hakları olarak adlandırılan bu konu önemli olmasına karşın şirketler bu miktarı ödemek ve gerekli olan üretim

günlüklerini tutmak için genellikle isteksizdir. Bu ödemeler üretimi ve mali durumu etkileyen nedenler arasında sayılabileceği gibi bu konuda herhangi bir pazarlık mümkün değildir. Görüldüğü gibi maden üretimi ve çevresel biyoteknoloji için gerekli sürecin belirlenmesi en zor kısımdır (Brierley vd., 2010; Gahan vd., 2012). Biyohidrometalurji araştırmaları, çevre dostu bir sürece sahip olup, gelecekteki araştırma ve gelişmelere dayanak oluşturacak ve insan ihtiyaçlarını karşılama konusunda büyük katkı sağlayacaktır (Watling vd., 2006; Gahan vd., 2012).

2.1.2. Teknik zorluklar

Biyoyığın liç modeli geliştirilirken, modelleme sürecini daha iyi anlamak ve uygulayabilmek için hidroloji ve ısı dengesi dikkate alınmalıdır. Bu konudaki teknoloji, henüz yeterince başarılı ve gelişmiş olmadığı için çevresel etkiler göz ardı edilemez. Ancak, biyoteknolojik yaklaşım büyük bir maliyet tasarrufu sağlar. Sülfür taşıyan atıkların varlığı, profesyonellere göre gelecekte sorun yaratacak gibi gözükmemektedir (Whitlock, 1989; Gahan vd., 2012). Araştırma ve geliştirme birimlerinin karşılaştığı teknik zorluklar arasında gösterilen birincil sülfür mineralleri birkaç adımda kalkoprit ile daha kolay aşılabilir, ilerlemeye alınmaktadır (Gericke, 2009). Karmaşık polimetallik sülfütlere bağlı silikat minerallerinin varlığı biyoliç tasarımında büyük sorunlar oluşturur (Watling, 2008).

Biyohidrometalurjik yöntemler, dünya çapında artan çevresel kaygılar ve problemlerle başa çıkma yollarında alternatif olarak görülmektedir. Bazı mineraller iyileştirme sırasında yıllardır teknik sorunlarla karşı karşıya kalmış ve bu sorunlara bu güne kadar çözüm bulunamamıştır. Ancak, biyohidrometalurji, teknik ve ekonomik açıdan metal değerleri uzaklaştırma ve sedimenti iyileştirme sürecinde uygun teknoloji olma eğilimindedir. 1980–1998 yılları arasında dünyadaki bakır üretimi biyohidrometalurji uygulamaları ile % 10'dan % 25'e kadar çıkmıştır (Brombacher, 1997). Bu uygulama, düşük tenörlü cevher yatakları

ve/veya diğ er maden atıklarından değerli metallerin geri kazanımı için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. 1960'ların başından beri bakır ve uranyum kazanımı, 1980'lerin ortalarından beri de altın içerikli cevherlerin  n arıtımında kullanılmaktadır (Bosecker, 1997). Bu uygulamaların en önemlileri şili, Endonezya, Meksika ve Peru'da gerçekleşmektedir. (Acevedo, 2002). Biyohidrometalurji araştırmaları;  evre dostu bir sürece sahip olup, gelecekteki araştırma ve geliştirmelere büyük ölçüde katkı sağlayacak ve insan ihtiyaçlarını karşılama konusunda yardımcı olacak gibi görünmektedir (Watling vd., 2006; Gahan vd., 2012).

2.2. Sedimentlerden Ağır Metal Uzaklaştırılması için Fiziko-Kimyasal Stratejiler

Sedimentlerden ağır metallerin uzaklaştırılmasını amaçlayan iyileştirme yöntemlerinin çoğunluğu madencilik ya da toprak ıslahı gibi alanlarda uygulanan fiziko-kimyasal stratejilere dayanmaktadır (US EPA, 2005). Bu teknolojiler ile sediment temizleme işleminden daha faydalı olarak yararlanmak için kirletici maddelerin sediment molekül tanelerinden  z lti fazına girişimi sağlanmaktadır.

Bilimsel literatür analizi, sedimentlerden ağır metallerin uzaklaştırılması için gerçekleştirilen stratejilere dikkat çekerek bir sınıflandırma yapmakta ve bu sınıflandırmada sediment yıkama teknikleri kullanılarak kimyasal reaktifler ya da bağlayıcı maddelerin sulu  z ltileri tarafından metal kirleticilerinin  z n lebilirliği amaçlanmaktadır.

Elektromanyetik alan uygulaması ile metal katyonları ayıran elektro-kimyasal deneylerde, termik işlemler ile susuzlaştırma yapılmakta veya kısmen suyu alınmış sediment ısı ile tedavi edilmektedir ( izelge 2.1). Bu uygulama, su ekosistemlerinin doğası ve fiziksel, kimyasal stratejilerin uygulanabilirliği sayesinde neredeyse tamamen kullanılabilirliktedir.

Çizelge 2.1. Kirlenmiş sedimentlerin kimyasal tedavileri üzerine Ar-Ge çalışmaları

Strateji	Yer	Kirletici madde	Çalışma koşulları	İyileştirmenin verimliliği	Kaynaklar
Sediment yıkama	Penrhyn Basın ve Okinawa Trough	Fe, Mn	Seyreltik hidroklorik asit karışımları (0.1-0.3 M) ve hidrojen peroksit (% 1.5)	% 83-100 Fe, % 95-100 Mn	Chen vd., (1996)
		Cu, Zn	% 0.25 sürfaktin ile Bacillus subtilis 37 °C ve pH 6.7	% 70 Cu, % 22 Zn	Mulligan vd., (1999)
		Cu, Zn	Bakırın % 70'i ile % 0.1 sürfaktin/% 1 sodyum hidroksit; Çinkonun % 100'ü ile % 4 sophorolipid/% 0.7 hidroklorik asit	% 70 Cu, % 100 Zn	Mulligan vd., (2001d)
		Cu, Zn	% 4 sophorolipid çözeltisi ile % 0.7 hidroklorik asit (pH 5.4)	~% 100 Cu ve Zn	Mulligan vd., (2001c)
	İtalyan limanlarından kirlenmiş sedimentler	Cd, Cu, Pb, Zn	EDTA, nitrilotriasetik asit (NTA), sitrik asit ve S,S- etilendiamindisüksinik asit izomeri ([S,S]-EDDS)	% 78–86 Pb (0.02-0.2M EDTA ile), % 76 Cu (0.2M EDTA ile), % 65 Zn (0.2M sitrik asit ile) ve % 55–65 Cd (0.02M sitrik asit ile)	Polettini vd., (2006)
	İtalyan limanlarından kirlenmiş sedimentler	As, Cu, Zn, Pb	EDDS, NTA, EDTA, sitrik asit pH 5-8	As % 81, Cu % 85, Zn % 37, Pb % 80	Polettini vd., (2007)
	Tirrenian Denizeine ait İtalya limanından kirlenmiş sedimentler	Cu, Zn, Pb, Fe	144 saat sonundaki EDTA ve sitrik asit	%70 Cu, %65 Zn, %98 Pb ve %14 Fe EDTA kullanılarak; %10 Cu, %82 Zn, %27 Pb ve %40 Fe sitrik asit kullanılarak.	Palma vd., (2007)
	Weisse Elster Nehri sedimentleri	Ağır metaller (Zn, Ni, Cu, Cd, Cr ve Pb toplamı)	624 mmol/kg sülfürik asit, döner karıştırıcı kullanılarak 130 d/d ve 20 °C çalışma sıcaklığında, 1 saat	>% 70 ağır metaller	Löser vd., (2007)
	Lachine Kanalı, Kanada	Cu, Zn, Ni	% 0.5 ramnolipid'e % 1 sodyum hidroksit ilave edilmesi ile	% 37 Cu, % 13 Zn, % 27 Ni	Dahrazma ve Mulligan, (2007)
	Livorno Limanı, İtalya	Cu, Zn	EDTA, sitrik asit ve humik maddeler (HM)	% 58 Cu, % 50 Zn EDTA ile (480 mg/l) % 32 Cu, % 5 Zn HS ile (1,000 mg/l), sitrik asitin önemli bir etkisi yoktur.	Bianchi vd., (2008)
		Zn, Hexachloro benzene (HCB)	EDTA TritonX100	HCB % 41.0 Zn % 30.0	Yuan vd., (2010)
	Ancona Limanı, İtalya	Zn, Cr, Ni, As	Sitrik asit, oksalik asit ve seyreltilmiş sülfürik asit	Tüm metaller için yaklaşık % 50	Beolchini vd., (2013)

	Namhang (NH), Bangeojin (BE) ve Haengam (HA) Körfezi sedimentleri, (GüneyKore)	Cu, Pb, Zn	EDTA	Cu için; % 30, % 43, % 9; Pb için; % 48, % 66, % 8; Zn için; % 31, % 60, % 14; sırasıyla NH, BE ve HA sedimentleri için	Yoo vd., (2013)
Elektro-kimyasal süreçler	Haakonssvern Limanı, Bergen, Norveç	Cu, Zn ,Pb, Cd	Sitrik asit, laktik asit, pH 7.5, 14 gün süre ve 50 mA akım gücü	% 67-87 Cu, % 79-98 Cd, % 90-97 Zn, % 91-96 Pb	Nystroem vd., (2005)
	Haakonssvern Limanı, Bergen, Norveç	Cu, Zn ,Pb, Cd	Hidroklorik asit (0.6 M), sodyum klorür (0.6 M), saf su, amonyum sitrat (0.5 M), laktik asit (1 M), ve sitrik asit (1 M), 14 gün süre ve 50 mA akım gücü	HCl ile % 12 Cu ve Pb, % 10 Zn ve % 18 Cd; NaCl ile % 6 Cu ve Cd, % 12 Zn ve % 5 Pb; su ile % 48 Cu, % 80 Zn, % 96 Pb ve % 98 Cd; amonyum sitrat ile % 30 Cu, % 40 Zn, %13 Pb ve % 18 Cd; laktik asit ile % 70 Cu, % 78 Zn, % 90 Pb ve % 98 Cd; sitrik asit ile % 25 Cu ve % 20 Zn	Nystroem vd., (2006)
	Sisimiut Limanı, Greenland	Cu, Cd	pH=2 d=1.2 mA/cm ² 28 gün	Cu 97'den 16 mg /kg 'a Cd 0.55'den 0.03 mg/kg 'a	Ottosen vd., (2007)
	Norveç	Cu, Pb, Zn, Cd	pH<2 , 14 gün , Aerobik d= 0,6 mA/cm ² , 1 mA/cm ² 1,4 mA/cm ²	d= 1 mA/cm ² Cu % 14, Pb % 65, Zn % 78, Cd % 98	Kirkelund vd., (2009)
Kimyasal-termal süreç (Novosol Süreci)	Dunkerque, Fransa ve Calais, Fransa	Cd, Cr, Cu, Pb, Zn		Dunkerque sedimenti için % 97 Cd, % 99 Cr, % 98 Cu, % 99 Pb, % 99 Zn; Calais sedimenti için % 99 Cd, % 91 Cr, % 94 Cu, %99 Pb, % 98 Zn	Zoubeir vd., (2007)

Fiziksel işlemler (partikül ayırma işlemleri), sediment iyileştirme ile ilgili yapılan çalışmalarda kendine geniş uygulama alanları bulmaktadır (Dermont vd., 2008). Partikül ayırma işlemi ile ağır metallerin uzaklaştırılması, yalnızca metal kirleticilerin parçacık halindeki formlarına uygulanabilmektedir (Dermont vd., 2008). Ağır metaller, doğal su sedimentleri ile birlikte bulunduklarında, konsantrasyonları göreceli olarak daha düşüktür. Sedimentin karakteristik özellikleri fiziksel yaklaşımların uygulanmasına izin vermez. Doğal su sedimentleri genellikle çok zayıf hidrolik özellikli ve organik madde içeriği yüksek bir yapıya sahiptir (Mulligan vd., 2001b; Bianchi vd., 2008).

Flotasyon ve ultrasonik destekli ekstraksiyon; sedimentlerin yerinde olmayan yöntemle (ex-situ capping) iyileştirilmesi için uygun fiziksel tekniklerdir. Fakat uygulamalarda verimliliği ve etkinliği belirleyen partikül boyutundan fazlaca etkilenmektedir (Cauwenberg vd., 1998; Meegoda ve Perera, 2001; Kyllönen vd., 2004; Peng vd., 2009). Bunun yanında sedimentin fiziksel özellikleri (boyut, yoğunluk, manyetizma ve yüzey hidrofobikliği) fiziksel ve kimyasal işlemler birlikte uygulandığı durumlarda istismar edilebilir.

2.2.1.Sediment yıkama

Sediment yıkama işlemleri, sediment partiküllerinin yüzeyinde bulunan kirleticileri çıkarmayı ve çözünebilir kirleticileri uzaklaştırmayı amaçlar (Rulkens ve Bruning, 2005). Bu işlem 2 aşamada gerçekleşmektedir: metalleri çözündürme ve çözündürülmüş metallerin su ile yıkanarak sedimentten uzaklaştırılması (Löser vd., 2006; Löser vd., 2007). Yüksek basınçlı su jetlerinin fiziksel faaliyetleri çeşitli katkı maddelerinin kimyasal etkileri ile beraber sediment yıkama performansını arttırmaktadır (Abriola vd., 1998; Dahrazma ve Mulligan, 2007; Palma ve Mecozzi, 2007; Peng vd., 2009).

Hidroklorik asit, nitrik asit ve diğer inorganik asitler; topraktan veya sedimentten ağır metalleri liç etmede etkili olmaları ile bilinmektedir (Dermont vd., 2008).

Özellikle nitrik asit, oksitleyici özelliklerinin hidroklorik asite göre daha etkili olması nedeniyle metal-organik kompleksleri yok etmede büyük avantaj sağlamaktadır (Kim vd., 2010; Kim vd., 2011). Bunun yanı sıra, hidroklorik asitin ağır metalleri uzaklaştırma etkinliği nitrik asite göre daha düşük veya benzer özellik göstermektedir.

Bir dizi şelatör (bağlayıcı madde) incelenerek, ağır metallerin çözünürlüğünü arttırmak için kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları bakterilerle kolayca ayrışma (geri dönüşümlü) özelliğine sahip, geri kalanı ise oldukça inatçı bir yapıdadır (NABIR, 2004). Etilen diamin tetra asetat (EDTA) çevrede artma eğilimindeyken, etilen diamin disüksinat (EDDS) bileşiğinin göreceli olarak biyolojik parçalanması (bakterilerle ayrışır) daha hızlıdır (Gorby vd., 1998; Bohuslavek vd., 2001). Sitrik asit, oksalik asit, glukonik asit, askorbik asit gibi organik asitler, çözünebilir komplekslerdeki ağır metalleri bağlama yetenekleri nedeniyle kimyasal ekstraksiyon olarak kullanılabilirler. Bu bileşikler bakteri veya mantarlar tarafından doğal olarak üretilerek, düşük çevresel etkileri ve metalleri uzaklaştırma verimlerinin yüksek olmasından dolayı çeşitli avantajlar sunmaktadır (Palma ve Mecozzi, 2007; Peng vd., 2009).

Yapılan çalışmalar, organik asitler yardımıyla ağır metalleri uzaklaştırma işleminin sedimentteki metal parçalanma ile kuvvetle bağlı olduğuna dikkat çekmektedir (Beolchini vd., 2013). Sitrik asit, oksalik asite göre (yaklaşık % 50) metal kirleticilerin yüksek konsantrasyonlarında daha fazla hareket edebilmektedir. Bunun yanında Yaşam Döngüsü Değerlendirme yaklaşımları, çevresel etkileri (potansiyel abiyotik tükenmesi, asitleşme, ötrofikasyon, küresel ısınma, ozon tabakasının incilmesi ve fotokimyasal ozon oluşumu) araştırmak için kullanılmakta ve yüksek ölçüde seyreltilmiş sülfürik asit kullanımının çevresel uyumluluk ve hareket verimliliği şartları açısından geçerli bir alternatif olduğunu ortaya koymaktadır. Polettini vd., (2006) kirlenmiş sedimentlerden ağır metal uzaklaştırılmasında 4 farklı bağlayıcı maddenin etkisini araştırmıştır. EDTA, NTA, sitrik asit ve [S,S]-EDDS (EDDS'nin izomeri). Bu çalışma sonucunda EDTA'nın % 65-86 arasında değişen verimlerde Cd, Cu, Pb ve Zn

uzaklaştırdığı gözlenmiştir. Araştırılan ağır metaller arasında Pb en yüksek uzaklaştırma verimi gösteren elementtir (0,02- 0,2 M EDTA kullanılarak, yaklaşık % 78-86). Bunu takiben Cu (0,2 M EDTA ile % 76; 0,2 M EDDS ile % 57) ve Zn (0,2 M sitrik asit ile % 65; 0,2 M EDTA ile % 63) gelmektedir. Cd ise, diğer elementler ile karşılaştırıldığında en düşük çözündürme verimliliği gösteren elementtir. Ancak uzaklaştırılan Cd miktarının yıkama süresinden oldukça etkilendiği gözlenmiş, 8 saat sonundaki çözündürme % 55-65'lere kadar çıkmıştır. Diğer sediment örneklerinde gerçekleştirilen EDTA uygulamalarında da benzer sonuçlar görülmektedir. EDTA, diğer maddelerle karşılaştırıldığında genellikle daha verimli bir ekstraksiyon maddesidir, çünkü EDTA metaller ile çok kararlı kompleksler oluşturabilme yeteneğine sahiptir (Begum vd., 2012; Yoo vd., 2013). Palma ve Mecozzi (2007); İtalyan limanlarındaki sedimentlerin EDTA ile yıkama/ekstraksiyonu sonucu Cu ve Pb ekstraksiyon verimlerinin, sitrik asit ile yıkama/ekstraksiyon sonucu oluşan verimlerinden daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur.

2.2.2. Elektro-kimyasal ayrıştırma

Elektro-kimyasal ayrıştırma statik ve değişken elektromanyetik alan uygulamalarını içermektedir. Kirlenmiş sedimentlere gömülü katot ve anot, düşük yoğunluklu elektririk akımında uygulanmaktadır. Anyonlar pozitif elektroda, katyonlar ise negatif elektroda doğru hareket etmektedir (Dermont vd., 2008). Ağır metaller gibi çözünebilir iyonlar, oksit, hidroksit ve karbonatlara bağlı olarak uzaklaştırılmakta, ancak akış nedeniyle diğer iyonik olmayan bileşenlerde beraberinde nakledilmektedir (Mulligan vd., 2001a; Ottosen vd., 2007; Kirkelund vd., 2009). Bu süreç, topraklardan, çamurlardan, kirlenmiş sedimentlerden ve diğer malzemelerden iyonları kazanmak için kullanılmaktadır. Yüksek yoğunluklu manyetik ayırma (WHIMS) Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn elementlerini ayrıştırma işlemlerinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Rikers vd., 1998; Sierra vd., 2014). İyileştirme süreci tamamlandığında, elektrotlarda biriken kirleticiler; galvanik, çökeltme, elektrotlara yakın olan suyun pompalanması, iyon değiştirici

reçinelerin kompleksi ve diğer yöntemlerle uzaklaştırılmaktadır (Krishna vd., 2001).

Elektro-kimyasal süreç örneği, Haakonsvern'dan (Norveç) toplanan sediment örnekleri üzerinde, farklı ayrıştırma maddeleri (hidroklorik asit, sodyum klorür, sitrik asit, laktik asit) kullanılarak uygulanmıştır. En yüksek uzaklaştırma verimleri kuru sedimentler ile çalışılarak (Sıvı/Katı:8), 70 mA akım şiddetinde ve 14 gün sonunda elde edilmiştir: % 67-87 Cu, % 79-98 Cd, % 90-97 Zn ve % 91-96 Pb (Nystroem vd., 2005).

2.2.3.Termal işlemler

Organik kirleticileri yok etmek için yüksek sıcaklığın etkili olması ve oksidasyon yardımıyla bu kirleticilerin tamamen yok edilmesi, ısı ile gerçekleştirilen sediment iyileştirme yöntemini (susuzlaştırma ön işleminden sonra) avantajlı bir yöntem haline getirmektedir. Bu tip işlemler sırasında, sediment matriksindeki ağır metallerin birçoğu hareketsizleştirilmektedir ancak Hg, As ve Cd gibi metaller oksianyonların oluşumu nedeniyle As, Mo ve V metalleri gibi uçucu veya daha fazla süzülebilir özellik göstermektedir. Desorpsiyon ve hareketsizleştirme işlemlerinin her ikisinde farklı sıcaklık aralığında yapılan çalışmalar sonucu elde edilebilmektedir (Rulkens, 2005). Sıcaklık 100-500 °C arası değerlerdeyken termal desorpsiyon ile kirleticiler uzaklaştırılabilir ancak yok edilemez, sadece su ile beraber sedimentten buharlaşır ve sonrasında küçük bir hacimle konsantre edilir.

Günümüzde, varlığı bilinen ve sıkça uygulanan çok çeşitli termal kimyasal iyileştirme süreçleri mevcuttur. Bu uygulamalardan biri olan X-Trax™ prosesi, konvansiyonel kimyasal-termal işlemler ile karşılaştırıldığında nispeten daha düşük sıcaklıklarda uygulanan (400-650 °C) bir ısıl işlemdir. Bu proses, genellikle toprak, çamur ve sedimentlerden organik madde veya civa uzaklaştırılması için uygulanan ve Kimyasal Atık Yönetimi A.Ş. tarafından geliştirilen bir yöntemdir (Mulligan vd., 2001a). Solvay Şirketi tarafından geliştirilen Novosol Prosesi ise,

fosfatlama ve kalsinasyon süreçlerinin birlikte uygulanmasıyla gerçekleştirilen bir kimyasal-termal işlemdir. İlk aşamada, ağır metaller, boru şeklindeki bir reaktör içinde sediment ile fosforik asitin (% 2-3.5) karıştırılmasıyla stabilize edilir, böylece kalsit varlığında, fosforik asit ilave edilmesi ile kalsiyum fosfat formundaki minerallerin (örneğin, hidroksiapatit) oluşumu sağlanmaktadır. İkinci aşamada ise fosfatlı sedimentler organik kirleticileri (polisiklik aromatik hidrokarbonlar, dioksinler ve pestisitler) yok etmek için yüksek sıcaklıkta (650 °C) kalsine edilmektedir. Bu işlem ile kirlenmiş sedimentler atıl hale gelmekte ve inşaat sektöründe tuğla hammaddesi olarak kullanılmaktadırlar (Agostini vd., 2005; Lafhaj vd., 2007).

2.3. Kirleticilerin Durumu ve Azaltılması için Uygulanan Biyolojik Stratejiler

Çeşitli deniz, nehir, göl ve okyanus gibi sularda yapılan çalışmalarla sedimentlerin ağır metallerce zengin olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalara örnek olarak ‘Deniz Kirliliği Bülteni’ altında Bermuda bölgesi incelenmiştir. Bu bölge de diğer tüm yoğun nüfuslu ada ülkeleri gibi atıkları bertaraf etme konusunda büyük sorunlar yaşamaktadır. Bölgede deniz kirliliğinin son 35 yılda 25 dönümlük bir alana yayıldığı gözlenmektedir (Dodge ve Vaisnys, 1977; Flood vd., 2005). Bu kirlilik hurda metal, otomobil, otobüs, motorsiklet, ev aletleri, inşaat atıkları (toprak, moloz, alçı), elektrikli eşya, PVC, plastik ve kullanılmış lastikler gibi toplu atıkların buldozerlerle bölgedeki denize dökülmesiyle meydana gelmiştir. Aynı bölgede 1990’ların ortalarından beri üretilen evsel ve katı atıkların imha ve yıkımı başlamıştır (Sabbas vd., 2003).

Norveç Sahili boyunca yer alan farklı 12 göl ve 8 denizden toplanan sedimentler üzerinde yapılan araştırma PAH (Polisilik Aromatik Hidrokarbonlar) üzerine çalışılan bir projenin parçasıdır. Sedimentler içinde radyometrik kurşun, sezyum ve amerikum radyonüklidler kullanılmıştır. Bu çalışma ile göllerin denizlere oranla çok daha fazla sezyum içerdiği ortaya çıkmıştır. Göl ile deniz sedimentleri üzerinde PAH ölçümü yapılarak Norveç kıyılarındaki PAH birikimi kayıtlara

geçmiş ve PAH dahil çevredeki organik kirleticilerin, önemli bir grubu oluşturduğu gözlenmiştir (Fernandez vd., 2000; Rose vd., 2004). Bu çalışmanın sonuçlarına göre, göl ve deniz sedimentleri kimyasal içerikleri bakımından birbirlerinden ayrılmaktadır. Deniz sedimentlerinin sezyum içeriği, göl sedimentlerine kıyasla oldukça düşüktür. Deniz suyundaki yüksek çözünürlük sebebiyle, deniz çökellerinde sezyum liçi tamamen gerçekleşmektedir böylece göreceli olarak göllerdeki sezyum oranı daha fazladır (Larsen vd., 2010).

Toprak, nehir veya deniz gibi farklı yerlerde yapılan analiz sonuçlarına göre civa, tüm çevresel bileşimlerdeki en iz bırakan kirletici madde olup, toksik etkileri nedeniyle hassas yöntemlerin geliştirilmesine sebep olmuştur. Civa varlığının söz konusu olduğu durumlarda indirgen olarak sık sık sodyum tetrahidroborat tercih edilmektedir çünkü bu sıvı fazdan, civa buharı hızlı bir şekilde kurtulmaktadır. Hg kazanımı sırasında deniz sedimentlerine uygulanan benzer yöntemler nehir sedimentlerine de uygulanmış, fakat deniz sedimentlerinde olduğu kadar başarılı sonuçlar alınamamıştır (Pozebon vd., 2004).

Mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen metal liçi (biyoliç) madencilikte köklü sayılabilecek bir teknolojidir. Özellikle, Fe/S oksitleyici bakteriler olarak bilinen filogenetik olmayan asidofilik grubu, aerobik ve kemolitotrofik suşlardan, metal geri kazanımı için büyük ölçüde yararlanılmaktadır. Bu tür bakteri suşu metabolizmalarının ana ürünleri; sülfürik asit ve demir iyonlarıdır. Bu grupta en çok bilinen ve üzerinde çalışılan bakteri suşları *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *At. Thiooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans*'dır. Ancak günümüzde, özellikle demir ve sülfür oksitleyici bakteri suşlarının mikrobiyal çeşitlilikleri, biyoliç ve biyooksidasyon süreçlerinin daha geniş alanlarda uygulanmasına olanak sağlamaktadır (Brierley ve Brierley, 2013; Vera vd., 2013).

Biyoliç mekanizması ve bakterilerin liç işlemindeki rolü uzun yıllardan beri tartışma konusu olmaktadır. Geleneksel olarak, biyoliç işleminin 'direkt' olarak mineral yüzeyinde biyokimyasal reaksiyonlar ve 'indirekt' olarak çözeltide bakteriler tarafından üretilen ferik demir ve asit ile gerçekleştiği ileri

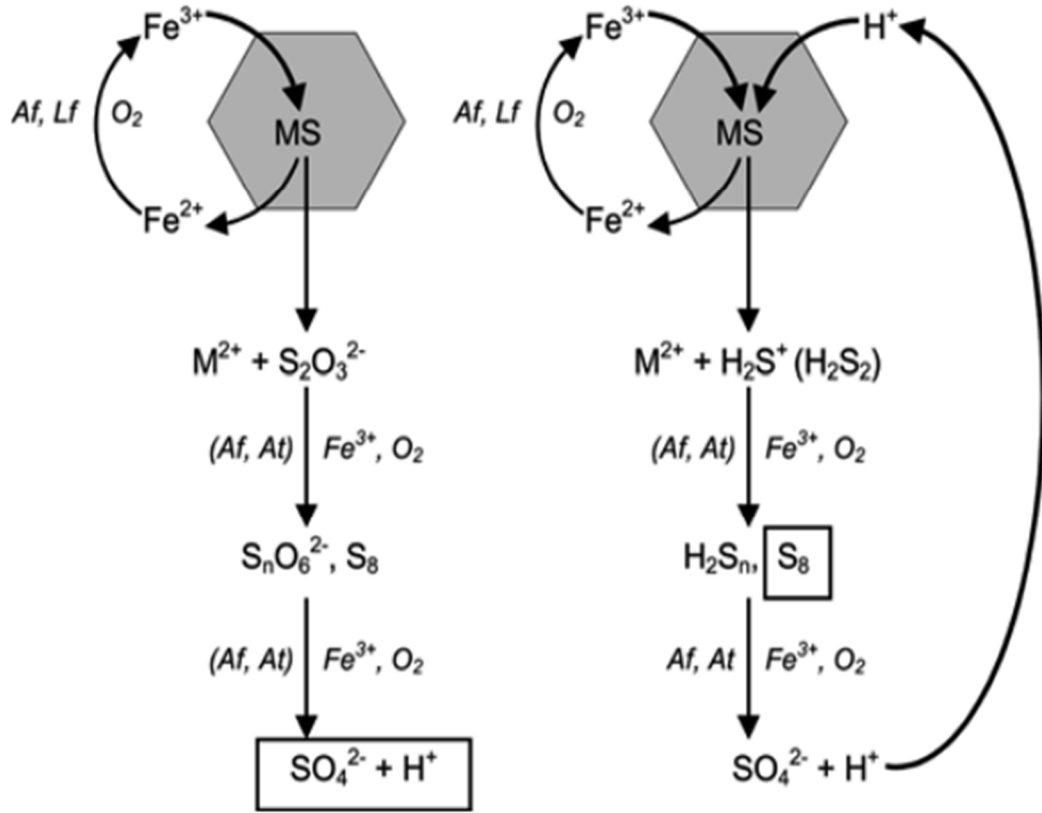
sür÷lmektedir. Ancak son yıllarda yapılan kapsamlı çalışmalar, mineral liinin b÷y÷k l÷de indirekt olarak gerçekleştiğini ortaya koymakta ve direkt biyoliç işleminin varlığını sorgulanır hale getirmektedir (Sand vd., 2001).

Direkt mekanizma, bakterilerin s÷lfürl÷ mineral ile fiziksel temasına ve mineralin biyokimyasal reaksiyonlar sonucu direkt olarak metal s÷lfata dn÷řt÷r÷lmesine dayanmaktadır (Silverman, 1967). İndirekt mekanizma ise, liç reaktiflerinin ortamda mikroorganizmalar tarafından üretilmesi esasına dayanmaktadır. Buna göre, s÷lfür mineralleri ile birlikte bulunan pirit ve pirotin gibi demir s÷lfürlerin bozunması sonucu ortamda bulunan Fe^{+2} bakteriyel oksidasyon ile Fe^{+3} formuna dn÷şmekte ve Fe^{+3} s÷lfürl÷ mineralleri kimyasal olarak oksitlemektedir (Dutrizac ve MacDonald, 1974).

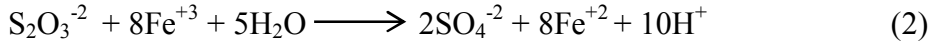
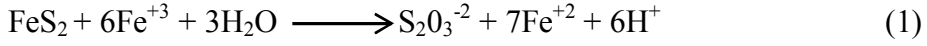
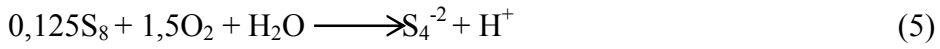
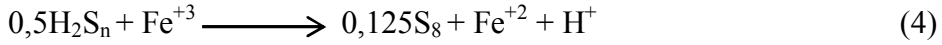
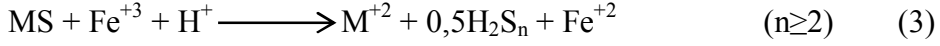
Dolaylı mekanizmaya ait iki farklı varsayım şekil 2.1'de gösterilmektedir (Schippers ve Sand, 1999; Schippers vd., 1996; Rohwerder vd., 2003).

A. Tiyosülfat Mekanizması

B. Polisülfid Mekanizması



Şekil 2.1. Sülfürlü minerallerin bakteriyel liçinde Tiyosülfat (A) ve Polisülfid (B) mekanizmalarının şematik görünümü. MS: metal sülfid, M^{+2} : metal katyonlar, Af: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, At: *Acidithiobacillus thiooxidans* ve Lf: *Leptospirillum ferrooxidans* (Schippers ve Sand, 1999; Schippers vd., 1996; Rohwerder vd., 2003)

Tiyosülfat mekanizması:**Polisülfid mekanizması:**

Kirlenmiş sedimentlerden metal uzaklaştırılması için uygulanan biyolojik stratejiler hakkındaki bilimsel makalelerden alınan verilere göre hazırlanan raporlar Çizelge 2.2’de verilmiştir, ancak yapılan çalışmaların çoğu laboratuvar ölçeğindedir. Seidel ve arkadaşlarının nehir ve göl sularından topladıkları sediment örnekleri üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucu elde edilen metal giderim verimleri, S-oksitleyici bakterilerin, H_2SO_4 kullanılarak gerçekleştirdiği kimyasal işlemler sonucu elde edilen metal giderim verimlerinden daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur.

Çizelge 2.2. Kirlenmiş sedimentlerin biyohidrometalurjik tedavileri üzerine AR-GE çalışmaları

Kullanılan bakteri türü	Tedavinin verimliliği (%)	Sıcaklık (°C)	Süre	Reaktör ölçek/türü	Düzeltilmiş pH	Kaynaklar
Sülfür oksitleyici bakteriler	Zn, Cd, Mn, Co ve Ni % 61-81, Cu % 21	35	21 gün	Kesikli reaktör	2.8	Seidel vd. (1998)
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> ve <i>Acidithiobacillus thioparus</i>	Cu % 95-96, Zn % 72-81 Pb % 16-60, Ni % 10-47	30	5 saat	Tam karıştırmalı kesikli reaktör	2-4 (<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>) 5-7 (<i>Acidithiobacillus thioparus</i>)	Chen vd., (2003)
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> ve <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Ni, Zn, Cu ve Cr >% 90, Pb % 60.4	37	18 gün	Sürekli reaktör	<2.0	Tsai vd., (2003)
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> ve <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Cu % 97-99, Zn % 96-98 Mn % 62-68, Ni % 73-87 ve Pb % 31-50	30	8 gün	Hava kaldırmalı reaktör	<4.0	Chen vd., (2004)

<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Cd % 80, Ni % 60	22 ± 2	5 gün	Kesikli reaktör	2.5	Kim vd., (2005)
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Zn, Cd, Ni % 70–90, Me % 67	30	28 gün	Sabit yatak reaktör	4	Seidel vd. (2006)
Fungal versus bacterial, <i>Acidithiobacillus</i> ve <i>Leptospirillum</i>	Mn % 77, Zn % 44, Cu % 12, Cd % 1.6, Pb <% 2		43 gün	Hava kaldırmalı reaktör	2.7	Sabra vd., (2011)
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> ve <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Cr, Cu ve Zn >% 80, Pb % 63	30	48 gün	Biyoreaktör	2 – 3.5	Akıncı ve Güven (2011)
Ototrofik Fe/S-oksitleyici bakteri (<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> , <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> , <i>Leptospirillum ferrooxidans</i>) ve heterotrofik Fe-indirgeyeci bakteriler (<i>Acidiphilium cryptum</i>)	Cr >% 88, Zn ve Ni >% 40	25	14 gün	Biyoreaktör	2.0	Beolchini vd., (2013)

2.4.Teknolojik Uygulama ve Patent Analizi

Kirlenmiş sedimentler için uygulanabilir iyileştirme yöntemleri Reis ve arkadaşları (2007) tarafından Çizelge 2.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Sediment iyileştirme teknolojilerinin tanımlanması (Reis vd., 2007)

Yerinde TEKNOLOJİLER		
Fiziksel / Kimyasal İşlemler		Kapatma
		Sınırlama bariyerleri
		Katılaşma / Sabitleme
		Kuşatılmış bertaraf tesisi
Yerinde olmayan TEKNOLOJİLER		
Biyolojik Süreçler		Bulamaç
		Sınırlama alanları
		Gübreleme
Fiziksel / Kimyasal İşlemler		Kıskaçlama
		Oksidasyon
		Klorsuzlaştırma
		Katılaşma / Sabitleme
		Temel çamur ayrımı
		Çözücü ekstraksiyon
		Carver-Greenfield Prosesi
		Toprak yıkama
		Sınırlama bariyerleri
Termal İşlemler	Termal İmha Teknolojileri	Yakma
		Piroliz
		Yüksek basınçlı oksidasyon
		Camlaştırma
	Termal Desorpsiyon Teknolojileri	X*TRAX Sistemi
		Desorpsiyon ve buharlaşma ekstraksiyonu
		Yüksek-Sıcaklık ısıt sistem
		Düşük-sıcaklık ısıt sistem
		Düşük-sıcaklık ısıt havalandırma
		Anaerobik termal işlemci

Uygulanan teknikler yerinde ve yerinde olmayan çalışmaları kapsamaktadır. Sediment taşınabilirliğinin yetersiz olmasından kaynaklanan zorluklardan dolayı yerinde uygulanan teknolojiler daha çok tercih sebebidir. Sonuçlara bakıldığında buharlaşma süreci, kirleticilerin açığa çıkmasına neden olan bir etmendir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. In-situ iyileştirme yönteminin başlıca avantajları ve dezavantajları

Avantajlar	Dezavantajlar
Göreceli olarak daha ucuz	Süreç kontrolünün eksikliği
Kirlenmiş sedimentlerin resüspansiyonu sonucu oluşan sonuçlar genellikle uzaklaştırma teknolojilerinden daha düşüktür	İyileştirme için gerekli çevresel şartların eksikliği
Deneyler, kirleticileri içermez	Yerinde olmayan iyileştirme yöntemlerine göre daha düşük arıtma verimi
Sedimentlerin maruz kaldığı tutulmayı azaltmaktadır	Yerinde iyileştirme yöntemleri ile sınırlı deneyim

Kirlenmiş sedimentlerin yönetimi/iyileştirilmesi için bir dizi özel süreç patentlenmiştir. Bu süreçlerden yerinde uygulama Çizelge 2.5; yerinde olmayan uygulama Çizelge 2.6'da gösterilmiştir. Her iki uygulamada da deniz kirliliğine sürdürülebilir alternatifler sunulması amaçtır (Avrupa Patent Ofisi, 2014).

Çizelge 2.5. Metallerle kirlenmiş sedimentlerin yerinde tedavisine ilişkin başlıca patentler (Avrupa Patent Ofisi, 2014)

Yıl	Kod	Başlık	Tanım
2011 2013	WO2011061300 US2013193066	Kirlenmiş sedimentlerin temizlenmesi için yöntem	Metaller ve poliklorlu bifeniller ile kirlenmiş alanları iyileştirme için anaerobik mezofilik bakteri
2009	JP2009074301	Zararlı kimyasal madde difüzyonu önleyici mat	Aktif kapama katmanı
2009	WO2009038476	Kirlenmiş sedimentlerin yüzeyleri boyunca aktif bir kapatma tabakası oluşturmak için yöntem ve üretim	Aktif kapama katmanı
2008 2009	WO2008070293 US2009103983	Kirlenmiş sedimentin yerinde tedavisi için düşük etkili dağıtım sistemi	Emici malzeme, bentonit ve kum karışımı
2008	KR20080099092	Temizletilmemiş reaktiflerle yerinde sediment arıtma tesisi, prosesi ve bu yöntemle nehir, göl ve rezervuarın temizlenmesi	Dekontaminasyona yönelik çözümler için enjeksiyon aygıtı
2006	US2006051162	Sulu bir ortamdaki kirlenmiş sedimenti iyileştirme için döner tutma aracı	Kirlenmiş sediment içeren silindirik dönen ekipman özel reaktifler ile tedaviye olanak sağlar
2003	KR20030097120	Sediment iyileştirme faktörü ve yerinde sediment iyileştirme yöntemi	Elektron alıcısı ile zenginleştirilmiş emici malzeme
2002 2005	CA2441259 US2005046055	Çevresel iyileştirme yöntemi ve cihazı	Gaz mikro-kabarcıklarının ince bir tabaka ile kaplanması
2002	US2002151241	Kirlenmiş sedimentlerin iyileştirilmesi için reaktif geokompozit	Aktif kapama katmanı
2000	FR2781702	Deniz yosunu hidrolizatının içeriği ile kirlenmiş toprak, çamur ve sedimentlerin rehabilitasyonu	Deniz yosununun hidrolizatından oluşan emici malzeme,
1993	US5256001	Sualtı kirlenmiş malzemenin yerinde tedavisi için silindirik sistem	Kirlenmiş sediment içeren silindirik ekipman çimentolu malzemenin enjeksiyonuna olanak sağlar
1993	WO9301899	Sualtı kirlenmiş malzemenin yerinde tedavisi için sistem	Çimentolu malzeme enjeksiyonu

Çizelge 2.6. Metallerle kirlenmiş sedimentlerin yerinde tedavisine ilişkin başlıca patentler (Avrupa Patent Ofisi, 2014)

Yıl	Kod	Başlık	Tanım
2014	CN103496833	Derinlerdeki sediment kirliliği ex-situ tedavi yöntemiyle modülerleştirilmiş	Çimento ve kireç ile stabilizasyon / katılaşma
2011	KR20110008515	Ağır metal stabilizasyon yöntemi ile kontamine sedimentlerin temizlenmesi	Apatit üzerine sorpsiyon
2008	EP1914017	Kirlenmiş toprak ve sedimentlerin tedavi yöntemi	Karışık kirlenme için termik desorbsiyonu takiben stabilizasyon / katılaşma
2007	SI22156	İleri oksidasyon kullanılarak toprak ve sedimentlerin temizlenmesi	Karışık kirlenme için kenetleme maddeleri ile ileri oksidasyon uygulanarak sediment yıkama tamamlanır
2007	EP1787734	Kapalı bir proses döngüsü içinde ağır metallerin, radyonüklitler ile kirlenmiş sedimentlerin iyileştirilmesi için ileri oksidasyon proseslerinin kullanılması	Karışık kirlenme için kenetleme maddeleri ile ileri oksidasyon uygulanarak sediment yıkama tamamlanır
2004	KR20040087861	Sulak alan inşa edilerek sediment tedavi yöntemi	Fitoremedasyon
2004	JP2004276019	Kirlenmiş çamur ve diğer kontamine sedimentlerin tedavi metodu	Taş tozu ve bentonit üzerine soğurma
2003	KR20030062988	Iyileştirme, temizlenmiş sedimentin susuzlandırılması, vakum yöntemiyle maden takibi ve elektrokinetik olaylar	Elektrokinetik iyileştirme

2002	KR20020013016	Kirlenmiş sediment/toprak ve bunların ekipmanları için biyolojik iyileştirme yöntemi	Aerobik bulamaç biyoreaktör, mikrobiyel konsorsiyum (<i>Bacillus sp.</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> ve <i>Acinetobacter sp.</i>) ile aşılama ve kimyasal yüzey aktif
2002	CA2353225	Metallerin ekstraksiyonu için proses	Sediment yıkama
2001	WO0115823	İnce taneli toprak, kil ve siltten gelen kirlenici maddelerin uzaklaştırılması için cihaz ve yöntem	Sediment yıkama
2001	US6010624	Kirlenmiş sediment tedavi süreci	Çimento ve sorbentler ile stabilizasyon / katılaşma
2001	KR20010054440	Düşük sıcaklık ısıtma işlem ve kalsiyum bileşiği kullanılarak kirlenmiş sediment tedavi yöntemi	Kalsiyum karbonat ilavesinden sonra 600 °C'de ısıtma işlemi
1999	US5868940	Kirlenmiş doğal kaynaklar ve inşaat ürünleri imalatı için yerinde tedavi yöntemleri	Isıtma işlemi ve yapı malzemeleri üretimi
1994	US5292456	Radyonüklidlerin ve metallerin geri kazanımı ile atık bölgesi ıslahı	Fotolizi takiben sediment yıkama

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal ve Karakteristik Özellikleri

Università Politecnica Delle Marche Çevre Teknolojisi Laboratuvarlarında (İtalya, Ancona) yürütülen tez çalışmasında, Akdeniz'in Livorno (43° 33' 53.39" N, 10° 18' 2.79" E; Tyrrhenic Havzası, İtalya) ve Piombino limanlarından (42° 55' 54.58" N, 10° 32' 34.13" E; Tyrrhenic Havzası, İtalya) toplanan sediment örnekleri üzerinde çalışılmıştır. Van Veen grab yöntemiyle toplanan numuneler sırasıyla A ve B olarak adlandırılmıştır. Numune toplama işleminden sonra sediment örnekleri; çakıl veya benzeri yabancı maddelerden uzaklaştırılması için 2 mm altına elenmiştir. Böylece numune homojenizasyonu sağlanmış ve 4 °C'de saklanmıştır.

Deneylerde kullanılan numunenin tane boyutu çeşitli eleme teknikleri ve yöntemleriyle belirlenmiştir. Mineralojik karakterizasyon analizi X - ışını toz difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında biyoliç deneyleri ve karakterizasyon analizi için toplanan sediment örneklerinde bulunan su, toplam karbonat ve toplam organik madde (TOM) miktarları da belirlenmiştir (Philips X Pert 1830).

Biyoliç deneyleri, ototrofik Fe/S oksitleyici bakteri suşları (*Acidithiobacillus thiooxidans*, DSMZ 14887T) ile gerçekleştirilmiştir. Bu bakteri suşları İtalya'nın Marche bölgesinde bulunan Frassassi Mağarası'ndan (Grotte di Frassassi) temin edilmiştir. Bu suşlardan her birinin saf kültürleri Alman Kaynak Merkezi (German Resource Centre for Biological Material-DSMZ) tarafından sağlanmış ve her biri DSMZ talimatlarına göre belirlenmiş özel kültür ortamı içinde yetiştirilmiştir (www.dsmz.de). DSMZ 14887T ismiyle özel olarak adlandırılan kültür ortamı ile ATCC 1353'e ait 2 ayrı (AS1S0, Mu1a) mikroorganizma ile oluşturulan hücre kültürlerinden alınan numuneler sediment aşılama için kullanılmıştır. Sıvı ortam deneylerden her biri için fizyolojik bazal çözelti görevi görmektedir. Mikroorganizmalar $1,8 \times 10^8$ hücre/ml içermektedir.

3.2. Yöntemler

Deneysel çalışmalarda geleneksel liç yöntemlerine göre daha az yatırım maliyetine sahip, çevreye karşı daha duyarlı bir proses olan metal sülfürlerin bakteriler yardımıyla çözeltiye alınması ile gerçekleşen biyoliç yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemin amacı, liman sedimentlerinde biriken ağır metallerin kazanılması için ekonomik bir süreç geliştirilmesi ve metallerin geri kazanımına etki eden faktörlerin belirlenmesidir.

Livorno ve Piombino limanlarından toplanan numuneler üzerinde yürütülen deneysel çalışmalar farklı miktarlardaki mikroorganizma hacimlerine, farklı sürelerde biyoliç yöntemi uygulanarak her bir faktörün metal kazanımına olan etkisi Varyans analiz yöntemi (ANOVA) ile araştırılmıştır.

Deneysel koşulların etkilerinin belirlenebilmesi için Yates işaretleme yöntemi kullanılmıştır (Montgomery, 1991). Öncelikle faktörlerin metal kazanımına olan etkilerinin varyans analizleri ile belirlenebilmesi için Yates işaretleme yöntemi ve literatür araştırması sonrasında belirlenen faktör aralıklarına göre her deneysel aşama için bir deney tasarımı hazırlanmıştır.

3.2.1 Biyoliç deneyleri

İlk olarak Frassasi Mağarasından temin edilen bakteri suşları için uygun kültür ortamı (tiyosülfat ve demir içermeyen; ATCC 1353) Çizelge 3.1’de görülen besiyer ortamına göre hazırlanmıştır.

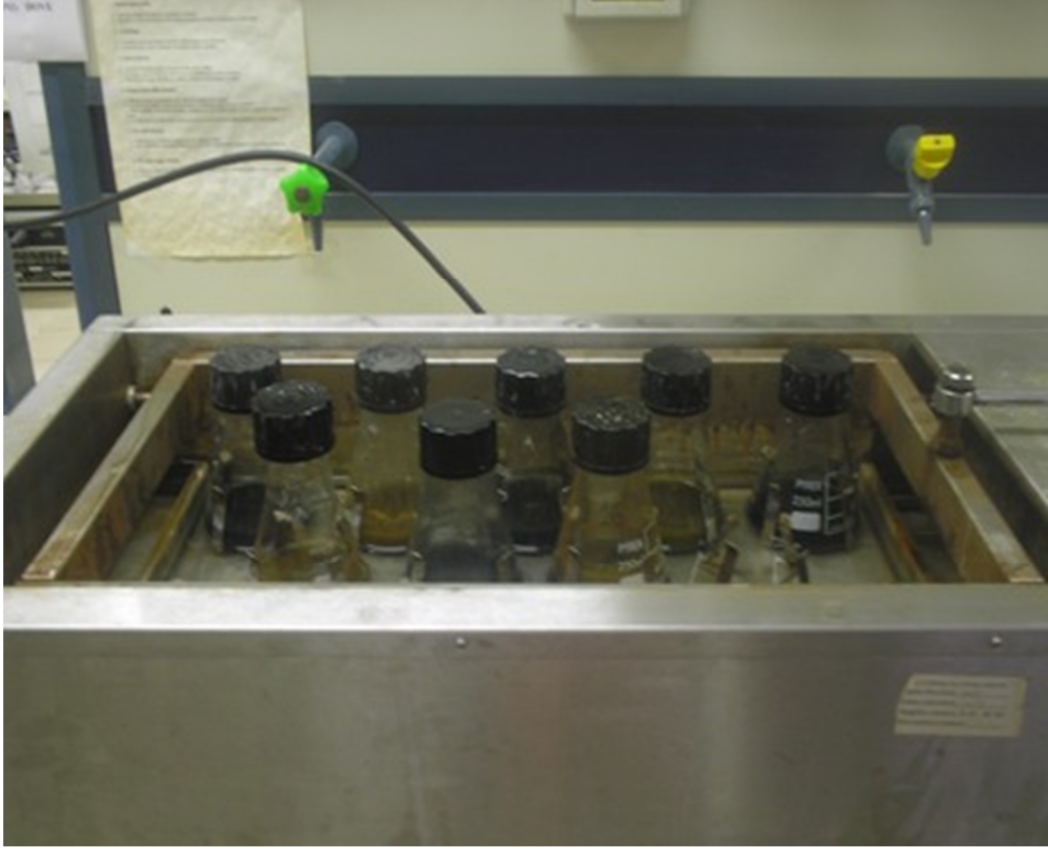
Çizelge 3.1. Besiyeri ortamının kimyasal içeriği

Reaktif	Miktar
KH_2PO_4	3 g
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.4 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0.5 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0.25 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	10.0 mg
Saf su	1.0 L

Hazırlanan besiyeri ortamına 5 g/L elementel sülfür (S^0) ilavesinden sonra pH değeri 4'e ayarlanmıştır. 121 °C'ye ulaşana kadar otoklavda bırakılan çözelti otoklav durdurulduktan sonra tekrar soğumaya başlayarak 50 °C'ye doğru düştüğünde otoklavdan alınarak soğutucuya konmuştur.

Liç deneylerine başlamadan önce sediment örneklerinin inorganik tuzlardan arındırılması için Livorno Limanından toplanan numunenin 20 g'ı 100 ml; Piombino Limanından toplanan numunenin 50 g'ı ise 200 ml saf su ile 2 saat boyunca yıkanmıştır. Sediment örnekleri yıkandıktan sonra filtrasyon işlemi için 2 gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş, sonrasında kuruması için etüve bırakılmıştır.

Öncelikle deneysel tasarım doğrultusunda belirlenen konsantrasyon değerlerinde (% 2'lik; 20 g/L katı örnek) 2 g sediment ve 100 ml hacimli kültür ortamları hazırlanmış, daha sonra belirlenen miktarlarda % 10'luk ve % 50'lik AS1S0 ve Mula mikroorganizmaları pipet ile ölçülerek ortama aktarılmıştır. İnokulum hacimlerine göre numuneler belirli miktarlarda hazırlandıktan sonra daha önceden otoklava konmuş Pyrex marka 250 ml'lik erlenmayerler içine aktarılmıştır. Oksijen transferini ve buharlaşma kaybını kontrol altında tutabilmek için Erlenmayerin ağızları pamukla kaplanmıştır. Daha sonra erlenmayerler önceden uygun sıcaklığa getirilmiş olan Şekil 3.1'de görülen ISCD BSD/D Dubnoff marka karıştırma su banyosu içine yerleştirilerek biyoliç deneyleri başlatılmıştır.

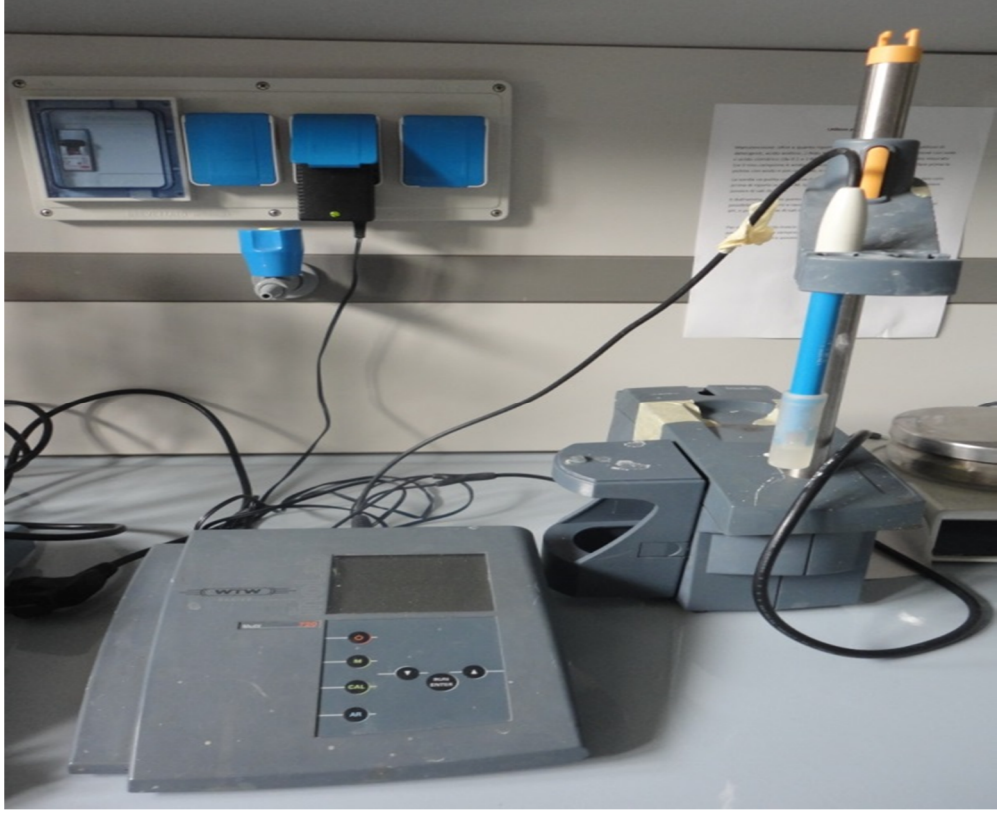


Şekil 3.1. ISCD BSD/D Dubnoff marka karıştırılmalı su banyosu biyoliç testleri

Başlangıç pH'ı 5M H₂SO₄ kullanılarak 2'ye ayarlanmıştır. Karıştırma hızı ve sıcaklığı bütün liç süreçlerinde sabit değerde tutulmuş (175 d/d; 25 °C) ve liç deneyleri 18 günlük bir süreç sonucunda tamamlanmıştır.

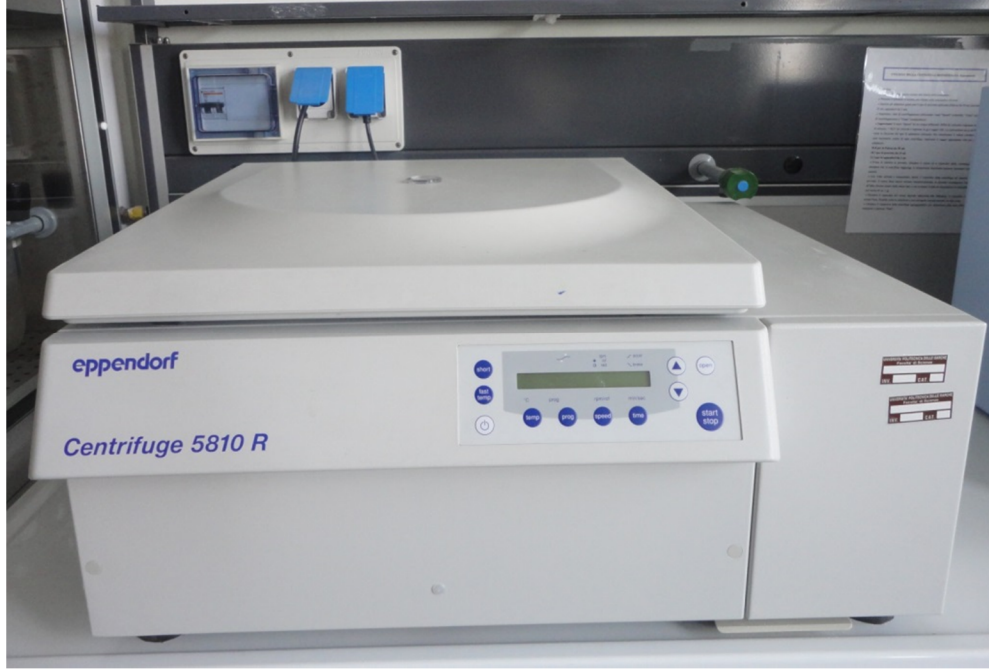
3.2.1.1. Analitik bulgular

Hazırlanan tüm kültür ortamlarının başlangıç anında ve inkubasyon süresince periyodik olarak (Başlangıç – 2.gün – 3.gün – 7.gün - 10.gün – 13.gün -14.gün - 16.gün - 18.gün), kalibre edilmiş WTW INOLAB MULTI 720 marka pH ve ORP (Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli) metre ile pH ve ORP ölçümleri yapılmıştır. ORP mili 3 M'lık KCl çözeltisinde Ag/AgCl referans elektrodu ile birlikte bulunan platin bir elektrottur.



Şekil 3.2. WTW INOLAB MULTI 720 marka pH ve ORP metre

Deney süresince belirlenen zaman aralıklarında (7.gün-18.gün) Erlenmayerlerden 2 ml'lik numuneler alınarak katı sıvı ayrımı için santrifüj cihazına (EPPENDORF 5810R) yerleştirilmiştir.



Şekil 3.3. EPPENDORF 5810R marka santrifüj cihazı

Numuneler santrifüj cihazında 25 °C’de 12000 d/d hızla 5 dakika boyunca ayırtırmaya tabii tutulmuşlardır.

Sonraki aşamada ise numuneler 1:10 oranında seyreltilmek üzere sıvı kısımdan alınan 0.5 ml’lik numune, daha önceden hazırlanmış 4.5 ml asitli saf su ((pH 2), HNO_3 +saf su) ile karıştırılarak 5 ml’lik deney tüplerine aktarılmış ve kimyasal analiz için hazır hale getirilmiştir. Daha önceden hazırlanan asitli saf suyun pH ölçümü, kalibre edilmiş pH metre (WTW INOLAB MULTI 720) ile yapılmıştır.

pH ve ORP ölçümlerinden sonra içinde numunelerin bulunduğu tüm deney tüplerinin ağızları parafilmle kaplanarak 4 °C’deki soğutucuda bekletilmiştir.

Soğutucuda bekletilen numunelerin metal içerik ve miktarlarının belirlenmesi için yapılan kimyasal analiz Rimine’de kurulmuş olan Gruppo C.S.A. Spa şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir.

Yates işaretleme yöntemine göre metal derişim ve kazanımlarına çeşitli faktörlerin etkilerinin araştırılması için tam faktöriyel tasarımda toplam 10 deney (8 deney +

orta noktalar için 2 adet tekrarlı kontrol deneyi) yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda araştırılan faktörler Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Tam faktöriyel deneylerde araştırılan faktörler

Faktörler	Sembol
Sediment	A
İnokulum hacmi, %	B
Liç süresi, gün	C

Livorno ve Piombino limanlarından toplanan sediment örneklerinden metal kazanımını amaçlayan biyoliç işleminde araştırılan faktörler ile deneylerde kullanılacak en düşük ve en yüksek faktör değerleri ve bu süreç için belirlenen deneysel tasarım Çizelge 3.3’de verilmiştir. Her deneyde küçük harfle sembolize edilen faktörler için en yüksek aralık değerleri kullanılmıştır, düşük değerde kullanılan faktörler sembolize edilmemiştir (Örneğin; ab; Piombino limanından toplanan, % 50 inokulum hacimli, 7 gün liç süresi olan deney koşullarını temsil etmektedir).

Laboratuvar ölçekli deneyler Çizelge 3.3’de gösterilen faktör planı ile uyumlu olarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3. Sediment örneklerinden metal kazanımı için yürütülen biyoliç işleminde araştırılan faktörler

Faktör		Düşük seviye	Yüksek seviye
A	Sediment	Livorno	Piombino
B	İnokulum hacmi, %	10	50
C	Liç süresi, gün	7	18

Çizelge 3.4. Sediment örneklerinden metal kazanımı için yürütülen biyoliç işlemi için hazırlanan tam faktöriyel deney tasarımı

Kod	Yates Düzeni	A (Sediment)	B (Hacim)	C (Süre)	A	B	C
A1	1	-	-	-	Livorno	10	7
B1	a	+	-	-	Piombino	10	7
A2	b	-	+	-	Livorno	50	7
B2	ab	+	+	-	Piombino	50	7
A1	c	-	-	+	Livorno	10	18
B1 (Tekrar1)	ac	+	-	+	Piombino	10	18
A2	bc	-	+	+	Livorno	50	18
B2	abc	+	+	+	Piombino	50	18
B1 (Tekrar2)	I	+	-	+	Piombino	10	18
B1 (Tekrar3)	II	+	-	+	Piombino	10	18

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

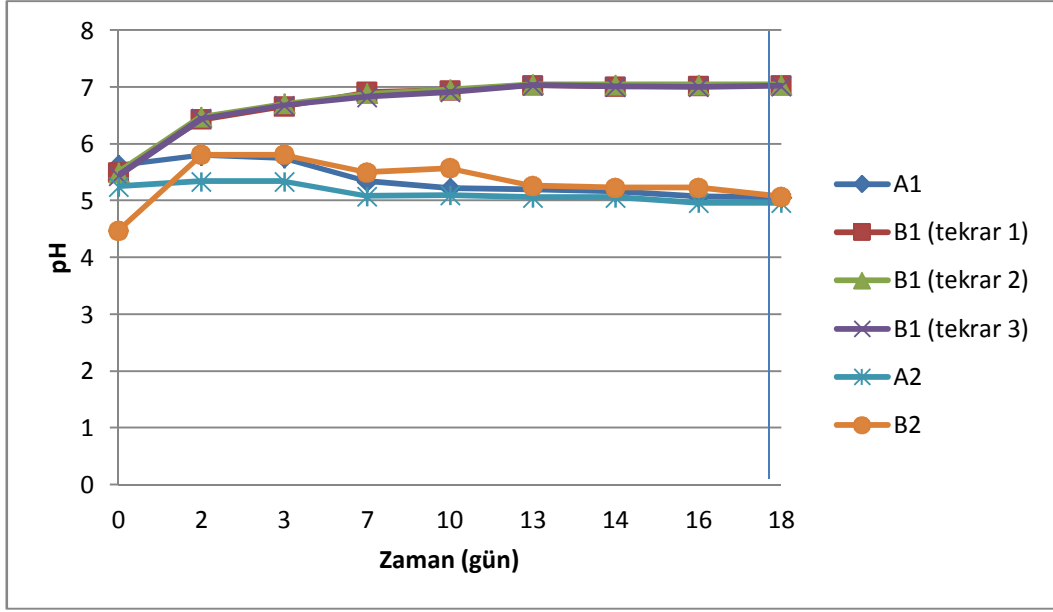
4.1. pH ve ORP Ölçüm Değerleri

İnkübasyon süresince periyodik olarak gerçekleştirilen pH ve ORP ölçüm değerleri sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Başlangıç anında ve inkübasyon süresince kalibre edilmiş pH metre ile periyodik olarak ölçümü gerçekleştirilen pH değerleri

Kod	Başlangıç	2.gün	3.gün	7.gün	10.gün	13.gün	14.gün	16.gün	18.gün
A1	5,63	5,8	5,75	5,34	5,22	5,2	5,16	5,07	5,06
B1 (Tekrar1)	5,50	6,43	6,66	6,91	6,94	7,03	7,01	7,02	7,03
B1 (Tekrar2)	5,50	6,48	6,71	6,89	6,96	7,05	7,04	7,04	7,04
B1 (Tekrar3)	5,44	6,45	6,68	6,83	6,91	7,03	7,01	7,00	7,02
A2	5,25	5,34	5,34	5,08	5,1	5,06	5,06	4,96	4,96
B2	4,47	5,81	5,81	5,5	5,57	5,26	5,23	5,23	5,07

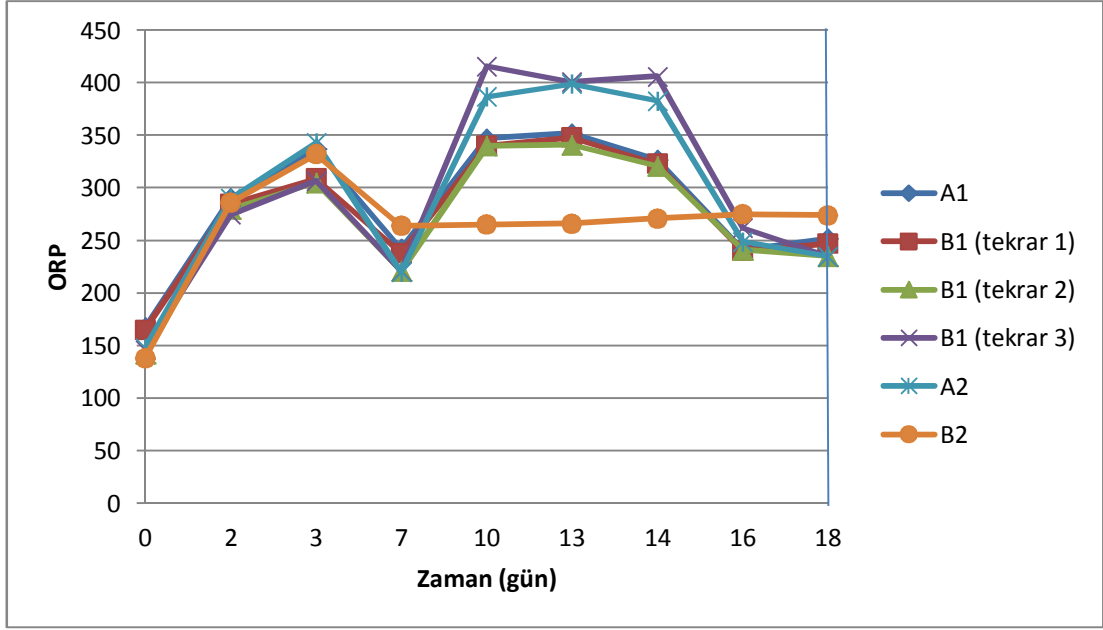
Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de başlangıç anında ve inkübasyon süresince kalibre edilmiş pH ve ORP metre ile periyodik olarak ölçümü gerçekleştirilmiş olan değerlerin grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.1. Hazırlanan kültür ortamlarının belirlenen zamana göre pH değerlerindeki değişim

Çizelge 4.2. Başlangıç anında ve inkübasyon süresince kalibre edilmiş ORP (oksidasyon redüksiyon potansiyeli) metre ile periyodik olarak gerçekleştirilmiş olan ölçüm değerleri

Kod	Başlangıç	2. gün	3. gün	7. gün	10. gün	13. gün	14. gün	16. Gün	18. gün
ORP	169	249	256	256	409	425	402	261	263
A1	167	290	337	242	347	352	327	241	252
B1 (Tekerar1)	165	285	309	238	340	348	323	240	247
B1 (Tekerar2)	142	280	305	221	340	341	321	241	235
B1 (Tekerar3)	146	275	307	221	416	401	406	262	235
A2	148	290	343	220	387	399	383	249	235
B2	138	286	332	264	265	266	271	275	274

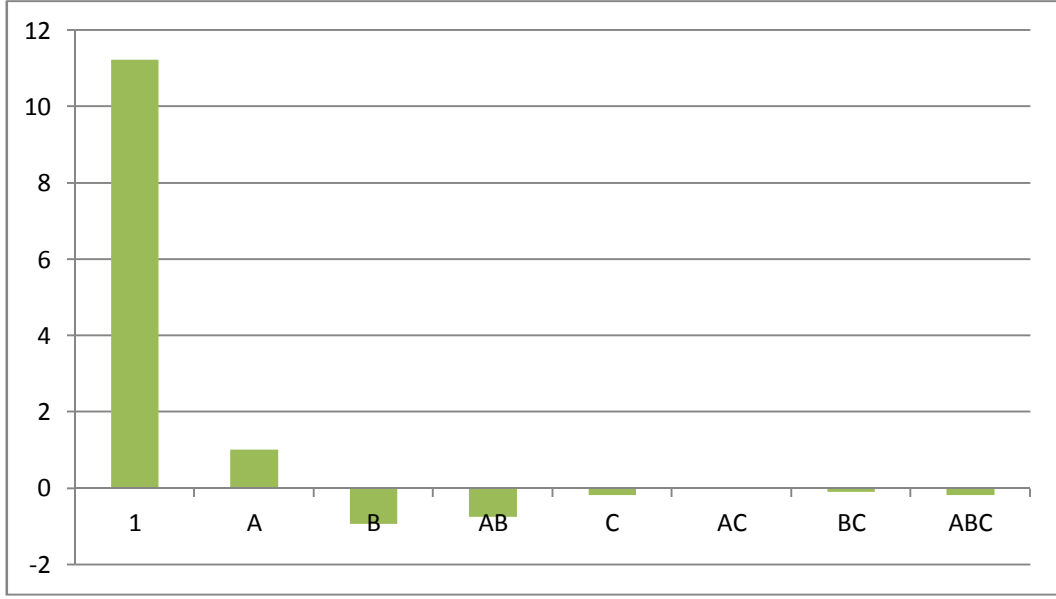


Şekil 4.2. Hazırlanan kültür ortamlarının belirlenen zamana göre ORP değerlerindeki değişim

Araştırılan faktörlerin pH ve ORP değerlerine yaptıkları etkilerin belirlenmesi ve bu etkileşimlere göre faktör ve aralık tayininin gerçekleştirilmesi ve ardından optimizasyonun sağlanması için ANOVA yürütülmüştür. Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 ile Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te pH ve ORP değerleri doğrultusunda oluşturulmuş ANOVA sonuçları yer almaktadır. Çizelgelere ve bunların doğrultusunda oluşturulan şekillere bakıldığında % 95'den fazla olan Spesifik Etki (S.E.) değerleri dikkate alınarak pH ve ORP değerlerine en fazla etki eden faktör bileşimleri gözlenmekte ve bu faktörlerin yaptıkları etkiler "Etki" değerleri olarak görülebilmektedir.

Çizelge 4.3. pH değerlerine göre elde edilen ANOVA Sonuçları

Deney Sayısı	A	B	C	Son pH	I	II	III	Kod	Etki (%)	Toplamların Karesi	F-Test	Spesifik Etki (%)
1	-	-	-	5,34	12,25	22,83	44,95	1	11,2375	252,5628125	275523,1	100
2	+	-	-	6,91	10,58	22,12	4,07	A	1,0175	2,0706125	2258,85	100
3	-	+	-	5,08	12,09	1,99	-3,73	B	-0,9325	1,7391125	1897,214	100
4	+	+	-	5,5	10,03	2,08	-3,01	AB	-0,7525	1,1325125	1235,468	100
5	-	-	+	5,06	1,57	-1,67	-0,71	C	-0,1775	0,0630125	68,74091	100
6	+	-	+	7,03	0,42	-2,06	0,09	AC	0,0225	0,0010125	1,104545	60
7	-	+	+	4,96	1,97	-1,15	-0,39	BC	-0,0975	0,0190125	20,74091	96
8	+	+	+	5,07	0,11	-1,86	-0,71	ABC	-0,1775	0,0630125	68,74091	99

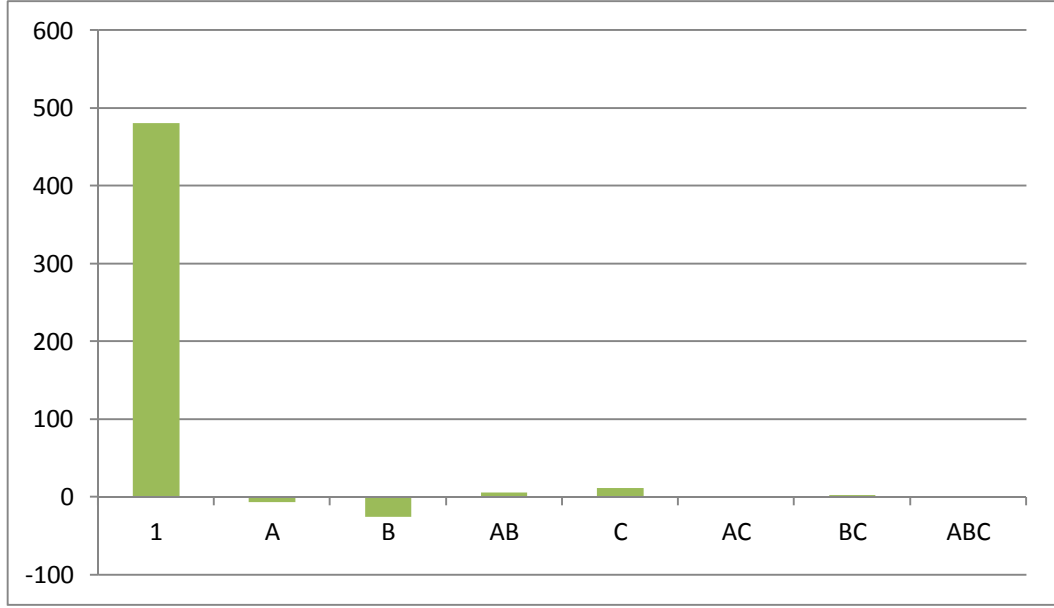


Şekil 4.3. Tam faktöriyel biyoliç prosesinde araştırılan faktörlerin pH değerlerine etkileri (A-Sediment örnekleri; B-İnokulum hacmi; C-Süre)

- Numunenin toplandığı bölge yani sediment tipi (A) ve inokulum hacim değerleri (B) sabit tutularak, sürenin (C) değişken olarak gerçekleştirildiği liç testlerinde değişken faktörün pH değerine etkisinin yok denecek kadar az olduğu görülmektedir.
- Sabit hacim ve sürede, farklı sedimentlerden toplanan numuneler ile gerçekleştirilen deneylerde pH değeri artış göstermektedir.
- Hacim (B) ise, pH değerleri üzerinde negatif etkiye sahiptir.

Çizelge 4.4. ORP değerlerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

Deney Sayısı	A	B	C	Son ORP	I	II	III	Kod	Etki (%)	Toplamların Karesi	F-Test	Spesifik Etki (%)
1	-	-	-	256	498	939	1924	1	481	462722	4611,847	100
2	+	-	-	242	441	985	-26	A	-6,5	84,5	0,842193	54
3	-	+	-	221	515	-15	-102	B	-25,5	1300,5	12,96179	93
4	+	+	-	220	470	-11	24	AB	6	72	0,717608	51
5	-	-	+	263	-14	-57	46	C	11,5	264,5	2,636213	76
6	+	-	+	252	-1	-45	4	AC	1	2	0,019934	100
7	-	+	+	235	-11	13	12	BC	3	18	0,179402	29
8	+	+	+	235	0	11	-2	ABC	-0,5	0,5	0,004983	5



Şekil 4.4. Tam faktöriyel biyoliç prosesinde araştırılan faktörlerin ORP değerlerine etkileri (A-Sediment örnekleri; B-İnokulum hacmi; C-Süre)

- Çizelge ve grafiğe bakıldığında, faktörlerin ORP üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir.
- ORP değerlerinin, başlangıç gününe kıyasla zamanla artan bir grafiği olduğu görülmektedir ve yaklaşık olarak en yüksek değerlere 13. günde ulaşılmıştır. Ancak değerler sonraki günlerde yine düşüş göstermektedir.

4.2. Biyoliç Deney Sonuçları

4.2.1. Biyoliç işlemi ile yapılan tam faktöriyel deney sonuçları

Tam faktöriyel tasarım ile uygulanan biyoliç işlemi sonucunda sedimentlerde bulunan Zn, Cr, As, Ni miktarları Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Tam faktöriyel biyoliç prosesi sonrasında sedimentlerin ağır metal miktarları

Kod	Sediment yeri, İnokulum hacmi	Kodlanmış Örnek Sıvı (µg/L)	Zn	Cr	As	Ni	Hacim (mL)	İnokulum tipi	Zn*0,1L (µg)	Cr*0,1L (µg)	As*0,1L (µg)	Ni*0,1L (µg)
A1	Livorno, % 10	2001	121	< 5	34	24	100	Ototrofik	0,0242	0	0,0068	0,0048
B1 (Tekrar1)	Piombino, % 10	2002	133	< 5	69	56	100	Ototrofik	0,0266	0	0,0138	0,0112
B1 (Tekrar2)	Piombino, % 10	2003	83	< 5	52	< 5	100	Ototrofik	0,0166	0	0,0104	0
B1 (Tekrar3)	Piombino, % 10	2004	49	< 5	51	< 5	100	Ototrofik	0,0098	0	0,0102	0
A2	Livorno, % 50	2005	146	< 5	28	40	100	Ototrofik	0,0292	0	0,0056	0,008
B2	Piombino, % 50	2006	112	< 5	70	17	100	Ototrofik	0,0224	0	0,014	0,0034
A1	Livorno, % 10	2007	439	< 5	16	65	100	Ototrofik	0,0878	0	0,0032	0,013
B1 (Tekrar1)	Piombino, % 10	2008	462	< 5	58	< 5	100	Ototrofik	0,0924	0	0,0116	0
B1 (Tekrar2)	Piombino, % 10	2009	347	< 5	50	< 5	100	Ototrofik	0,0694	0	0,01	0
B1 (Tekrar3)	Piombino,% 10	2010	352	< 5	56	< 5	100	Ototrofik	0,0704	0	0,0112	0
A2	Livorno, % 50	2011	342	< 5	34	60	100	Ototrofik	0,0684	0	0,0068	0,012
B2	Piombino, % 50	2012	639	< 5	94	< 5	100	Ototrofik	0,1278	0	0,0188	0

		Kodlanmış Örnek Katı (mg/Kg)	Zn	Cr	As	Ni	Sedimen t (g)		Zn*0,002k g (mg)	Cr*0,002k g (mg)	As*0,002kg (mg)	Ni*0,002k g (mg)
A1	Livorno, % 10	2019	190	157	11	86,4	2	Ototrofik	0,4678	0,314	0,0252	0,1858
B1 (Tekrar1)	Piombino, % 10	2020	884	121	37	42,2	2	Ototrofik	1,8604	0,242	0,0856	0,0844
B1 (Tekrar2)	Piombino, % 10	2021	968	106	37	42,5	2	Ototrofik	2,0054	0,212	0,084	0,085
B1 (Tekrar3)	Piombino, % 10	2022	767	92	33	40,7	2	Ototrofik	1,6044	0,184	0,0772	0,0814
A2	Livorno, % 50	2023	165	163	8	92,5	2	Ototrofik	0,3984	0,326	0,0228	0,197
B2	Piombino, % 50	2024	824	131	35	40,8	2	Ototrofik	1,7758	0,262	0,0888	0,0816

Çizelge 4.6'ya bakıldığında Livorno ve Piombino limanlarından toplanan numuneler oda sıcaklığında, 5 M H₂SO₄ kullanılarak başlangıç pH'ı 2 olan ortamda, 175 d/d devamlı karıştırma altında liç işlemine tabi tutulduktan sonra 18 gün sonunda maksimum % 19 Zn, % 30 As ve % 13 Ni geri kazanımının elde edildiği görülmektedir. Sedimentlerdeki Cr miktarı çok düşük olduğu için kazanıma etkisi görülmemektedir.

Çizelge 4.6. Tam faktöriyel biyoliç prosesi sonrasında sedimentlerin metal mobilizasyonu ve kazanım değerleri

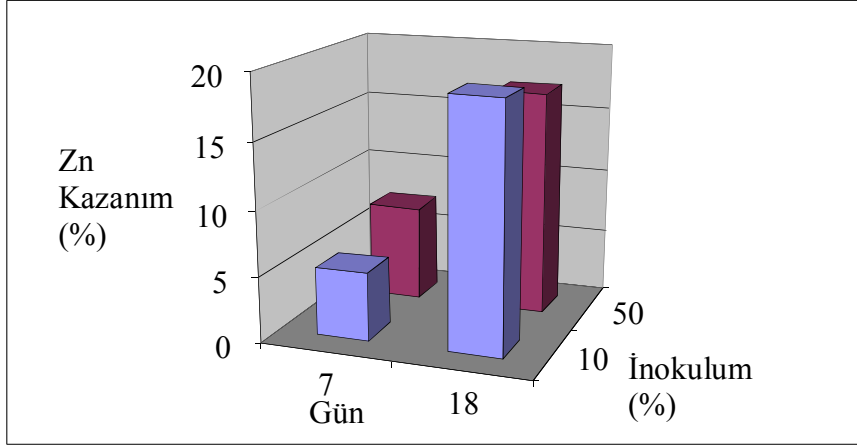
Kod	Sediment tipi/bölge	İnokulum (%)	Zaman (gün)	Zn (µg/kg)	Cr (µg/kg)	As (µg/kg)	Ni (µg/kg)
A1	Livorno	10	7	0,051731509	0	0,26984127	0,02583423
A1	Livorno	10	18	0,187687046	0	0,126984127	0,069967707
A2	Livorno	50	7	0,073293173	0	0,245614035	0,040609137
A2	Livorno	50	18	0,171686747	0	0,298245614	0,060913706
B1 (Tekrar1)	Piombino	10	7	0,014298	0	0,161214953	0,132701422
B1 (Tekrar1)	Piombino	10	18	0,049666738	0	0,135514019	0
B2	Piombino	50	7	0,012614033	0	0,157657658	0,041666667
B2	Piombino	50	18	0,071967564	0	0,211711712	0
B1 (Tekrar2)	Piombino	10	7	0,00827765	0	0,12381	0
B1 (Tekrar2)	Piombino	10	18	0,034606562	0	0,119047619	0
B1 (Tekrar3)	Piombino	10	7	0,006108202	0	0,123809524	0
B1 (Tekrar3)	Piombino	10	18	0,043879332	0	0,14507772	0

Çizelge 4.7. Tam faktöriyel biyoliç prosesi sonrasında sedimentlerin metal kazanım değerleri

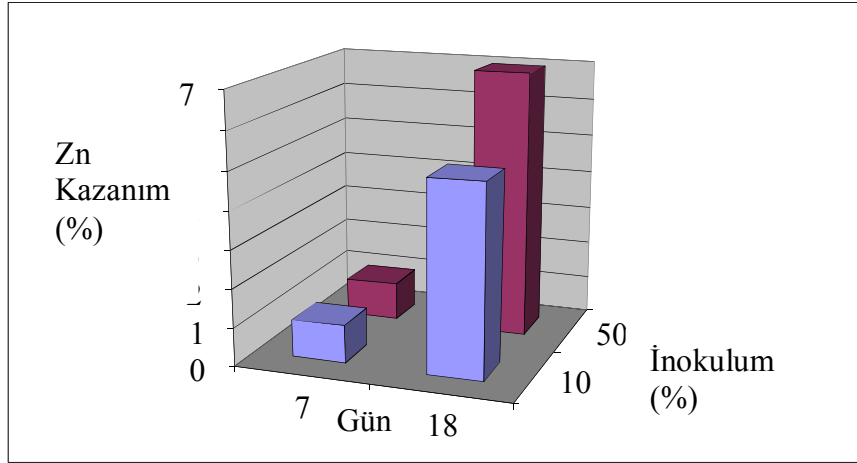
Kodlanmış Örnek Sıvı (µg/L)	Zn (%)	Cr (%)	As (%)	Ni (%)
2001	5	0	27	2.6
2007	19	0	12.7	7
2005	7	0	24.6	4.1
2011	17	0	29.8	6.1
2002	1	0	16.1	13.3
2008	5	0	13.6	0
2006	1	0	15.8	4.2
2012	7	0	21.2	0
2003	1	0	12	0
2009	3	0	12	0
2004	1	0	12	0
2010	4	0	15	0

Karıştırma hızı 175 d/d ve sıcaklık 25 °C olan çalışma koşullarında 18 gün süreyle gerçekleştirilen biyoliç testleri sonucunda Zn, % 19 uzaklaştırma verimi ile Livorno Limanından temin edilen sedimentin % 10 inokulum haciminde 18 gün boyunca inkübe edilmesiyle en yüksek değerine ulaşmıştır. As metali için, en yüksek kazanım değeri yaklaşık % 30 olup, Livorno Limanına ait sedimentin % 50 oranında mikroorganizma varlığında liç işlemine tabi tutulmasıyla elde edilmiştir. Ni ise, maksimum % 13'e ulaşan uzaklaştırma verimi ile Piombino Limanından toplanan numuneleri kullanarak gerçekleşen biyoliç uygulamalarında daha verimli sonuçlar aldığını göstermektedir.

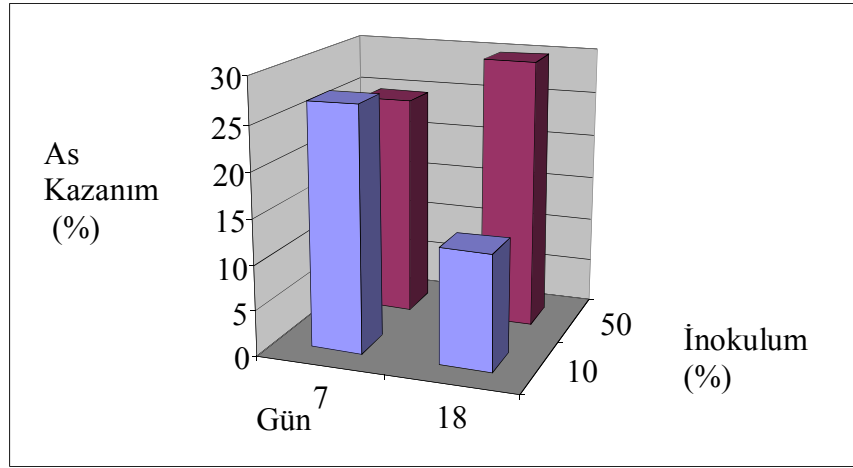
Şekil 4.5a,b; Şekil 4.6a,b ve Şekil 4.7a,b'de Zn, As, Ni metallerinin sedimentlerden kazanımı için yürütülen biyoliç işlemi sonucunda yukarıda görülen çizelgeler göz önüne alınarak oluşturulmuş Zn, As, Ni kazanım grafikleri verilmiştir.



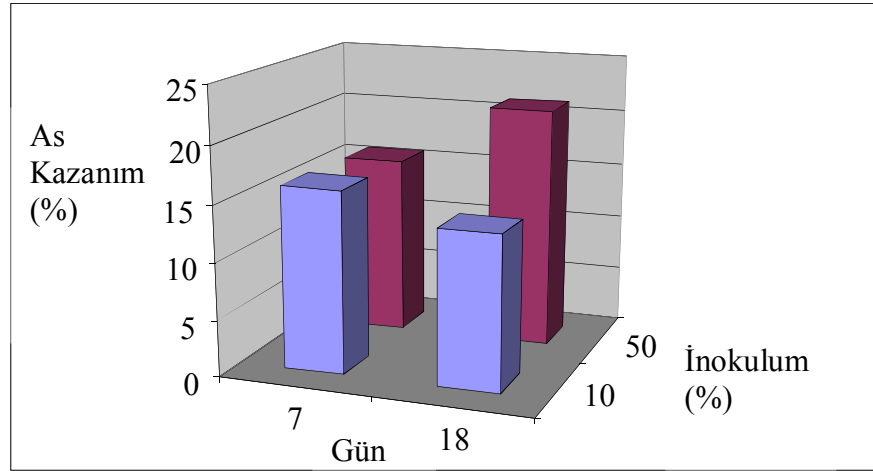
Şekil 4.5.a Livorno limanından toplanan sedimentler ile yapılan biyoliç prosesi sonucunda Zn elementine ait metal mobilizasyonu



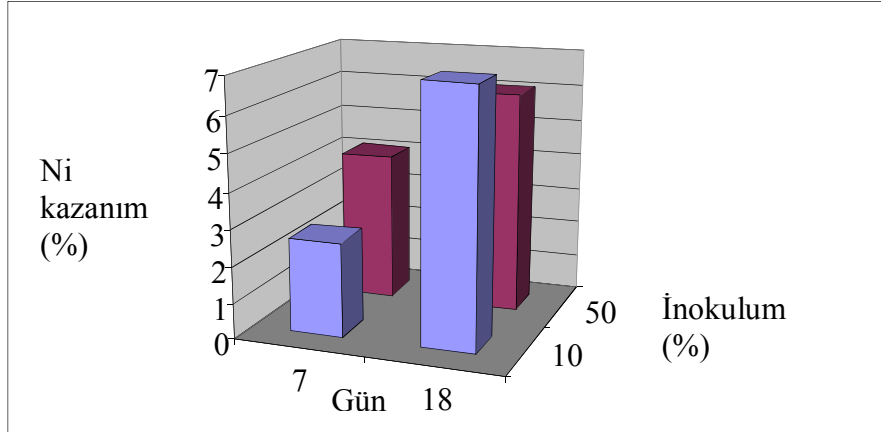
Şekil 4.5.b Piombino limanından toplanan sedimentler ile yapılan biyoliç prosesi sonucunda Zn elementine ait metal mobilizasyonu



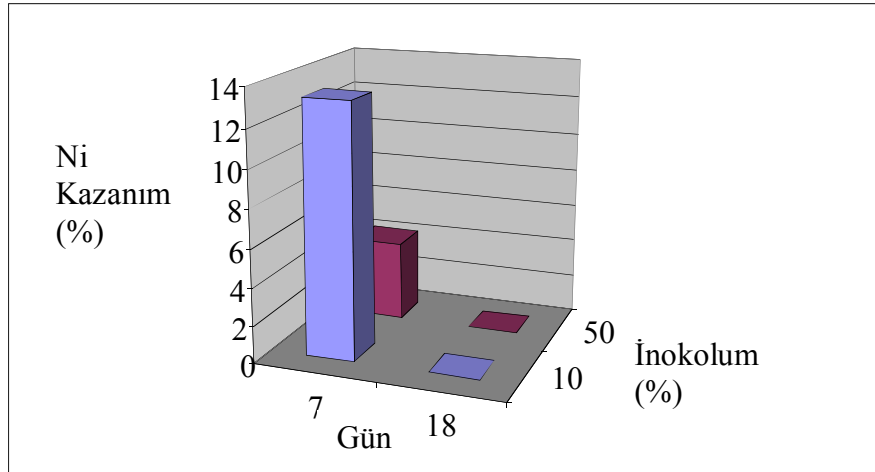
Şekil 4.6.a Livorno limanından toplanan sedimentler ile yapılan biyoliç prosesi sonucunda As elementine ait metal mobilizasyonu



Şekil 4.6.b Piombino limanından toplanan sedimentler ile yapılan biyoliç prosesi sonucunda As elementine ait metal mobilizasyonu



Şekil 4.7.a Livorno limanından toplanan sedimentler ile yapılan biyoliç prosesi sonucunda Ni elementine ait metal mobilizasyonu

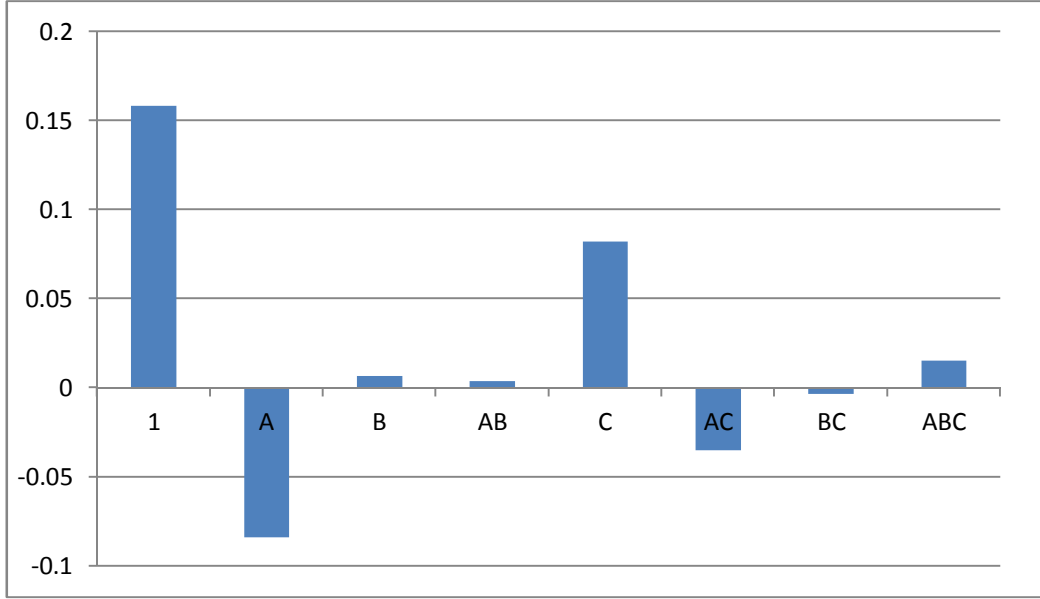


Şekil 4.7.b Piombino limanından toplanan sedimentler ile yapılan biyoliç prosesi sonucunda Ni elementine ait metal mobilizasyonu

Çizelge 4.8a,b,c ve Şekil 4.8a,b,c’de Zn, Cr, As ve Ni kazanım verileri doğrultusunda oluşturulmuş ANOVA sonuçları yer almaktadır. Çizelgelere ve bunların doğrultusunda oluşturulan şekillere bakıldığında %95’den fazla olan Spesifik Etki değerleri dikkate alınarak kazanıma en fazla etki eden faktör bileşimleri gözlenmekte ve bu faktörlerin kazanıma yaptıkları etkiler ‘Etki’ değerleri olarak görülebilmektedir.

Çizelge 4.8.a Zn kazanımı verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

Zn (%)	I	II	III	Kod	Etki (%)	Toplamların Karesi	F-Test	Spesifik Etki (%)
5	7	15	63	1	0,158236203	0,050077392	1322,7249	100
1	9	48	-34	A	-0,083963035	0,014099582	372,42093	100
7	24	-10	3	B	0,006544556	8,56624E-05	2,2626541	73
1	24	-24	2	AB	0,003763873	2,83335E-05	0,7483898	52
19	-4	2	33	C	0,082267845	0,013535997	357,53459	100
5	-6	1	-14	AC	-0,034906711	0,002436957	64,368839	98
17	-14	-2	-1	BC	-0,003394292	2,30424E-05	0,6086341	48
7	-10	4	6	AB C	0,015386689	0,0004735	12,506857	93

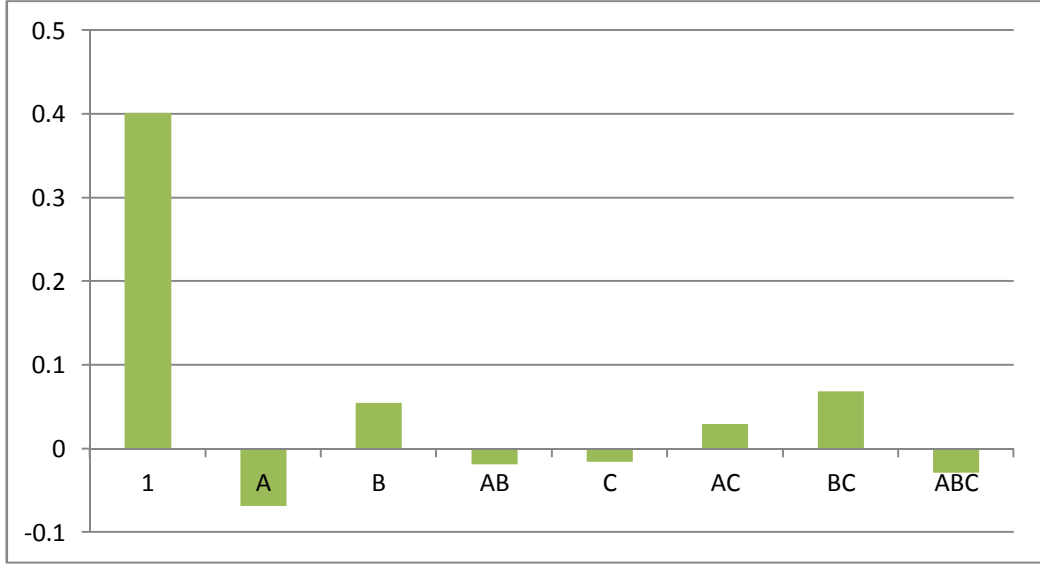


Şekil 4.8.a Tam faktöriyel biyoliç prosesinde araştırılan faktörlerin çinko kazanımına etkileri (A-Sediment örnekleri; B-İnokulum hacmi; C-Zaman)

- Sediment tipi (A) Zn kazanımı üzerinde negatif etkiye sahiptir. Diğer faktörler sabit tutulduğu takdirde Zn uzaklaştırılmasını olumsuz yönde etkileyerek kazanımı düşürmektedir.
- Sürenin (C), Zn kazanımı üzerinde pozitif etkisi olduğu görülmekte ve 18. gün sonunda uzaklaştırma verimi maksimum değeri olan %19'a ulaşmaktadır.
- İnokulum hacminin ise liç testlerinde Zn uzaklaştırması açısından önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir.
- Sediment tipi ve inokulum hacmi değişken olarak seçildiğinde kazanım olumlu yöndedir fakat bu artış çok yüksek miktarlarda değildir.
- Sediment tipi ve süre değişken, inokulum hacmi sabit tutulduğunda çinko kazanımı verimi düşmektedir.

Çizelge 4.8.b As kazanımı verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

As (%)	I	II	III	Kod	Etki (%)	Toplamların Karesi	F-Test	Spesifik Etki (%)
27,0	43,1	83,4	160,7	1	0,401695847	0,322719107	1008,889962	100
16,1	40,3	77,2	-27,5	A	-0,068646676	0,009424732	29,46375844	97
24,6	26,2	-19,7	22,0	B	0,054918662	0,006032119	18,85771293	95
15,8	51,0	-7,8	-7,4	AB	-0,018598464	0,000691806	2,162734766	72
12,7	-10,9	-2,8	-6,2	C	-0,015468111	0,000478525	1,495972754	65
13,6	-8,8	24,7	11,9	AC	0,029644671	0,001757613	5,494679722	86
29,8	0,9	2,1	27,5	BC	0,068810928	0,009469888	29,60492346	97
21,2	-8,7	-9,5	-11,6	ABC	-0,028933433	0,001674287	5,234184892	85

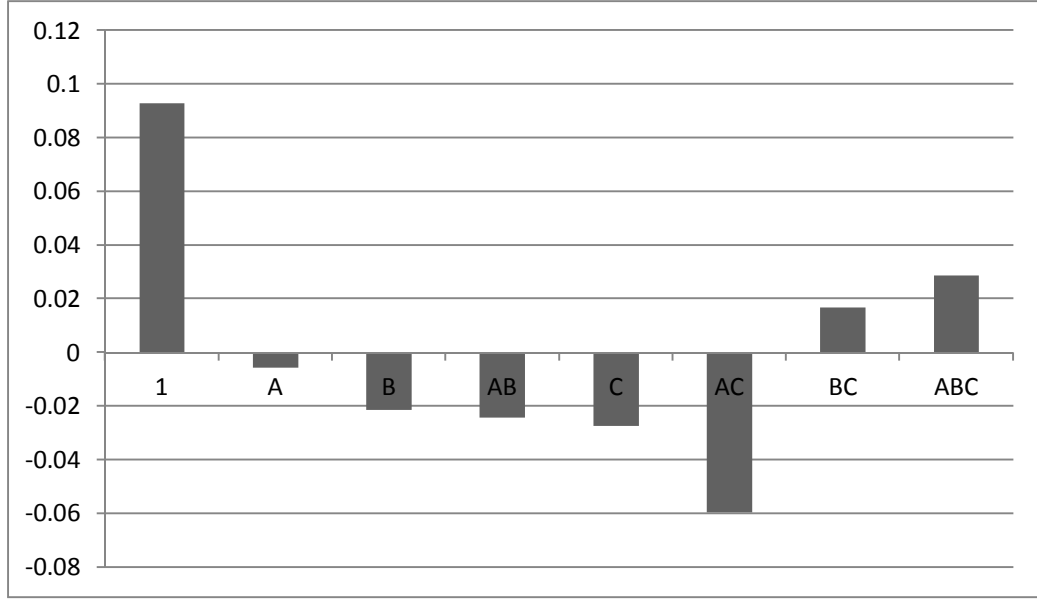


Şekil 4.8.b Tam faktöriyel biyoliç prosesinde araştırılan faktörlerin arsenik kazanımına etkileri (A-Sediment örnekleri; B-İnokulum hacmi; C-Zaman)

- Sediment tipi (A) faktörünün değişken olduğu liç testlerinde, uzaklaştırma verimindeki azalma nedeniyle kazanım negatif olarak etkilenmektedir.
- İnokulum hacmi (B) %50 iken As kazanımı % 30'a ulaşarak en yüksek değerindedir. İnokulum hacmi, As kazanımı üzerinde pozitif etkiye sahiptir.
- Zaman (C) faktörünün, As kazanımı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir.
- İnokulum hacmi ve süre sabit tutulan değerlerde arsenik kazanım veriminin arttığı gözlenmektedir.

Çizelge 4.8.c Ni kazanımı verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

Ni (%)	I	II	III	Kod	Etki (%)	Toplamların Karesi	F-Test	Spesifik Etki (%)
2,58	15,85	24,08	37,17	I	0,092923217	0,017269449	7,837676237	90
13,27	8,23	13,09	-2,30	A	-0,005739173	6,58762E-05	0,029897678	12
4,06	7,00	10,79	-8,53	B	-0,021328463	0,000909807	0,412912418	41
4,17	6,09	-13,09	-9,68	AB	-0,024188915	0,001170207	0,531094279	46
7,00	10,69	-7,63	-10,99	C	-0,027482511	0,001510577	0,685569768	51
0	0,11	-0,91	-23,88	AC	-0,059701533	0,007128546	3,235264686	79
6,09	-7,00	-10,58	6,72	BC	0,016801462	0,000564578	0,25623177	34
0	-6,09	0,91	11,49	ABC	0,028715916	0,001649208	0,748486875	52



Şekil 4.8.c Tam faktöriyel biyoliç prosesinde araştırılan faktörlerin nikel kazanımına etkileri (A-Sediment örnekleri; B-İnokulum hacmi; C-Zaman)

- Sediment tipi (A), İnokulum hacmi (B) ve Zaman (C) faktörlerinin her biri Ni kazanımı üzerinde negatif etkiye sahiptir.

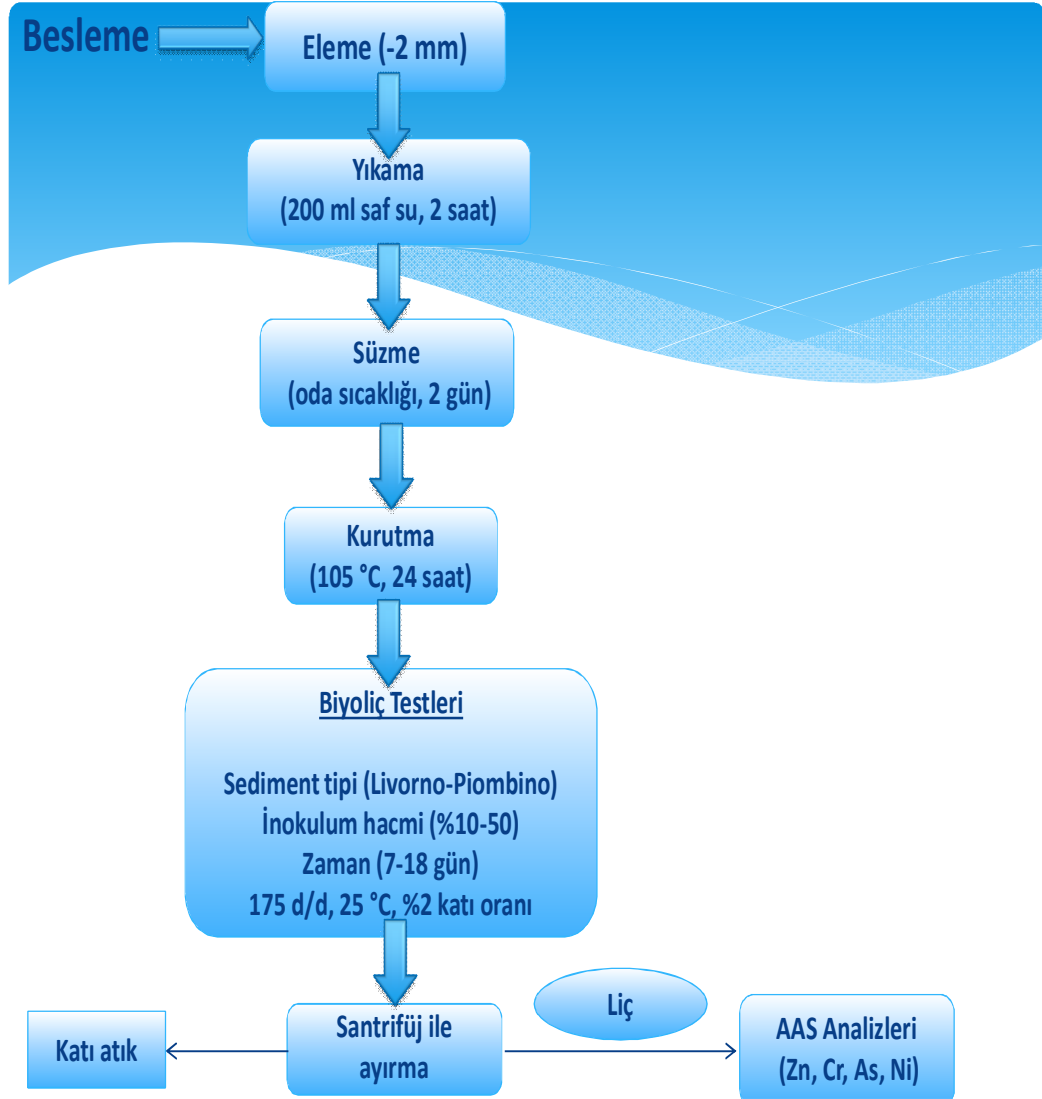
5. SONUÇLAR

Toplanan sedimentlerin kimyasal içeriğinin ve mineralojik bileşiminin belirlenebilmesi için XRD analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre Livorno limanına ait sediment numunesinin liç öncesi 217 mg/kg Zn, 160 mg/kg Cr, 12 mg/kg As ve 95,7 mg/kg Ni, liç sonrası 190 mg/kg Zn, 163 mg/kg Cr, 11 mg/kg As ve 92,5 mg/kg Ni içerdiği belirlenmiştir. Aynı şekilde Piombino limanına ait sediment numunesinin ise 906 mg/kg Zn, 113 mg/kg Cr, 42 mg/kg As ve 42 mg/kg Ni, liç sonrası ise 968 mg/kg Zn, 131 mg/kg Cr, 37 mg/kg As ve 42,5 Ni içerdiği tespit edilmiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen maksimum Zn, As, ve Ni kazanımlarına göre; Frasassi Mağarası'ndan temin edilen bakteri suşları ile yapılan deneyler sonucunda sediment numunesinden, 5M H₂SO₄ ile başlangıç pH'ı 2 olarak ayarlanan, 175 rpm devamlı karıştırma altında ve oda sıcaklığında 18 gün sonunda maksimum %19 Zn, %30 As ve %13 Ni kazanımının elde edildiği görülmektedir. Sedimentlerdeki Cr miktarı %5'ten az olduğu için kazanıma etkisi görülmemektedir.

Deneyisel sonuçlar ve ANOVA sonuçları doğrultusunda sedimentlerden çinko, arsenic ve nikel metallerinin biyohidrometalurjik bir süreç olan liç yöntemi ile kazanımının mümkün olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Sediment örnekleri (A) karşılaştırıldığında Livorno limanına ait numunelerde Zn ve As kazanımı Piombino limanına ait olan numunelere kıyasla çok daha fazladır. Ni kazanımı ise Piombino limanına ait olan numunede %10 inokulum hacminde ve 7 gün süreyle gerçekleştirilen biyoliç işleminde en yüksek değerine ulaşmıştır. Zamanın (C), Zn kazanımına önemli derecede pozitif etkisi, Ni kazanımı üzerinde negative etkisi ve As kazanımı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Sıcaklığın metal kazanımlarında önemli bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1. Sedimentlerden metallerin geri kazanımı için önerilen akım şeması

Elde edilen sonuçlar çerçevesinde bu araştırmanın eksik kalmış yanları ve daha sonraki araştırmalar için yapılması gerekenler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Bu liç deneyleri bu numuneler için uygulanan başlangıç deneylerini oluşturmaktadır. Bu nedenle laboratuvar ortamında yapılmıştır ve kullanılan kimyasalların ve araştırılan faktörlerin (sediment örnekleri, inokulum hacmi ve zaman) başlangıç deneyleri için yeterli olduğu belirgin olsa da sürecin

geliştirilmesi için farklı kimyasalların ve farklı işletme faktörlerinin de araştırılması gerekmektedir.

Bu deneylerde numuneler için kullanılan bakteriler (*Acidithiobacillus thiooxidans*) etkili olmuştur ancak metallerin geri kazanımı için diğer liç reaktiflerindeki davranışların belirlenebilmesi ve optimizasyonun sağlanması için bu türdeki sedimentler ile daha detaylı araştırmaların yapılması gerekmektedir.

Bu deneyler yarı beslemeli (fed-batch) bir reaktörde yapılabilir. Bu sayede metallerin toksik etkileri de organizma üzerinde elimine edilmiş olabilir.

KAYNAKLAR

- Akçıl, A., Tuncuk, A., 2006. Kaolenlerin Safsızlaştırılmasında Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerin İncelenmesi, Kil Bilimi ve Teknolojisi 2, 59-69.
- Akinci, G., Guven, D.E., 2011. Bioleaching of Heavy Metals Contaminated Sediment by Pure and Mixed Cultures of *Acidithiobacillus* spp. *Desalination* 268, 221–226.
- Beolchini, F., Fonti, V., Ferella, F., Vegliò, F., 2010. Metal Recovery from Spent Refinery Catalysts by Means of Biotechnological Strategies. *J. Hazard. Mater* 178, 529–534.
- Beolchini, F., Fonti, V., Dell’Anno, A., Rocchetti, L., Vegliò, F., 2012. Assessment of Biotechnological Strategies for the Valorization of Metal Bearing Wastes, *Waste Management*. 32, 949–956.
- Beolchini, F., Fonti, V., Dell’Anno, A., Rocchetti, L., Vegliò, F., Pietrangeli, B., 2013. Chemical and Biological Strategies for the Mobilisation of Metals/Semi metals in Contaminated Dredged Sediments: Experimental Analysis and Environmental Impact Assessment, *Chemical and Ecology* 29, 415-426
- Blais, J.F., Tyagi, R.D., Auclair, J.C., 1992a. Bioleaching of Trace Metals from Sewage Sludge by Sulfur-oxidizing Bacteria. *J Environ Eng* 118, 690–707.
- Blais, J.F., Tyagi, R.D., Auclair, J.C., Huang, C.P., 1992b. Comparison of Acid and Microbial Leaching for Metal Removal from Municipal Sludge. *Water Sci Technol* 26, 197–206.
- Bortone, G., Arevalo, E., Deibel, I., Detzner, H., De Propriis, L., Elskens, F., Giordano, A., Hakstege, P., Hamer, K., Harmsen, J., Hauge, A., Palumbo, L., van Veen, J., 2004. Sediment and Dredged Material Treatment Synthesis of the SedNet Work Package 4 Outcomes 4, 225–232.
- Brierley, C.L., 2010. Management in Action-Biomining: Biomining Beckons. *Mining Magazine* 201, 324-328.
- Brierley, C.L., Brierley, J. a, 2013. Progress in Bioleaching: Applications of Microbial Processes by the Minerals Industries Appl. Microbiol Biotechnolgy 97, 7543–52.
- Brils, J., 2008. Sediment Monitoring and the European Water Framework Directive. *Ann. Ist. Super. Sanita* 44, 218–23.

- Buchanan J.B., 1971. Sediment In: Holme NA, McIntyre AD, editors. *Methods for the Study of Marine Benthos*. Oxford, Blackwell, 30–52.
- Chiang, Y.W., Santos, R.M., Ghyselbrecht, K., Cappuyns, V., Martens, J.A., Swennen, R., Van Gerven, T., Meesschaert, B., 2012. Strategic Selection of an Optimal Sorbent Mixture for In-situ Remediation of Heavy Metal Contaminated Sediments: Framework and Case Study. *J. Environ, Manage* 105, 1–11.
- Dodge, R.E., Vaisnys, J.R., 1977. Coral Population and Growth Patterns, Response to Sedimentation and Turbidity Associated with Dredging. *J. Mar. Res.* 35, 715-730.
- European Patent Office, ep.espacenet.com, April 2014.
- Fernandez, P., Vilanova, R.M., Martinez, C., Appleby, P., & Grimalt, J.O., 2000. The historical Record of Atmospheric Pollution Over Europe Registered in the Sedimentary PAH from Remote Mountain Lakes. *Environmental Science & Technology* 34, 1906–1913.
- Flood, V.S., Pitt, J.M., Smith, S.R., 2005. Historical and Ecological Analysis of Coral Communities in Castle Harbour (Bermuda) after more than a Century of Environmental Perturbation. *Marine Pollution Bull.* 51, 545–557.
- Fonti, V., Dell’Anno, A., Beolchini, F., 2013. Influence of Biogeochemical Interactions on Metal Bioleaching Performance in Contaminated Marine Sediment. *Water Res.* 47, 5139–52.
- Gadd, G.M., 2004. Microbial Influence on Metal Mobility and Application for Bioremediation. *Geoderma* 122, 109–119.
- Habashi, F., 1986. *Hydrometallurgy* 25(1).
- He, J., Chen, J.P., 2014. A Comprehensive Review on Biosorption of Heavy Metals by Algal Biomass. Materials, Performances, Chemistry and Modeling Simulation Tools. *Bioresource Technology* 160, 67–78.
- Hutchins, S.R., Davison, M.S., Brierley, J.A., Brierley, C.L., 1986. Microorganisms in Reclamation of Metals. *Ann Rev Microbiol* 40, 311–336.
- Jantzen, C.M., Pickett, J.B., Schumacher, R.F., 2001. Mining Industry Waste Remediated for Recycle by Vitrification. *Ceramic Transactions* 119, 65-74.
- Juwarkar, A.A., Singh, S.K., Mudhoo, A., 2010. Comprehensive Overview of Elements in Bioremediation. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol* 9, 215–288.

- Kelly, D.P., Wood, A.P., 2000. Reclassification of Some Speices of *Thibacillus* to the Newly Designated Genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. *Int J Syst Evol Microbiol* 50, 511–516.
- Kemper, W.D., Chapil, W.S., 1965. Size Distribution of Aggregates. In: Black CA, editor. *Methods of Soil Analysis. Part 1*. Wisconsin: American Society of Agronomy, 499–510.
- Keyvani, A., 2002. Road Pavement Constructing Using Recycled Steel cans, in: *Waste Management and the Environment*, in: Almorza D, Brebbia C.A., Sales D., Popov V. eds, WIT Press, 565-571.
- Kim, S.D., Bae, J.E., Park, H.S., Cha, D.K., 2005. Bioleaching of Cadmium and Nickel from Synthetic Sediments by *Acidithiobacillus ferrooxidans* *Environmental Geochemistry and Health* 27, 229–235
- Kim, S.J., Kara, S., Kayis, B., 2014. Economic and Environmental Assessment of Product Life Cycle Design, Volume and Technology Perspective. *Journal of Cleaner Production* 75, 75-85.
- Kinzler, K., Gehrke, T., Telegdi, J., Sand, W., 2003. Bioleaching – a Result of Interfacial Processes Caused by Extracellular Polymeric Substances (EPS). *Hydrometallurgy* 71, 83–88.
- Konishi, Y., Kubo, H., Asai, S., 1992. Bioleaching of Zinc Sulfide Concentrate by *Thiobacillus Ferrooxidans*. *Biotechnol Bioeng* 39, 66–74.
- Lapajne, V., Somen-Joksic, A., Mehle, J., Bidovec, A., Mrzel, I., 1999. Assessment of Pollution of the Sediments and Water of Skocjan Lagoon, Technical Report to the Ministry for Environment, Spatial Planning and Energy, Institute of Public Health of Maribor, Institute of Public Health of Koper, Veterinary Faculty of the University of Ljubljana, 73 pp.
- Larsen, J., 2000. Recent Changes in Diatom-Inferred pH, Heavy Metals, and Spheroidal Carbonaceous Particles in Lake Sediments Near an Oil Refinery at Mongstad, Western Norway. *Journal of Paleolimnology* 23, 343–363.
- Lozano, L.J., Juan, D., 2001. Technical Note Leaching of Vanadium from Spent Sulphuric Acid Catalysts. *Minerals Engineering* 14(5), 543-546.
- McNulty, T.P., 1998. Innovation Technology; Its Development and Commercialization, In: M.C. Kuhn, Eds., *Managing Innovation in the Minerals Industry*, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc, Littleton, Colorado, 1–14.

- Palma, L.D., Ferrantelli, P., 2005. Copper Leaching from a Sandy Soil, Mechanisms and Parameters Affecting EDTA Extraction, *J. Hazard. Mater* 122, 85–90.
- Palma, L.D., Mecozzi, R., 2007. Heavy Metals Mobilization from Harbour Sediments Using EDTA and Citric Acid as Chelating Agents. *J Hazard Mater* 147, 768–775.
- Palma, L.D., Mancini, D., Medici, F., 2012. Lab Scale Granulation Tests of Artificial Aggregate Production from Marine Sediments and Industrial Wastes. *Chemical Engineering Transactions* 28, 199-204.
- Panias, D., Taxiarchou, M., Douni, I., Paspaliaris, I. ve Kontopoulos, A., 1996. “Thermodynamic Analysis of the Reactions of Iron Oxides: Dissolution in Oxalic Acid”, *Canadian Metallurgical Quarterly* 35, 363-373.
- Parker, J.C., 1983. A Comparison of Methods Used for Measurement of Organic Matter in Sediments. *Chem Ecol.* 1, 201–210.
- Pellegrini D., Ausili A., Gabellini M., Morlino R., Mellara F., 1996. Metalli Pesanti e Idrocarburi Policiclici Aromatici Nei Sedimenti Nel Porto di Livorno da Sottoporre ad Escavo. *Atti XI Congresso AIOL, Sorrento.*
- Pellegrini, D., Ausili, A., Onorati, F., Ciuffa, G., Gabellini, M., Bigongiari, N., De Ranieri, S., 1999. Characterisation of Harbour and Coastal Sediments, Specific Destinations of Dredged Material. *Aquat. Ecosyst. Health Manag.* 2, 455–464.
- Peng, B., Gao, H., Chai, L., Shu, Y., 2008. Leaching and Recycling of Zinc from Liquid Waste Sediments. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18, 1269–1274.
- Peng, J.-F., Song, Y.-H., Yuan, P., Cui, X.-Y., Qiu, G.-L., 2009. The Remediation of Heavy Metals Contaminated Sediment. *J. Hazard. Mater.* 161, 633–40.
- Pozebon, D., Martins, P., 2002. Marine Sediment Analysis Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *At. Spectrosc* 23(4), 111-118.
- Renholds, J., In Situ Treatment of Contaminated Sediments. Technology Status Report Prepared for the U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office (Under a National Network of Environmental Management Studies Fellowship), Washington, D.C. December 1998.

- Rose, N.L., Rose, C.L., Boyle, J.F., Appleby, P.G., 2004. Lake-Sediment Evidence for Local and Remote Sources of Atmospherically Deposited Pollutants on Svalbard. *Journal of Paleolimnology* 31, 499–513.
- Rossetti, V.A., Palma, D.L., Medici, F., 2006. Production of Aggregate from Non-Metallic Automotive Shredder Residues, *Journal of Hazardous Materials* 137, 1089-1095.
- Sabbas, T., Polletini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelmar, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magel, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss-Assbichler, S., Klein, R., Lechner, P., 2003. Management of Municipal Solid Waste Incineration Residues. *Waste Manage* 23, 61–88.
- Somen-Joksic, A. and Lapajne, V., 2000. Research on Core Sediment Samples from the Skocjan Lagoon, Technical Report to the Ministry for Environment, Spatial Planning and Energy, Institute of Public Health Of Koper, Institute of Public health of Maribor, 51 pp.
- Somen-Joksic, A., Cepak, F., Lapajne, V., Vukovic, A., 2002. Monitoring of the Water Quality of Skocjan Lagoon, Technical Report to the Ministry for Environment, Spatial Planning and Energy, Institute of Public health of Koper, Institute of Public Health of Maribor, National Institute of Biology, 37 pp.
- Tabak, H.H., Lens, P., Hullebusch, E.D., Dejonghe, W., 2005. Developments in Bioremediation of Soils and Sediments Polluted with Metals and Radionuclides – 1. Microbial Processes and Mechanisms Affecting Bioremediation of Metal Contamination and Influencing Metal Toxicity and Transport. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* 4, 115–156.
- Tanner, P.A., Leong, L.S., Pan, S.M., 2000. Contamination of Heavy Metals in Marine Sediment Cores from Victoria Harbour , Hong Kong. *Mar. Pollut. Bullint* 40, 769–779.
- Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I. ve Kontopoulos, A., 1997a. Removal of Iron from Silica Sand by Leaching with Oxalic Acid, *Hydrometallurgy* 46, 215-227.
- Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I. ve Kontopoulos, A., 1997b. Dissolution of Hematite in Acidic Oxalate Solutions, *Hydrometallurgy* 44, 287-299.
- Torma, A.E., Itzkovitch, I.J., 1976. Influence of Organic Solvents on Chalcopyrite Oxidation Ability of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl Environ Microbiol* 32, 102–107.

- Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, M.B., Maya, S.M., Redmond, M.S., 1990. Toxicity of Cadmium in Sediments, the Role of Acid Volatile Sulfide. *Environ Toxicol Chem* 9, 1487–1502.
- Tyagi, R.D., Couillard, D., Tran, F., 1988. Heavy Metals Removal from Anaerobically Digested Sludge by Chemical and Microbiological Methods. *Environ Pollut* 50, 295–316.
- Ubaladini, S., Piga, L., Fornari, P. ve Massidda, R., 1996; “Removal of Iron from Quartz Sands: A Study by Column Leaching Using a Complete Factorial Design”, *Hydrometallurgy* 40, 369- 379
- Vegliò, F., Recinella, M., Massacci, P. ve Toro, L., 1994; Screening Tests, in the Study of Iron Oxide Leaching by Sucrose in Sulphuric Acid Solution Using Statistical Methods, *Hydrometallurgy* 35, 293-311.
- Watling, H.R., 2006. The Bioleaching of Sulphide Minerals with Emphasis on Copper Sulphides-a Review. *Hydrometallurgy* 84, 81–108.
- Watling, H.R., 2008. The Bioleaching of Nickel-Copper Sulfides. *Hydrometallurgy* 91, 70–88.
- Wong, L., Henry, J.G., 1984. Decontaminating Biological Sludge for Agricultural Use. *Water Sci Technol* 17, 575–586.
- Zhuang, Y., Allen, H.E., Fu, G., 1994. Effect of Aeration of Sediment on Cadmium Binding. *Environ Toxicol Chem* 13, 717–724.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sevda ÖZDEMİROĞLU

Doğum Yeri ve Yılı : İzmir, 1989

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce, İtalyanca

E-posta : sevda_3659@hotmail.com



Eğitim Durumu

Lise : İzmir Karataş Lisesi YDAL, İzmir – 2007

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık
Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü – 2012

Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği – 2014

Erasmus Öğrenci Değişim Programı, İtalya-Università
Politecnica delle Marche, Ancona 2013-2014

Mesleki Deneyim

Ege Seramik 2010

Çimentoş A.Ş. 2012

Masa Madencilik 2012

Yayınları

Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Tuncuk, A., Fonti, V., Beolchini, F., A
Review of Approaches and Techniques Used in Contaminated Sediments:
Metal Removal/Stabilisation by Chemical and Biological Processes, (Int.
Peer-Reviewed Journal, Imp. Factor: 3.398), June 2014 (in press).