

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Volkan İhsan ARSLAN

**BİYOLİÇ YÖNTEMİYLE ENDÜSTRİYEL HAMMADDELERDEN
SAFSIZLIKLARIN UZAKLAŞTIRILMASININ ARAŞTIRILMASI**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA - 2008

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOLİÇ YÖNTEMİYLE ENDÜSTRİYEL HAMMADDELERDEN
SAFSIZLIKLARIN UZAKLAŞTIRILMASININ ARAŞTIRILMASI**

Volkan İhsan ARSLAN
DOKTORA TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Bu tez 13/06/2008 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

İmza
Prof. Dr. Oktay BAYAT
DANIŞMAN

İmza
Prof. Dr. Yakup CEBECİ
ÜYE

İmza
Prof. Dr. Seyhan TÜKEL
ÜYE

İmza
Prof. Dr. Sadık DİNÇER
ÜYE

İmza
Doç. Dr.Mehmet YILDIRIM
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Maden Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından Desteklenmiştir.**

Proje No: MMF.2003.D.14

- **Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

BİYOLİÇ YÖNTEMİYLE ENDÜSTRİYEL HAMMADDELERDEN SAFSIZLIKLARIN UZAKLAŞTIRILMASININ ARAŞTIRILMASI

Volkan İhsan ARSLAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Oktay BAYAT

Yıl: 2008, Sayfa: 179

Jüri: Prof. Dr. Oktay BAYAT

Prof. Dr. Yakup CEBECİ

Prof. Dr. Seyhan TÜKEL

Prof. Dr. Sadık DİNÇER

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

Bu çalışmada, kaolen (Çan/Çanakkale), feldspat (Çine/Aydın) ve kuvars kumu (Feke/Adana) numunelerine biyoliç ve kimyasal liç yöntemleri uygulanmıştır. Biyoliç işlemlerinde Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) kültür koleksiyonundan temin edilen *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* bakterileri ve *Aspergillus niger* kullanılmıştır. Bakteriler ile yapılan biyoliç deneylerinde pH, katı oranı ve bakteri yoğunluğunun, mantarda ise sadece katı-sıvı oranının biyoliç işlemi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Her araştırılan parametrede; pH, sıcaklık, bakteri sayıları ve çözeltiye geçen Fe miktarları ölçülmüştür. Kimyasal liç deneylerinde ise Yates-ANOVA test tekniği kullanılarak katı oranı, sıcaklık ve oksalik asit derişimi parametrelerinin Fe ekstraksiyonları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Biyoliç deneylerinde *Aspergillus niger*'in etkili olduğu ve katı oranı arttıkça Fe çözünme veriminin düştüğü, bakteri yoğunluğu arttıkça da Fe çözünme veriminin arttığı belirlenmiştir. Kimyasal liç işleminde ise sıcaklık ve katı oranının etkin parametreler olduğu tespit edilmiştir. *Aspergillus niger* ile yapılan biyoliç deneylerinde Fe₂O₃ giderim verimleri; kaolen için %77,13, feldspat için %60,05 ve kuvars kumu için %47,70, kimyasal liç deneylerinde ise; kaolen için %94,89, feldspat için %67,23 ve kuvars kumu için %97,02 olarak tespit edilmiştir. Son olarak biyoliç deneyi sonuçları kinetik olarak irdelenmiş ve elde edilen reaksiyon hız katsayısı (k) değerleri ve korelasyon katsayısı (R²) değerleri, kaolen için 0,0675 gün⁻¹, 0,91; feldspat için 0,0375 gün⁻¹, 0,85 ve kuvars kumu için 0,0240 gün⁻¹, 0,90 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kaolen, Feldspat, Kuvars kumu, Biyoliç, Kimyasal liç

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF IMPURITIES FROM INDUSTRIAL RAW MATERIALS BY BIOLEACHING

Volkan İhsan ARSLAN

DEPARTMENT OF MINING ENGINEERING
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF CUKUROVA

Supervisor: Prof. Dr. Oktay BAYAT

Year: 2008, Pages: 179

Jury: Prof. Dr. Oktay BAYAT

Prof. Dr. Yakup CEBECİ

Prof. Dr. Seyhan TÜKEL

Prof. Dr. Sadık DİNÇER

Assoc. Prof. Dr. Mehmet YILDIRIM

In this study, bioleaching and chemical leaching methods were used for kaolin, feldspar and quartz sand. Bacteria as *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and fungus as *Aspergillus niger*, used in bioleaching, obtained from Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ). The effects of solids rate, bacterium density and particle size were investigated on the bioleaching experiments using bacteria. The effect of only solids ratio was investigated on the bioleaching experiments using fungus. For each parameter applied, pH, temperature, bacteria quantity and Fe content in the solution were measured. Using Yates-ANOVA experimental test technique, the effects of solids ratio, temperature and oxalic acids ratio were investigated on the chemical leaching experiments. *Aspergillus niger* was determined as an effective fungus in bioleaching experiments. Furthermore, solids ratio increased with decreasing dissolution ratios of Fe, increase of bacteria quantity resulted in increasing dissolution rates of Fe on the bioleaching experiments. Solids ratio and temperature were effective parameters on the chemical leaching. The removal of Fe₂O₃ was determined as: 77.13% for kaolen, 60.05% for feldspar and 44.70% for quartz sand for bioleaching experiments with *Aspergillus niger*. 94.89% for kaolen, 67.23% for feldspar and 97.02% for quartz sand for chemical leaching experiments. Finally, bioleaching experiment results were evaluated as kinetic. Values of k and R^2 were determined as 0.0675 day⁻¹, 0.91 for kaolin; 0.0375 day⁻¹, 0.85 for feldspar and 0.0240 day⁻¹, 0.90 for quartz sand.

Key Words: Kaolin, Feldspar, Quartz sand, Bioleaching, Chemical leaching

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 2002-2008 yılları arasında Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Oktay BAYAT'ın danışmanlığında DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

Çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen Hocam Prof. Dr. Oktay BAYAT'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmam sırasında tavsiyeleri ile karşılaştığım sorunları çözmemde yardımcı olan Prof. Dr. Sadık DİNÇER'e, Prof. Dr. Seyhan TÜKEL'e, Prof. Dr. M. Sabri ÇELİK'e, Prof. Dr. Fatih KÖKSAL'a, Doç. Dr. Hacı DEVECİ'ye, Doç. Dr. Ata Utku AKÇIL'a ve Doç. Dr. Belgin BAYAT'a teşekkür ederim.

Deney numunelerimin petrografik incelemelerinde yardımcı olan Öğr. Gör. Dr. Nil YAPICI'ya, Mineralojik analizlerin irdelenmesi ve değerlendirilmesinde yardımcı olan Doç. Dr. Suphi URAL'a, tez dönemi boyunca manevi desteğini gördüğüm Doç. Dr. A. Mahmut KILIÇ'a, başta Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Adem ERSOY olmak üzere tüm Bölüm personeline teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarında laboratuvar imkanlarından faydalandığım Çukurova Üniversitesi Biyoloji ve Toprak Bölümlerinin yönetici ve laboratuvar personellerine, deney numunelerinin temininde kolaylık gösteren Kale Maden A.Ş.'ye, Kaltun Madencilik A.Ş.'ye ve Camış Madencilik A.Ş.'ye, Ç.Ü. Su Ürünleri Fakültesinde organik asitlerin okunması için laboratuvarı ve HPLC cihazını kullanmama izin veren ve yardımcı olan Doç. Dr. Fatih ÖZOĞUL ve laboratuvar personeline, kimyasal analizlerin yapılmasında yardımcı olan Kimyager Ertuğrul ÇANAKÇI'ya teşekkür ederim.

Yaşamımın her döneminde benden desteklerini esirgemeyen rahmetli babam İhsan ARSLAN'a, annem Mesude ARSLAN'a ve ablam Arzu GÖNCÜ'ye, son olarak tez çalışmalarım esnasında zaman zaman ihmal ettiğim, manevi desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen eşim Dr. Saadet ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Kaolen.....	4
2.1.1. Kaolen Yataklarının Oluşumu.....	5
2.1.2. Kaolen Rezervi ve Kullanım Alanları.....	6
2.1.2.1. Dünya Kaolen Rezervi ve Kullanım Alanları.....	6
2.1.2.2. Türkiye Kaolen Rezervi ve Kullanım Alanları.....	7
2.2. Feldspat.....	8
2.2.1. Feldspat Yataklarının Oluşumu	9
2.2.2. Feldspat Rezervi ve Kullanım Alanları.....	10
2.2.2.1. Dünya Feldspat Rezervi ve Kullanım Alanları	10
2.2.2.2. Türkiye Feldspat Rezervi ve Kullanım Alanları	11
2.3. Kuvars Kumu.....	12
2.3.1. Kuvars Rezervi ve Kullanım Alanları	13
2.3.1.1. Dünya Kuvars Rezervi ve Kullanım Alanları	13
2.3.1.2. Türkiye Kuvars Rezervi ve Kullanım Alanları	14
3. BİYOLİÇ.....	16
3.1. Biyoliç Mekanizması	18
3.1.1. Doğrudan (Direkt) Biyoliç Mekanizması.....	19
3.1.2. Dolaylı (İndirekt) Biyoliç Mekanizması	20
3.2. Biyoliçte Etkili Olan Mikroorganizmalar	23
3.2.1. <i>Leptospirillum sp.</i>	25
3.2.2. <i>Aspergillus sp.</i>	26

3.2.3. <i>Acidithiobacillus sp</i>	29
3.2.4. Termofilik Bakteriler.....	31
3.3. Mikroorganizmaların Beslenmesi, İzolasyonu ve Üretilmesi.....	32
3.3.1. Ototrofik Mikroorganizmalar.....	32
3.3.1.1. Mezofilik Ototroflar.....	32
3.3.1.2. Termofilik Ototroflar.....	35
3.4. Bakterilerin Çözme Mekanizmaları.....	36
3.5. Biyoliçi Etkileyen Faktörler.....	37
3.5.1. Besi Ortamı.....	37
3.5.2. Oksijen (O ₂) ve Karbondioksit (CO ₂)	37
3.5.3. pH.....	38
3.5.4. Sıcaklık.....	38
3.5.5. Cevherin Kimyasal ve Mineralojik Bileşimi.....	39
3.5.6. Ağır Metaller.....	39
3.5.7. Organik Çözücüler.....	39
3.6. Bakterilerin Gelişme Evreleri.....	40
3.6.1. Kuluçka Evresi.....	41
3.6.2. Çoğalma Evresi.....	41
3.6.3. Duraklama Evresi.....	41
3.6.4. Ölüm Evresi.....	42
3.7. Biyooksidasyon.....	42
3.7.1. Biyooksidasyon Uygulamaları.....	42
3.8. Biyoliç Teknikleri.....	44
3.8.1. Laboratuvar Şartlarındaki Biyoliç Teknikleri.....	44
3.8.1.1. Kolon Liçi.....	44
3.8.1.2. Karıştırma Liçi.....	45
3.8.2. Endüstriyel Biyoliç Teknikleri.....	46
3.8.2.1. Yığın Liçi.....	46
3.8.2.2. Yerinde (In-Situ) Liç.....	47
3.8.2.3. Tank Liçi.....	48
4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	50

5. MATERİYAL VE METOT.....	60
5.1. Deney Numuneleri ve Hazırlanması.....	60
5.2. Petrografik İnceleme.....	66
5.3. Deneylerde Kullanılan Numunelerin Beyazlık Testleri.....	70
5.4. Deneylerde Kullanılan Mikroorganizma Kùltürleri ve Gelişme Ortamları.....	71
5.5. Mikroorganizmaların Sayımı.....	76
5.6. Biyoliç Deneyleri.....	78
5.7. Kimyasal Liç Deneyleri.....	80
6. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	82
6.1. Kimyasal Liç Deneyleri.....	82
6.1.1. Yates Deneysel Düzen Tekniğı.....	82
6.1.2. Deney Sonuçları ve ANOVA Analizi.....	83
6.2. Biyoliç Deneyleri.....	92
6.2.1. Kaolen Numunesine Biyoliç Deneyleri.....	92
6.2.1.1. <i>A. ferrooxidans</i> Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri.....	92
6.2.1.1.(1). pH'ın Etkisi.....	92
6.2.1.1.(2). Katı Oranının Etkisi.....	96
6.2.1.1.(3). Bakteri Konsantrasyonunun Etkisi	100
6.2.1.2. <i>A. ferrooxidans</i> + <i>A. thiooxidans</i> (<i>Mixed</i>) Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri	104
6.2.1.2.(1). pH'ın Etkisi.....	104
6.2.1.2.(2). Katı Oranının Etkisi.....	108
6.2.1.2.(3). Bakteri Konsantrasyonunun Etkisi	113
6.2.1.3. <i>Aspergillus niger</i> Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri	117
6.2.2. Feldspat Numunesine Biyoliç Deneyleri	121
6.2.2.1. <i>A. ferrooxidans</i> Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri	122
6.2.2.1.(1). pH'ın Etkisi	122
6.2.2.1.(2). Katı Oranının Etkisi.....	126
6.2.2.1.(3). Bakteri Konsantrasyonunun Etkisi	130
6.2.2.2. <i>A. ferrooxidans</i> + <i>A. thiooxidans</i> (<i>Mixed</i>) Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri	134

6.2.2.2.(1). pH'ın Etkisi.....	134
6.2.2.2.(2). Katı Oranının Etkisi.....	138
6.2.2.2.(3). Bakteri Konsantrasyonunun Etkisi	142
6.2.2.3. <i>Aspergillus niger</i> Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri	147
6.2.3. Kuvars Kumu Numunesine Biyoliç Deneyleri	151
6.2.3.1. <i>Aspergillus niger</i> Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri	152
6.3. Kinetik Değerlendirme.....	156
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	160
7.1. Sonuçlar.....	160
7.2. Öneriler.....	164
KAYNAKLAR	166
ÖZGEÇMİŞ.....	177

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA NO

Çizelge 2.1. Dünya Kaolen Rezervi.....	6
Çizelge 2.2. Türkiye Kaolen Rezervi.....	8
Çizelge 2.3. Dünya Feldspat Rezervi.....	10
Çizelge 2.4. Türkiye Feldspat Rezervi.....	11
Çizelge 2.5. Türkiye Kuvars Kumu Üreticileri.....	15
Çizelge 3.1. Kemosentetik Bakterilerin Optimum Sıcaklıklarına Göre Sınıflandırılması.....	24
Çizelge 3.2. 9K Besiyeri Bileşimi.....	34
Çizelge 3.3. LOPOSO Besiyeri Bileşimi.....	34
Çizelge 3.4. <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> 'ların Besiyeri Bileşimi.....	35
Çizelge 3.5. Termofilik <i>Acidithiobacillus</i> sp. Bakterileri için Besiyeri.....	35
Çizelge 5.1. Feldspat, Kaolen ve Kuvars Kumu Numunelerinin Kimyasal Bileşimi..	62
Çizelge 5.2. XRD Analizi Sonucunda Numunelerde Bulunan Bileşikler.....	64
Çizelge 5.3. <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> için Uygun Besiyeri.....	71
Çizelge 5.4. <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> için Uygun Besiyeri.....	71
Çizelge 5.5. <i>Aspergillus niger</i> için Uygun Besiyeri.....	72
Çizelge 6.1. Değişken Parametrelerin Değer Aralıkları.....	83
Çizelge 6.2. Değişkenlerin Yates Tekniğine Göre Sıralanışı.....	83
Çizelge 6.3. Kaolen Numunesi Deney Sonuçları ve ANOVA Analizi.....	85
Çizelge 6.4. Feldspat Numunesi Deney Sonuçları ve ANOVA Analizi.....	86
Çizelge 6.5. Kuvars Kumu Numunesi Deney Sonuçları ve ANOVA Analizi.....	87
Çizelge 6.6. Kaolen, Feldspat ve Kuvars Kumu için Uygun Kimyasal Liç Şartları...	91
Çizelge 6.7. pH'ın Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	92
Çizelge 6.8. Katı Oranının Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları..	96
Çizelge 6.9. Bakteri Konsantrasyonunun Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	100
Çizelge 6.10. pH'ın Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	105
Çizelge 6.11. Katı Oranının Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	109

Çizelge 6.12. Bakteri Konsantrasyonunun Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	113
Çizelge 6.13. Katı Oranının Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	117
Çizelge 6.14. pH'ın Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	122
Çizelge 6.15. Katı Oranının Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	126
Çizelge 6.16. Bakteri Konsantrasyonunun Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	130
Çizelge 6.17. pH'ın Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	134
Çizelge 6.18. Katı Oranının Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	138
Çizelge 6.19. Bakteri Konsantrasyonunun Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	143
Çizelge 6.20. Katı Oranının Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	147
Çizelge 6.21. Katı Oranının Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları.....	152
Çizelge 6.22. Üç Farklı Numuneye <i>Aspergillus niger</i> Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyinde Demirin Çözünme Hız Sabitleri (k) ve Lineer Regresyon Katsayıları (R^2)	159
Çizelge 7.1. Kaolen ve Feldspat Numunelerinin Beyazlık Değerleri.....	163
Çizelge 7.2. Kaolen Numunesinin Kimyasal Analizi ve Endüstrideki Kullanım Standartları.....	163
Çizelge 7.3. Feldspat Numunesinin Kimyasal Analizi ve Endüstrideki Kullanım Standartları.....	164
Çizelge 7.4. Kuvars Kumu Numunesinin Kimyasal Analizi ve Endüstrideki Kullanım Standartları.....	164

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA NO

Şekil 2.1. Kaolen.....	4
Şekil 2.2. Feldspat.....	9
Şekil 2.3. Kuvars Kumu.....	13
Şekil 3.1. Direk ve Dolaylı Biyoliç Mekanizmalarının Şematik Gösterimi.....	19
Şekil 3.2. Dolaylı Biyoliçte Tiyosülfat ve Polisülfid Mekanizmaları.....	22
Şekil 3.3. <i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	26
Şekil 3.4. <i>Aspergillus niger</i>	28
Şekil 3.5. <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	30
Şekil 3.6. <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	30
Şekil 3.7. <i>Sulfolobus sp.</i>	31
Şekil 3.8. Bakterilerin Gelişim Evreleri	40
Şekil 3.9. Refrakter Altın Cevherinin Biyoliçi.....	43
Şekil 3.10. Kolon Liçi.....	45
Şekil 3.11. Yığın Liçinin Şematik Görünümü.....	47
Şekil 3.12. Yerinde (In-Situ) Liçin Şematik Görünümü.....	48
Şekil 3.13. Tank Liçinin Şematik Görünümü.....	49
Şekil 5.1. Feldspat Numunesinin Tane İrilik Dağılımı.....	60
Şekil 5.2. Kaolen Numunesinin Tane İrilik Dağılımı	61
Şekil 5.3. Kuvars Kumu Numunesinin Tane İrilik Dağılımı.....	61
Şekil 5.4. Kaolen Numunesine Ait XRD Dağılımı.....	63
Şekil 5.5. Feldspat Numunesine Ait XRD Dağılımı	63
Şekil 5.6. Kuvars Kumu Numunesine Ait XRD Dağılımı.....	64
Şekil 5.7. Feldspat Numunesine Ait SEM Fotoğrafı.....	65
Şekil 5.8. Kaolen Numunesine Ait SEM Fotoğrafı.....	65
Şekil 5.9. Kuvars Kumu Numunesine Ait SEM Fotoğrafı.....	66
Şekil 5.10. Olympus Marka BH-2 Model Polarizan Mikroskop.....	67
Şekil 5.11. Feldspat Numunesine Ait İnce Kesit Fotoğrafı.....	68
Şekil 5.12. Kaolen Numunesine Ait İnce Kesit Fotoğrafı.....	69
Şekil 5.13. Kuvars Kumu Numunesine Ait İnce Kesit Fotoğrafı.....	69

Şekil 5.14. Keet Marka C-100 Model Dijital Beyazlık İndeksi Ölçme Cihazı.....	70
Şekil 5.15. Nüve Marka OT-32 Model Sterilizasyon Otoklavı.....	72
Şekil 5.16. Nüve Marka MN-120 Model Steril Kabin.....	73
Şekil 5.17. Daiki Marka KBLee-1001 Model Orbital Çalkalamalı İnkübatör.....	74
Şekil 5.18. <i>A. ferrooxidans</i> 'ın 7. Gün Sonundaki Demir Oksidasyonu.....	74
Şekil 5.19. <i>A. thiooxidans</i> 'ın 7. Gün Sonundaki Demir Oksidasyonu... ..	75
Şekil 5.20. <i>Aspergillus niger</i> 'in 7. Gün Sonundaki Üremesi.....	75
Şekil 5.21. Petroff-Hausser Bakteri Sayım Lamı Şematik Gösterimi.....	76
Şekil 5.22. Nikon Marka YS-100 Model Biyolojik Mikroskop.....	77
Şekil 5.23. Shimadzu Marka Yüksek Performanslı Sıvı Kromatograf Cihazı.....	79
Şekil 5.24. WTW Marka S-720 Model pH Metre Cihazı.....	79
Şekil 5.25. Velp Marka Are Model Manyetik Karıştırma Cihazı.....	80
Şekil 5.26. Perkin-Elmer 3100 Marka A.A.S. Cihazı.....	81
Şekil 6.1. Kaolen Deney Sonuçları ile Hesaplanan Değerler Arasındaki İlişki.....	89
Şekil 6.2. Feldspat Deney Sonuçları ile Hesaplanan Değerler Arasındaki İlişki.....	90
Şekil 6.3. Kuvars Kumu Deney Sonuçları ile Hesaplanan Değerler Arasındaki İlişki.....	90
Şekil 6.4. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler.....	93
Şekil 6.5. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri.....	93
Şekil 6.6. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları.....	95
Şekil 6.7. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe ₂ O ₃ Giderim Verimleri.....	96
Şekil 6.8. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler.....	97
Şekil 6.9. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri.....	97
Şekil 6.10. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları.....	98

Şekil 6.11. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Fe_2O_3 Giderim Verimleri.....	99
Şekil 6.12. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler.....	101
Şekil 6.13. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler.....	101
Şekil 6.14. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları	103
Şekil 6.15. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe_2O_3 Giderim Verimleri	104
Şekil 6.16. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler.....	105
Şekil 6.17. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri.....	106
Şekil 6.18. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları	107
Şekil 6.19. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Fe_2O_3 Giderim Verimleri	108
Şekil 6.20. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler.....	109
Şekil 6.21. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri.....	110
Şekil 6.22. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları	111
Şekil 6.23. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Fe_2O_3 Giderim Verimleri	112
Şekil 6.24. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler.....	114
Şekil 6.25. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri.....	115
Şekil 6.26. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	

Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları	115
Şekil 6.27. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe ₂ O ₃ Giderim Verimleri	116
Şekil 6.28. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler	118
Şekil 6.29. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri	118
Şekil 6.30. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Oksalik Asit Derişimleri	119
Şekil 6.31. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Sitrik Asit Derişimleri	120
Şekil 6.32. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Fe ₂ O ₃ Giderim Verimleri	121
Şekil 6.33. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler	123
Şekil 6.34. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler	123
Şekil 6.35. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları	124
Şekil 6.36. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Fe ₂ O ₃ Giderim Verimleri	125
Şekil 6.37. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler	127
Şekil 6.38. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler	127
Şekil 6.39. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları	128
Şekil 6.40. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Fe ₂ O ₃ Giderim Verimleri	129
Şekil 6.41. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler	131

Şekil 6.42. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler.....	131
Şekil 6.43. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları	132
Şekil 6.44. <i>A. ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe ₂ O ₃ Giderim Verimleri	133
Şekil 6.45. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler.....	135
Şekil 6.46. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri.....	135
Şekil 6.47. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları	137
Şekil 6.48. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Fe ₂ O ₃ Giderim Verimleri	137
Şekil 6.49. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler.....	139
Şekil 6.50. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri.....	139
Şekil 6.51. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları	141
Şekil 6.52. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Fe ₂ O ₃ Giderim Verimleri	142
Şekil 6.53. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler.....	144
Şekil 6.54. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri.....	144
Şekil 6.55. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları	145
Şekil 6.56. <i>A. F. + A.T. (Mixed)</i> ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan	
Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe ₂ O ₃ Giderim Verimleri	146
Şekil 6.57. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	

Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler.....	148
Şekil 6.58. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri.....	148
Şekil 6.59. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Oksalik Asit Derişimleri.....	149
Şekil 6.60. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Sitrik Asit Derişimleri.....	150
Şekil 6.61. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Fe ₂ O ₃ Giderim Verimleri	151
Şekil 6.62. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler.....	153
Şekil 6.63. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri.....	153
Şekil 6.64. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Oksalik Asit Derişimleri.....	154
Şekil 6.65. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Ortamdaki Sitrik Asit Derişimleri.....	155
Şekil 6.66. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç	
Deneylerinde Elde Edilen Fe ₂ O ₃ Giderim Verimleri	156
Şekil 6.67. Kaolen Numunesine <i>Aspergillus niger</i> ile Biyoliç Deneyinde	
Fe Çözünme Hızının Zamana Karşı Değişimi.....	157
Şekil 6.68. Feldspat Numunesine <i>Aspergillus Niger</i> ile Biyoliç Deneyinde	
Fe Çözünme Hızının Zamana Karşı Değişimi.....	158
Şekil 6.69. Kuvars Kumu Numunesine <i>Aspergillus niger</i> ile Biyoliç Deneyinde	
Fe Çözünme Hızının Zamana Karşı Değişimi.....	158
Şekil 6.70. Kaolen, Feldspat ve Kuvars Kumunun Kinetik Değerlendirmesinde	
Fe Çözünme Hızlarının Şematik Olarak Karşılaştırılması.....	159

1. GİRİŞ

Mikroorganizmaların bulundukları ortam ve uygulama alanları;

- Tıbbi Mikrobiyoloji,
- Veteriner Mikrobiyolojisi,
- Toprak Mikrobiyolojisi,
- Deniz Mikrobiyolojisi,
- Gıda Mikrobiyolojisi,
- Endüstriyel Mikrobiyoloji gibi bölümlere ayrılmaktadır.

Bu bölümlerden mikroorganizmaların ve ürünlerinin endüstriyel alanlarda kullanımını konu alan endüstriyel mikrobiyoloji, gelişen teknoloji ile birlikte günümüzde uygulama alanının çok geniş olması ve ihtiyaçların çok yönlü olarak artması sonucu mikrobiyolojinin diğer kolları arasında oldukça önemli bir yere sahip hale gelmiştir. Buradan yola çıkarak endüstriyel mikrobiyoloji ile biyoteknoloji çoğunlukla aynı anlamda kullanılmaktadır.

Biyoteknoloji, biyolojik prosesleri teknik metotlara ve endüstriyel üretim alanlarına uygulamaya çalışan biyoloji, mikrobiyoloji ve biyokimya ile sıkı bir işbirliği içerisinde çalışan bir bilim dalıdır. Biyoteknoloji canlı hücreler veya serbest hücre enzimleriyle yürütülen biyolojik reaksiyonları kapsamaktadır. Hem atık malzemeleri ortamdan uzaklaştırmak hem de düşük tenörlü ve işletme maliyeti çok yüksek cevherlerin zenginleştirilmesinde uygulanmaktadır. Biyoteknolojinin uygulama alanları;

- Mikroorganizmalar aracılığıyla yeni ürünlerin üretimi,
- Biyogaz üretimi,
- Bazı kimyasal maddelerin biyosentezleri ve transformasyonu,
- Üretilen mikroorganizmalardan endüstride ve tıpta kullanılan enzim, vitamin ve antibiyotik üretimi ve

- Şehirsel ve endüstriyel atıkların biyolojik yoldan arıtılması, düşük tenörlü cevherlerin ekonomik olarak değerlendirilmesi veya kazanılmasını kapsamaktadır (Ertugay ve ark, 1992).

Geleneksel teknolojileri kullanarak düşük tenörlü cevherlerden ve endüstriyel diğer atıklardan metallerin elde edilmesini kapsayan yöntemler, yüksek enerji gereksinimleri ve ilk yatırım maliyetlerinden dolayı oldukça pahalı yöntemlerdir. Bu nedenle daha ekonomik ve çevreye karşı daha duyarlı yöntemler geliştirme yoluna gidilmiştir. Bu yöntemlerden birisi olan biyoliç doğada kendiliğinden gerçekleşen ve 1947’li yıllarda keşfedilen bir prosestir. Biyoliç, mikrobiyal bir metabolizmanın sonucunda çözünmeyen metal sülfürlerin çözünmüş metal sülfatlara dönüşmesi olarak da tanımlanmıştır (Haddadin ve ark., 1995; Leveille, 2000; Billiton, 2000; Sand ve ark., 2001). Biyoliç işlemi son yıllara kadar sadece düşük tenörlü cevherlerden metallerin kazanılması ya da uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Fakat gelişen teknoloji ile birlikte termik santral uçucu küllerinden, cevher zenginleştirme filtreleme sonrası atıklarından, atık su arıtma tesisi çamurlarından ve endüstriyel atıklardan metallerin geri kazanılmasında ya da uzaklaştırılmasında kullanılmaya başlanmıştır (Bojinova ve Velkova, 2001).

Doğada kendiliğinden gerçekleşen biyoliç işlemi çevresel açıdan potansiyel bir tehlike teşkil etmektedir. Zira doğada gerçekleşen biyoliç prosesi sonucu oluşan ürünler yüksek ağır metal konsantrasyonlarını ve askıda katı maddeleri içeren son derece asidik sulardır. Bu prosesin kontrol altına alınarak ve geliştirilerek madencilik ve diğer endüstriyel alanlarda metal kazanımı veya giderimi amacıyla kullanılması mümkündür. Özellikle düşük tenörlü cevherlerden altın ve bakırın kazanılması, uçucu kül ve atık çamur gibi endüstriyel atıklardan metallerin geri kazanılarak metal üreten ve işleyen endüstrilerde yeniden kullanılması biyoliç prosesi ile basit ve ekonomik bir şekilde gerçekleştirilebilir. Biyoliç doğal biyokimyasal döngüye yakın bir prosesle metal döngüsünü sağlayarak yeni cevher ve enerji kaynaklarına duyulan talebi azaltmaktadır (Krebs ve ark., 1997; Leveille, 2000).

Bunun yanı sıra biyoliç prosesi düşük tenörlü cevher veya atık malzemeye uygulanabilmesi, doğada zaten var olan su, hava ve bakteri gibi bileşenleri

kullanması, toz ve SO₂ emisyonu oluşturmaması, atmosfer basıncında ve ortam sıcaklığında basit ve ekonomik bir şekilde işletilebilmesi gibi avantajlara sahiptir (Lundgren ve ark., 1986; Billiton, 2000).

Dünyanın birçok yerinde çeşitli metallere biyoliç başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bu cevherler arasında bakır, uranyum, kobalt, nikel, kurşun, altın ve çinko bulunmaktadır. Biyoliç işlemini uygulayan A.B.D. ve Çin 1983 yılından itibaren önemli miktarlarda bakır kazanımı sağlamıştır. Günümüzde bakteriyel liçin teknik olarak uygulandığı ülkelerden bazıları; Kanada, Çin, A.B.D., Meksika, Avusturalya, Hindistan, Yugoslavya, Romanya, Macaristan, İspanya'dır (Naveke, 1986; Woods, 1989).

Bu çalışmada, Kaltun Madencilik A.Ş.'den (Çine-Aydın) temin edilen feldspat, Kale Maden A.Ş.'den (Çan-Çanakkale) temin edilen kaolen ve Camış Madencilik A.Ş.'ne ait Adana/Feke kuvarsit ocağından temin edilen kuvars kumu numunelerinin içeriğindeki safsızlıkların giderimi için biyoliç ve kimyasal liç işlemleri uygulanmıştır. Biyoliç deneylerinde *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Aspergillus niger* ve *Acidithiobacillus ferrooxidans* + *Acidithiobacillus thiooxidans* (*Mixed*) karışım bakteri kültürleri ve küfü kullanılmıştır. Bakteriler ile yapılan deneylerde pH, katı oranı ve bakteri solüsyon miktarı parametrelerinin biyoliç işlemi üzerine etkileri araştırılırken, mantar ile yapılan deneylerde sadece katı oranının etkisi irdelenmiştir. Kimyasal liç deneylerinde ise Yates-ANOVA analizi kullanılarak oksalik asit liçi gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER**2.1. Kaolen**

Kaolen, kil mineralleri içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir (Şekil 2.1). En önemli minerali kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) olan grubun diğer mineralleri dikit, nakrit ve halloisiddir (DPT, 2005). Yeraltı ve yerüstü sularının veya asidik termal çözeltilerin etkisi ile feldspatlar içerdikleri potasyumun tamamını ve SiO_2 'nin bir kısmını kaybedip, bunların yerine bir miktar H_2O alarak bileşimi %39.56 Al_2O_3 , %46.50 SiO_2 ve %13.94 H_2O olan kaolen mineraline dönüşür. Buna göre kaolenleşme, alüminyum alkali silikatlardan alüminyum hidro silikatların meydana gelmesi demektir (Kırıkoglu, 1990).



Şekil 2.1. Kaolen (www.mta.gov.tr)

Kaolenlerde esas yapıcı eleman alüminyum silikattır. Bunun azalması halinde, bileşime az miktarda demir, kükürt veya potasyum karışır. Potasyumun varlığı, ortamda bir miktar alunitin (K_2O) varlığı demektir ki bu durumda ısı işlemlerde ateş kaybının artmasına yol açtığı için istenmemektedir. Buna rağmen asıl istenmeyenler ise demir ve kükürttür. Kükürt ateş kaybını arttırmakla birlikte demir

ile beraber hem seramiğin rengini bozmakta, hem de ısıtılarda başka istenmeyen kimyasal değişmelere yol açmaktadır (Önem, 1997). Kaolen, elektrik olarak nötrdür ve su ile temas edince hafif negatif yüklenir. Isıtıldığı zaman orta derecede bir plastisite kazanır ve içsel sürtünmesi diğer kil minerallerinden daha fazla olur. Özgül ağırlığı 2.6-2.7 gr/cm³'dür. 800 °C'de sertleşir, 1000 °C'a kadar ısıtıldığında mullite dönüşür. 1850 °C sıcaklıkta ergir. Sülfürik asitte tamamen, kaynar haldeki K ve Na eriyiğinde kısmen çözünür. Saf halde iken beyaz renklidir. Fe ve Mn bileşikleri tarafından boyanır (Temur, 2001).

2.1.1. Kaolen Yataklarının Oluşumu

Kaolinit bir alterasyon minerali olup, Al bakımından zengin kayaçların birincil (magmatik kökenli) veya ikincil (yüzey şartlarında) ayrışması ile ortaya çıkar. Kaolinitin kaynak kayacı feldspatça zengin magmatik veya sedimanter kayaçlardır. Kaolenleşme sırasında feldspatlarla birlikte bulunan kuvars, mika ve demirce zengin mineraller değişik biçimlerde rol oynamaktadır. Silis ortamdan zor uzaklaştığı için kuvarsça zengin kayaçlardan oluşan kaolenlerin silis miktarları yüksek olmakta ve kalite düşmektedir. Bundan dolayı az asit veya nötr magmatik kayaç ve tüflerden serbest kuvars veya bağlayıcı silis oranı yüksek kaolenler oluşmaktadır. Fe₂O₃ oranı yüksek minerallerin varlığı kaolenlerin kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir (Temur, 2001).

Kaolinit, iki tabakalı ve eş boyutlu özelliğinden dolayı diğer kil minerallerinden ayrılmaktadır. Bu ayrılma kristal yapısı dikkate alınarak yapılan bir mineralojik sınıflamadır. Fiziksel özellikleri ve bulunduğu ortam nedeniyle kaolenleşme, orijinal ana kayacın bozunma işleminin yerinde gerçekleşmesiyle oluşan cevherleşmedir. Yani bir kaolen yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orijinal kayacın aynı yerde olmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depolanmış yataklardır. Kil yatağında orijinal birincil mineralin başka mineral olması halinde kaolenden ayrılarak halloysit, illitik kil, montmorillonitik kil gibi isimlerle orijinal kayaktan ayrılmaktadır (DPT, 2005).

2.1.2. Kaolen Rezervi ve Kullanım Alanları**2.1.2.1. Dünya Kaolen Rezervi ve Kullanım Alanları**

Dünya kaolen rezervleri hakkında yeterli istatistiksel bilgi yoktur ve yataklar çok yaygın olduğundan birçok ülkede üretim yapılmaktadır. Madencilik Özel İhtisas Komisyonunun (DPT) 2005 yılında hazırlamış olduğu VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı raporuna göre dünyadaki kaolen rezervi yaklaşık olarak 14 milyar ton'dur (Çizelge 2.1). Yıllık dünya kaolen üretimi 40 milyon ton civarındadır. Bu üretimin 9.45 milyon tonu A.B.D., 2.3 milyon tonu İngiltere, 1.3 milyon tonu Brezilya ve geriye kalan 26.75 milyon tonu da diğer ülkelerce gerçekleştirilmektedir (DPT, 2005; Temur 2001).

Çizelge 2.1. Dünya Kaolen Rezervi (DPT, 2005)

Ülke Adı	Kaolen Rezervi (x10 ⁶ ton)
A.B.D.	3900
Güney Amerika	500
Kuzey Amerika	4000
İngiltere	2500
Rusya	2000
Afrika	800
Asya	1500
Avusturya	500
Diğerleri	500

Dünya kaolen tüketiminde parasal ve üretim değerleri bakımından, ilk sırayı kağıt sanayi almaktadır. Avrupa pazarında kağıt, dolgu maddesi olarak toplam tüketimin %40'ı, Amerika pazarında ise toplam tüketimin %80'i kullanılmaktadır. Kağıt endüstrisinde kaolen parlaklığın artırılması, çatlakların doldurulması ve düzgün yüzeyler oluşturmaları özelliklerinden dolayı tüketilmektedir. Seramikte

kaolen, en çok sıhhi tesisatta, porselende, sırlı yer ve karo fayansında, süs eşyalarında ve izolatör sanayinde kullanılmaktadır. Son yıllarda seramik sektörü dışında, kaolenin en büyük kullanıcısı çimento sektörü olup, kaolen tüketim oranı tüvenan üretimin %30'una ulaşmaktadır. Dökümcülükte kum ile karıştırılarak metal kalıpların yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca boya yapımında genleştirici ve pigment miktarını düşürücü katkı maddesi olarak kaolen kullanılmaktadır. Lastik ve plastik sanayinde dolgu maddesi olarak da kullanılmaktadır. Tesis türü kaolenler, cam elyafı, kimya sanayi, ilaç sanayi gibi sektörlerde kullanılan hammaddedir. Ancak kullanım oranlarının düşüklüğüne karşın bu tüketimin parasal boyutu yüksektir (Sarıiz ve Nuhoglu, 1992).

2.1.2.2. Türkiye Kaolen Rezervi ve Kullanım Alanları

Türkiye'deki kaolen yataklarının hemen hepsi hidrotermal kökenli yataklardır. Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğünün, yapmış olduğu çalışmalara göre Türkiye kaolen rezervi 100 milyon tonun üzerindedir (Çizelge 2.2). Ancak bu rezervlerin tamamı işletmeye uygun değildir (Önem, 1997; DPT, 2005). Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfının (1999) verilerine göre ise 100 milyon tonu işletilebilir, 120 milyon tonu potansiyel olmak üzere toplam kaolen rezervi 220 milyon ton civarındadır.

Türkiye'de üretilen kaolenlerin %60'ı çimento, %30'u seramik ve %10'u da cam, kağıt ve diğer sektörlerde tüketilmektedir. Bu da Türkiye'de üretilen kaolenlerin ham olarak tüketildiğini göstermektedir. Avrupa ve Amerika'da kağıt ve kaolen endüstrisi çok gelişmiş olup, ham olarak üretilen kaolenlerin %75'i kağıt ve ince seramik üretim tesislerinde kullanılmaktadır. Gelişmiş ülkelerde üretilen kaolenlerin %75'i kağıt sektöründe tüketildiği göz önüne alındığında Türkiye kağıt sanayinin tam gelişmediği ve Türkiye'de kağıt sanayine hitap edebilen kaolenlerin üretilmediği ortaya çıkmaktadır. Türkiye'deki mevcut tesislerden ancak kağıt dolgu kaolenleri elde edilebilmekte olup, kaplama kaolen talebi ithalat yolu ile karşılanmaktadır (DPT, 2005).

İyi bir porselen kaoleni yakıldıktan sonra da beyaz kalabilmelidir. Demir içeriği %1'den az olmalıdır. Aynı zamanda yüksek ısıya dayanıklı ve tamamen beyaz olmalıdır (Kırıkoglu, 1990).

Çizelge 2.2. Türkiye Kaolen Rezervi (DPT, 2005)

Bulunduğu Yer	Rezerv (x10 ⁶ ton)		Al ₂ O ₃ (%)
	Görünür + Muhtemel	İşletilebilir	
Sındırgı-Balıkesir	70	25	11 - 33
Bulancak-Giresun	7.8	2	12 - 24
Çan-Çanakkale	5	2	17 - 35
Mihalıççık-Eskişehir	3.3	1	20 - 33
Aksaray	1.5	1	15 - 32
M. Kemalpaşa-Bursa	1	1	20 - 24
Diğerleri	11.7	4	15 - 30

2.2. Feldspat

Potasyum, sodyum ve kalsiyum alümina silikat bileşimli mineral grubuna “*feldspat*” denilmektedir (Şekil 2.2). Rengi gri, pembe veya beyaz, sertliği 6-6.5, dilinimler birbirine dik iki yönde mükemmeldir (Cornelius ve Hurlbut, 1982). Feldspatların bileşimi KAlSi₃O₈ (ortoklaz), NaAlSi₃O₈ (albit) ve CaAlSi₃O₈ (anortit)'in oluşturduğu üç bileşenli sistemde incelenebilir. Alkali feldspatlar (K,Na)AlSi₂O₄ genel formülü ile ifade edilen ortoklaz, mikroklin, sanidin, adularya ve anortoz ile temsil edilmektedir. Plajiyoklas katı eriyik serisi ise (Na,Ca)AlSi₂O₄ genel formülü ile temsil edilen albit, aligoklas, andezin, labrador, bitovnit ve anortitten oluşmaktadır. Ayrıca kontak metamorfizma ürünü olarak ortaya çıkan ve çok nadir olarak bulunan feldspatlara ağır feldspatlar denir. Bu gruba ait olan iki mineral selsiyanit (BaAlSi₂O₄) ve hiyalofan (Ba,K)AlSi₂O₄'dır (Sarıiz ve Nuhoglu, 1992; Kırıkoglu, 1990).

Feldspat ergime noktası düşük bir hammaddedir. Potasyum feldspat 1170 °C’de, sodyum feldspat ise 1122 °C’de ergimektedir. Ergiyen bünye tamamen camsı kütle oluşturur (Köktürk, 1991).



Şekil 2.2. Feldspat (www.mta.gov.tr)

2.2.1. Feldspat Yataklarının Oluşumu

İşletilebilir feldspatların en önemli kaynağı kuvarslı pegmatitlerdir. Bu nedenle pegmatitin yan kayacının kuvars içeriği %2-25 arasında değişmektedir. Demir içeriği olabildiğince az (%1’den az) olmalıdır. Ayrıca, granitoyidler, alkali bileşimli sokulum kayaçları ve kumlar da feldspat için ekonomik olabilmektedir (Temur, 2001; Kırıkoglu, 1990). Pegmatitler önceleri kristallerinin iriliği ve tam şekilli oluşları ile dikkati çekmişlerdir. Daha sonraları çoğunun endüstride büyük önemi bulunan nadir elementler içermesi ile ayrıntılı incelemelere konu olmuşlardır. Pegmatitler birbiri içerisine geçmiş kuvars ve feldspat olarak tanımlanmaktadır. Pegmatitler mineralojik bileşimlerine göre asidik ve bazik pegmatitler olarak ikiye ayrılırlar (Sarıöz ve Nuhoğlu, 1992).

2.2.2. Feldspat Rezervi ve Kullanım Alanları**2.2.2.1. Dünya Feldspat Rezervi ve Kullanım Alanları**

Dünya feldspat kaynağı olarak granitler, pegmatitler, nefelinli siyenitler, feldspatik kumlar sayılmaktadır. Bu kaynakların bolluğu nedeniyle dünya feldspat rezervlerinde rakamsal değer bulmak mümkün olmamaktadır. Dünya literatüründe de bu kaynaklardan bahsedilmekte ve kesin rakamlar verilememektedir. Dünya rezervlerinin kıtalara göre dağılımı Çizelge 2.3’de verilmiştir (DPT, 2005).

Çizelge 2.3. Dünya Feldspat Rezervi (DPT, 2005)

Kıta Adı	Feldspat Rezervi (x10 ⁶ ton)
Kuzey Amerika	550
Güney Amerika	200
Avrupa	250
Afrika	200
Asya	739

Feldspatlar genellikle seramik, porselen, cam sanayi ile diğer sanayi (aşındırıcı, sabun, cila, sır ve emaye) dallarında hammadde olarak kullanılmaktadır. Feldspat üretiminin %55’i cam endüstrisinde, %30’u mutfak eşyası yapımında, %4’ü porselen ve seramik eşyaların sırlanmasında ve geri kalan %11’lik kısmı da çeşitli endüstri dallarında kullanılmaktadır. Feldspat cam hammaddesi olarak ergimiş cam kütlesi içindeki alüminyum alkalilerle bir araya gelir ve böylece ergimiş cam kolay işlenebilir hal alır. İşlenmiş cama kimyasal duyarlılık kazandırır ve saydamlığını korumasına yardım eder. Seramik endüstrisinde ise, eritici olması nedeniyle kullanılırlar. Seramik hammaddesi ile karıştırılan feldspat karışımın erime sıcaklığını düşürür. Ham feldspatın porselen sanayinde kullanılabilmesi için Fe₂O₃ oranının %0.25’den az ve TiO₂ oranının %2’den az olması istenmektedir. Aynı şekilde,

seramik sanayinde kullanılabilmesi için ise Fe_2O_3 ve TiO_2 oranının %1.5'den az olması istenmektedir (Sarıöz ve Nuhoglu, 1992).

2.2.2.2. Türkiye Feldspat Rezervi ve Kullanım Alanları

Türkiye’de feldspat rezervleri konusunda kesin rakamlar vermek mümkün değildir. Bu konuda M.T.A. Genel Müdürlüğü’nce yapılan değerlendirmelerde granit, nefelinli siyenit ve feldspatik kum rezervleri verilmektedir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Türkiye Feldspat Rezervi (DPT, 2005)

Bulunduğu Yer	Rezerv ($\times 10^6$ ton)
Aydın-Çine	105
Kütahya-Simav	2.25
Manisa-Gürdeş	4.1
Ankara Beypazarı	1.15
Kırklareli-Üsküp	0.11
Bilecik-Söğüt	1
Balıkesir-Bandırma	0.21
Artvin-Şavşat	369
Muğla-Milas	100
Bursa-Orhaneli	25

Cevher kalitesi, nihai kullanım amacına bağlı olduğundan, bu kaynaklar üzerinde daha detaylı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle Çizelge 2.4’de verilen bilinen potansiyel rezervlerin işletilebilir rezervler şeklinde değerlendirilmesi daha doğru olacaktır. Türkiye’de üretilen feldspatların en büyük kullanım alanı seramik ve cam sanayileri ile boya ve kaynak elektrotlarıdır. Plastik sanayinde de tüketimi mevcuttur (DPT, 2005).

2.3. Kuvars Kumu

Yerkabuğunda en fazla bulunan mineral kuvarstır (Şekil 2.3). Formülü SiO_2 olup, saf halde %46.5 Si ve %53.3 O_2 içerir. Özgül ağırlığı 2.85 gr/cm^3 , sertliği 7 ve ergime sıcaklığı 1785°C 'dir. Kuvars kumu, kuvarsça zengin magmatik, metamorfik kayaçların ayrışması sonucu oluşan 2 mm'den küçük kuvars (SiO_2) tanecikleridir. Kuvars kumları beyaz renklidir, Fe_2O_3 içeriyorsa, renkleri pembeden kıza veya kahverengine kadar değişir. Silisten (SiO_2) oluşan kuvars kumu az miktarda kil, feldspat, demir oksitler, karbonatlar ihtiva edebilir. Doğada saf olarak bulundukları gibi istenmeyen safsızlıklar ile karışmış olarak da bulunabilir. Kuvars kumları kullanım amaçlarına göre gerek fiziksel, gerekse kimyasal açıdan istenen özelliklere getirilebilmeleri için cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulabilirler. Kuvars kumları oluşumları açısından ikiye ayrılırlar. Birincisi allokton oluşum dediğimiz, kuvarsça zengin magmatik ve metamorfik kayaçların ayrışmasından sonra serbest kalan kuvarsların taşınarak, killi gevşek bir çimento ile istiflenmesinden meydana gelir. İkincisi ise otokton oluşumdur. Bunlar silisçe zengin kayaçların bir faylanma veya metamorfizmanın etkisiyle yerinde ayrışmasıyla meydana gelirler. Bu tip kuvars kumları allokton oluşumlara göre kuvars kumunun yer kabuğundaki egemenliğine karşın, tüketici kuruluşların üründe bir takım fiziksel ve kimyasal özellik aramalarından ötürü, çok az bir kısmı ticari öneme sahip olmaktadır. Kuvars kumlarının ana kullanım alanları cam ve döküm sanayileri olup inşaat sanayinde, aşındırıcıların üretiminde, metalürji, deterjan, boya plastik, lastik, seramik sanayilerinde ve petrol üretiminde de kullanılmaktadır (Önem, 1997; Sarıöz ve Nuhoğlu, 1992; DPT, 2005).



Şekil 2.3. Kuvars Kumu (www.mta.gov.tr)

2.3.1. Kuvars Rezervi ve Kullanım Alanları

2.3.1.1. Dünya Kuvars Rezervi ve Kullanım Alanları

Dünya kuvars kumu rezervleri doğru bir şekilde hesaplanamamasına rağmen milyarlarca ton seviyelerinde olduğu bilinmektedir. Kuvars kumu rezervleri; Avrupa kıtasında; Belçika, Almanya, Hollanda, Fransa, İngiltere, İspanya, İtalya, Avusturya, Rusya ve İsveç, Amerika kıtasında; A.B.D., Kanada, Arjantin, Brezilya ve Paraguay, Asya kıtasında; Filipinler, Hindistan ve Malezya, Afrika kıtasında; Mısır, Madagaskar, Güney Afrika Cumhuriyeti ve Avusturya’da bulunmaktadır.

Kuvars kumları genel olarak cam ve döküm sanayinde kullanılmakla birlikte, inşaat, boya ve plastik sanayinde, kimyasalların ve aşındırıcıların üretiminde de kullanılmaktadır. Kuvars kumu standartları kullanıldıkları sanayi dalına ve tabiatta bulunuş kalitesine göre değişiklikler göstermektedir. Bazı ortak özellikler üzerinde tüketiciler birleşmekle beraber her tüketicinin kullandığı kuvars kumunun standardı da değişik olabilmektedir. Döküm sanayinde kullanılan kuvars kumunun $-0.7 \text{ mm} + 0.1 \text{ mm}$ boyutunda olması ve bu boyut aralığında dengeli bir dağılıma sahip

olması ayrıca 1500 °C'nin altında sinterleşmemesi gerekir. Bu alanda kumun minimum %95-96 SiO₂ içermesi, Fe₂O₃, CaO ve alkali toplamının %0.6'yı geçmemesi gerekmektedir. Cam üretiminde hammaddeyi teşkil edecek kuvars kumunun minimum %98 SiO₂, maksimum %0.1 Fe₂O₃ içermesi ve tane boyutu aralığının -0.5+0.106 mm olması istenmektedir. Silika tuğla üretiminde kullanılacak kuvars kumunun ateşe dayanımı minimum 1700 °C olmalıdır. Ayrıca SiO₂ oranının %95-99, Fe₂O₃ oranının %0.3-1.3, Al₂O₃ içeriğinin %0.1-2.8, CaO içeriğinin %0.2-2.4, Na₂O ve K₂O içeriğinin ise %0.2-1.5 olması gerekmektedir. Düşük kalitede silika tuğla üretimi ise %87-96 oranında SiO₂ içeren kuvars kumlarından yapılmaktadır. Curuf yapıcı olarak kullanılacak kuvars kumunun SiO₂ oranı en az %90, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ oranı en çok %1.5, MgO ve CaO içeriği ise en fazla %0.2 olmalıdır. Silikon ve ferrosilikon üretiminde kullanılacak kuvars kumunun SiO₂ oranı en az %96-98, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ oranı en çok %0.2 olmalıdır. Gaz beton üretiminde (ytong tipi) kullanılacak kuvars kumu ve kuvarsitin SiO₂ oranının en az %75.5, yapı kumunda en az %95, pres tuğla yapımında ise en az %80 olması gerekmektedir. Seramik çamurunda kullanılan kuvars kumunun SiO₂ içeriği %90-92, Al₂O₃ içeriği %6-8, Fe₂O₃ oranı %0.5, TiO₂ oranı %0.45 olmalıdır. Son olarak sır üretiminde kullanılacak kuvars kumunun SiO₂ oranı en az %99.4, Al₂O₃ oranı %0.01, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO ve Na₂O oranı %0.03 ve K₂O oranı %0.06 olmalıdır (DPT, 2005).

2.3.1.2. Türkiye Kuvars Rezervi ve Kullanım Alanları

M.T.A. kayıtlarına göre ülkemizin kuvars kumu rezervi yaklaşık 1.3 milyar tondur. Cam, döküm, seramik, boya v.s. sanayilerinin kuvars kumu ihtiyaçlarını karşılayan önemli üretici kuruluşların listesi Çizelge 2.5'de verilmiştir. Türkiye'de kuvars kumu üretimi mülkiyeti özel sektöre ait olan tesislerde gerçekleştirilmektedir (DPT, 2005).

Çizelge 2.5. Türkiye Kuvars Kumu Üreticileri (DPT, 2005)

Kuruluşun Adı	Ürün Adı	Tesis Kapasitesi (10 ³ ton/yıl)
Camiş Madencilik A.Ş.-Yalıköy	Cam Kumu	300
Camiş Madencilik A.Ş.-Kırlareli	Cam Kumu	300
Siltaş A.Ş.-İstanbul	Döküm Kumu	250
Kumsan A.Ş.-İstanbul	Döküm Kumu	100
Çeliktaş A.Ş.-İstanbul	Döküm Kumu	150
Erbatu A.Ş.-İstanbul	Döküm Kumu	100
Trakya Silis Ltd. Şti.-İstanbul	İnşaat, Dolgu	200
Marmara Silis A.Ş.-İstanbul	İnşaat, Dolgu	110
Matel A.Ş.-Bilecik	Seramik Kumu	40
Esan A.Ş.-Bilecik	Seramik Kumu	20
Kale Maden A.Ş.-Şile	Seramik Kumu	100
Diğer Şirketler	Seramik Kumu	90

3. BİYOLİÇ

Metalürjide biyoteknolojik prensiplerin uygulanması giderek artan bir önem kazanmaktadır. Mikroorganizmaların mineral kaynaklarının oluşması ve çözülmesinde önemli rol oynadığı çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Son zamanlarda biyoteknolojik yöntemler mineral zenginleştirilmesinde popüler bir araştırma konusu olmuştur. Belirli hidrometalurjik işlemlerde mikroorganizma kullanılması birçok ülkede yaşanan problemler için bir çözüm sunmaktadır. Böylece bu gibi ülkelerde basit yöntemlerle üretilmeyen düşük tenörlü cevherlerden metallerin geri kazanımı için metotlar geliştirilmiştir. Geleneksel yöntemlerin çok pahalı ve çevreye oldukça zararlı olmasından dolayı daha ekonomik ve çevreye karşı daha duyarlı yöntemler geliştirilmesine gereksinim duyulmuştur. Son yıllarda geliştirilen mikrobiyolojik liç yöntemleri metalik hammaddeler için çok önemlidir. Klasik yöntemler ile çözeltiye alınamayan veya parçalanamayan düşük tenörlü cevherler ve endüstri atıkları bakteriler ile ekonomik biçimde geri kazanılmaktadır. Bakterilerin yaptığı iş suda çözünmeyen mineralleri suda çözünür hale getirmektir. Bakteriyel liç daha çok uranyum ve bakır kazanılmasında, ince taneli kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında, sülfürlü cevherlerden demir ve kükürdün uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Telifoncu, 1995).

Bu yöntemlerden birisi olan biyoliç, doğada kendiliğinden gerçekleşen ve 1947'li yıllarda keşfedilen bir işlemdir (Lundgren ve ark., 1986; Haddadin ve ark., 1995; Leveille, 2000; Billiton, 2000; Nemati ve Harison, 2000; Sampson ve ark., 2000; Sand ve ark., 2001). Biyoliç normal basınç altında ve 5-90 °C sıcaklık aralığında, mikroorganizmaların katalizör etkisini kullanarak cevher veya konsantrelerden metallerin çözündürülmesi işlemlerini kapsamaktadır (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000). Biyoliç ile metal kazanım işlemlerinin ekonomik olarak diğer işlemlere rekabet edebilir durumda olmasının en önemli nedeni mikroorganizmaların kemolitotrofik olarak gelişebilmeleridir (Brierley, 1982).

Doğada kendiliğinden gerçekleşen biyoliç işlemi çevresel açıdan potansiyel bir tehlikeyi temsil etmektedir. Çünkü biyoliç işlemi sonucu oluşan ürünler, yüksek ağır metal konsantrasyonları ve askıda katı maddeleri içeren son derece asidik

sulardır. Bununla birlikte, bu işlemin kontrol altına alınarak ve geliştirilerek madencilik ve diğer endüstriyel alanlarda metal kazanımı veya giderimi amacıyla kullanılması mümkündür. Özellikle düşük kaliteli cevherlerden altın ve bakırın kazanılması, uçucu kül ve atık çamur gibi endüstriyel atıklardan metallerin geri kazanılarak, metal üreten ve işleyen endüstrilerde yeniden kullanılması biyoliç işlemi ile basit ve ekonomik bir şekilde gerçekleştirilebilir. Biyoliç, doğal biyokimyasal döngüye yakın bir işlemle metal döngüsünü sağlayarak yeni cevher ve enerji kaynaklarına duyulan talebi azaltabilir (Krebs ve ark., 1997; Leveille, 2000).

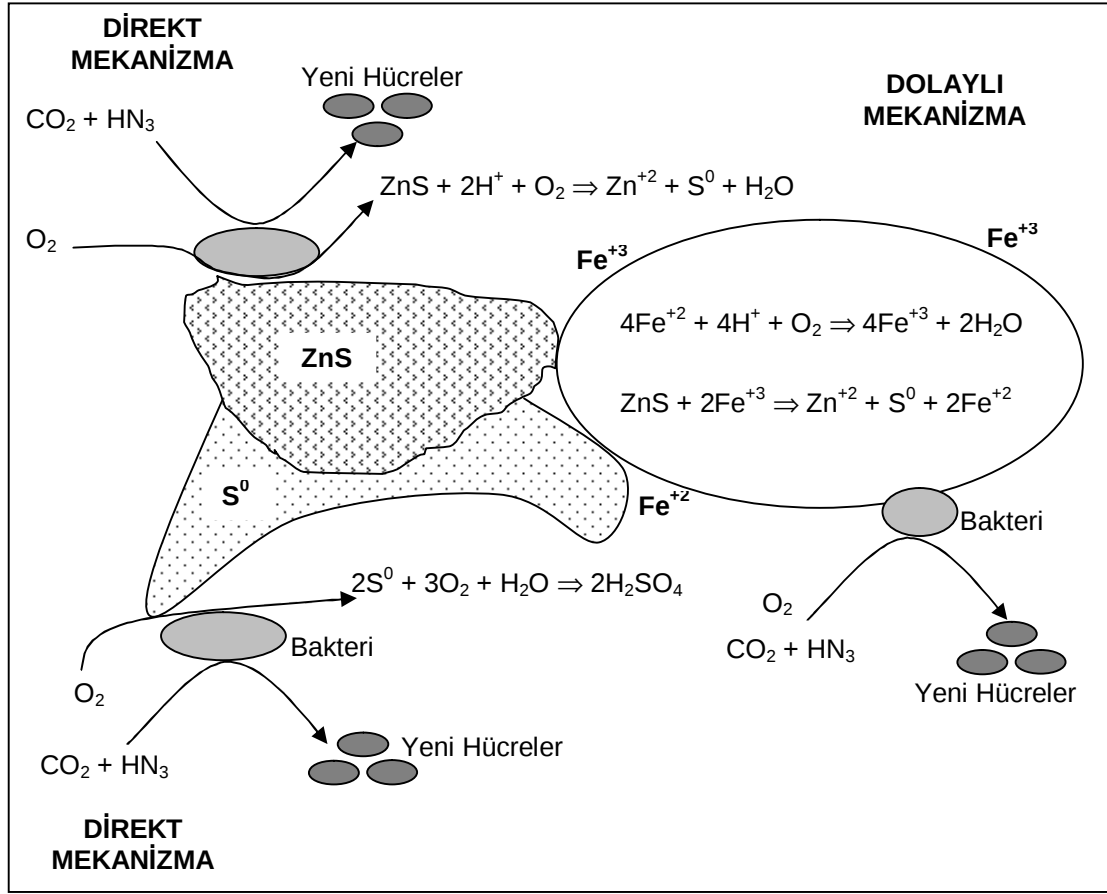
Biyoliç işlemi her tür kalitedeki cevher ya da atık malzemeye uygulanabilmesi, daha az sermaye gerektirmesi, doğada zaten var olan su, hava ve bakteri gibi bileşenleri kullanması, SO₂ ve CO₂ emisyonu oluşturmaması, atmosfer basıncında ve ortam sıcaklığında basit ve ekonomik bir şekilde işletilmesi gibi avantajlara sahiptir. Avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar; biyoliç yöntemi uzun süreli bir işlemdir, proses kontrolü zordur, mikroorganizmaların sürekli takip edilerek faaliyetlerini sürdürmeleri sağlanmak zorundadır ve çok yaygın endüstriyel kullanım alanı yoktur (Lundgren ve ark., 1986; Brombacher ve ark., 1997; Billiton, 2000).

Bakteriler virüslerden sonra en küçük mikroorganizmalardır. Her bakterinin kendine özgü şekli ve büyüklüğü vardır. Bakterilerde şekil pek değişmeyen bir özellik olduğundan, mikroorganizmaların sınıflandırılmasında ölçüt olarak kullanılır. Tek hücreli olan bakterilerde hücre çekirdeğini sitoplazmadan ayıran zar yoktur ve çekirdeğin mikroskopta fark edilmesi mümkün değildir. Bakteri hücresi hücre zarları, sitoplazma ve çekirdekten oluşurlar ve bölünerek çoğalırlar. Bakteri hücresinin ortasında genişliğine bir ara duvar oluşur ve böylece uzun zincirler oluştururlar. Koşullar ne kadar uygun olursa çoğalma da o ölçüde çabuk, aksi halde ise o kadar yavaş olur. Hücrenin işlevlerini geciktirici ve önleyici olarak, başta ortamdaki besi maddelerinin eksikliği, sıcaklığın elverişsiz oluşu, reaksiyonun uygun olmaması ve diğer mikroorganizmalarla olan rekabet durumu gibi faktörler rol oynar. Aynı zamanda bakterilerin oluşturdukları metabolizma ürünleri de etkili olur (Canbaş, 1996).

3.1. Biyoliç Mekanizması

Biyoliç işlemi düşük kaliteli cevherlerden, zor işlenen sülfürlü minerallerden ve endüstriyel atıklardan metallerin kazanılmasında artan bir şekilde uygulanmaktadır (Nemati ve Harison, 2000). Biyoliç işlemlerinin geliştirilmesi ve optimizasyonu, sülfürlü mineraller üzerine mikrobiyal tutunma mekanizmasını ve kinetiklerini anlamayı gerektirir. 1950’li yıllardan bu yana mineral sülfürlerin biyooksidasyonu araştırılmasına rağmen hala biyooksidasyon için kullanılan biyoreaktörlerin performanslarını önceden tahmin edecek ve genel olarak kabul görmüş mekanizma ve kinetik eşitlikler tanımlanamamıştır (Hansford ve Vargas, 2001). Ancak, üzerinde yoğunlukla durulan mekanizmalar doğrudan (direk) ve dolaylı (indirek) biyoliç mekanizmalarıdır (Brock ve Gustafson, 1976; Schippers ve ark., 1996; Bosecker, 1997; Pogliani ve Donati, 1999; Leveille, 2000; Veglio ve ark., 2000; Nemati ve Harison, 2000; Sampson ve ark., 2000; Hansford ve Vargas, 2001; Sand ve ark., 2001; Tributsch, 2001).

Biyoliç işlemleri özellikle *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* türü bakterilerin faaliyetlerine dayanmaktadır. Bu tür bakteriler, liç ortamında gerçekleşen bir seri biyolojik ve kimyasal oksitleme reaksiyonları ile metal bileşiklerini suda çözünen metal sülfatlara dönüştürmektedir. Biyoliç işlemi biyolojik ve kimyasal oksidasyon işlemlerinin etkileşimleri ile gerçekleşmektedir. Doğada ve teknik uygulamalarda hem doğrudan hem de dolaylı biyoliç mekanizmasının bir arada gerçekleştiği düşünülmektedir. Bununla birlikte son yıllarda yapılan çalışmalarda tüm biyoliç işlemlerinde doğrudan biyoliç mekanizmasının var olduğuna dair kanıtlar vardır (Rossi, 1990; Rossi, 1993; Ehrlich, 1986; Bosecker, 1997; Hansford ve Vargas, 2001). Bu görüşe karşı biyoliç işleminin sadece dolaylı tiyosülfat veya dolaylı polisülfid mekanizması ile gerçekleştiğini, diğer bir anlayışa göre ise, tüm şartlar için gerçekleşmesi muhtemel olan mekanizmanın dolaylı biyoliç mekanizması olduğu da öne sürülmüştür (Brock ve Gustafson, 1976; Sand ve ark., 2001). Biyoliç işlemi ile doğrudan ve dolaylı biyoliç mekanizması Şekil 3.1’de verilmiştir (Tributsch, 2001).



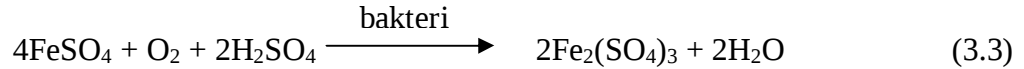
Şekil 3.1. Direkt ve Dolaylı Biyoliç Mekanizmaları (Tributsch, 2001)

3.1.1. Doğrudan (Direkt) Biyoliç Mekanizması

Doğrudan biyoliç mekanizması mineral yüzeyine fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle bağlanan mikroorganizmaların enzimatik bir sistemle mineral yapısında bulunan sülfüre tutunması esasına dayanır. Metal sülfüre tutunmuş bakteri hücreleri enzimatik olarak mineral sülfürü sülfata ve metal katyonlara oksitler (Nemati ve Harison, 2000; Sand ve ark., 2001). Genellikle bakterilerin mineral yüzeyine yapışması direkt biyoliç olarak yorumlanmaktadır. Direkt biyoliç işleminde sülfürlü mineral, herhangi bir ara ürün olmaksızın bakteriler tarafından oksitlenmektedir. Doğrudan biyoliç mekanizması genel olarak aşağıdaki reaksiyon 3.1 ile ifade edilir;



Doğrudan biyoliç mekanizmasında sülfat oksidasyonu birçok enzimatik katalizleme adımıyla gerçekleşir. Reaksiyon 3.2 ve 3.3’de görüldüğü gibi doğrudan biyoliç mekanizmasında pirit (FeS_2) demir sülfata oksitlenir (Bosecker, 1997). Genellikle sülfatlar çözünür olmasına rağmen, ağır metal sülfürleri sulu asidik liç ortamında çözünmezler. Torma (1977) yapmış olduğu bir çalışmada, kovelin (CuS), kalkosin (Cu_2S), galen (PbS), sfelarit (ZnS) ve molibdenit (MoS_2) gibi demir içermeyen sülfürlü minerallerin *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü bakteriler ile direkt olarak oksitlenebileceğini göstermiştir.

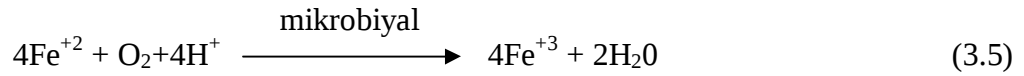
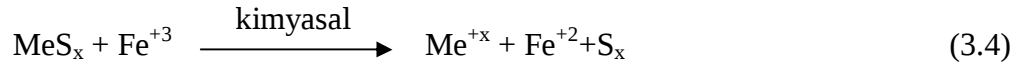


Doğrudan biyoliç mekanizmasında, bakteri hücreleri ile mineral yüzeyi arasında çok sıkı bir temas olmalıdır. Bakteri hücresi ve mineral yüzeyi arasındaki etkileşimler birçok fiziksel ve kimyasal parametreye bağlıdır. Bakteri hücreleri mineral yüzeyine kendilerine has salgıları, protein bağları, kimyasal tutunma, adsorbsiyon, hidrofilik etkileşimler, glikolas kullanımı ve dış uzantıları vasıtasıyla bağlanabilirler (Sampson ve ark., 2000).

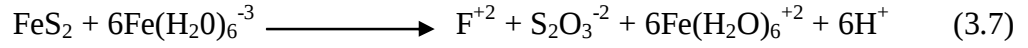
3.1.2. Dolaylı (İndirekt) Biyoliç Mekanizması

Dolaylı biyoliç mekanizması temel olarak sülfürlü metali çözerek Fe^{+2} , ye indirgenen Fe^{+3} ,’ün mikrobiyal aktivite sonucunda tekrar Fe^{+3} ,’e oksitlenmesiyle gerçekleşir. Bu reaksiyonlar sırasında Fe^{+2} iyonu ve elementer sülfür ortaya çıkar ve bunlar mikrobiyal aktiviteyle Fe^{+3} ve SO_4^{-2} oksitlenir. Dolaylı biyoliç mekanizması bakteri hücrelerinin mineral sülfüre tutunmasını gerektirmez (Sand ve ark., 2001). Çünkü liç işleminde bakteri hücreleri ferros demir iyonlarının oksitlenmesini

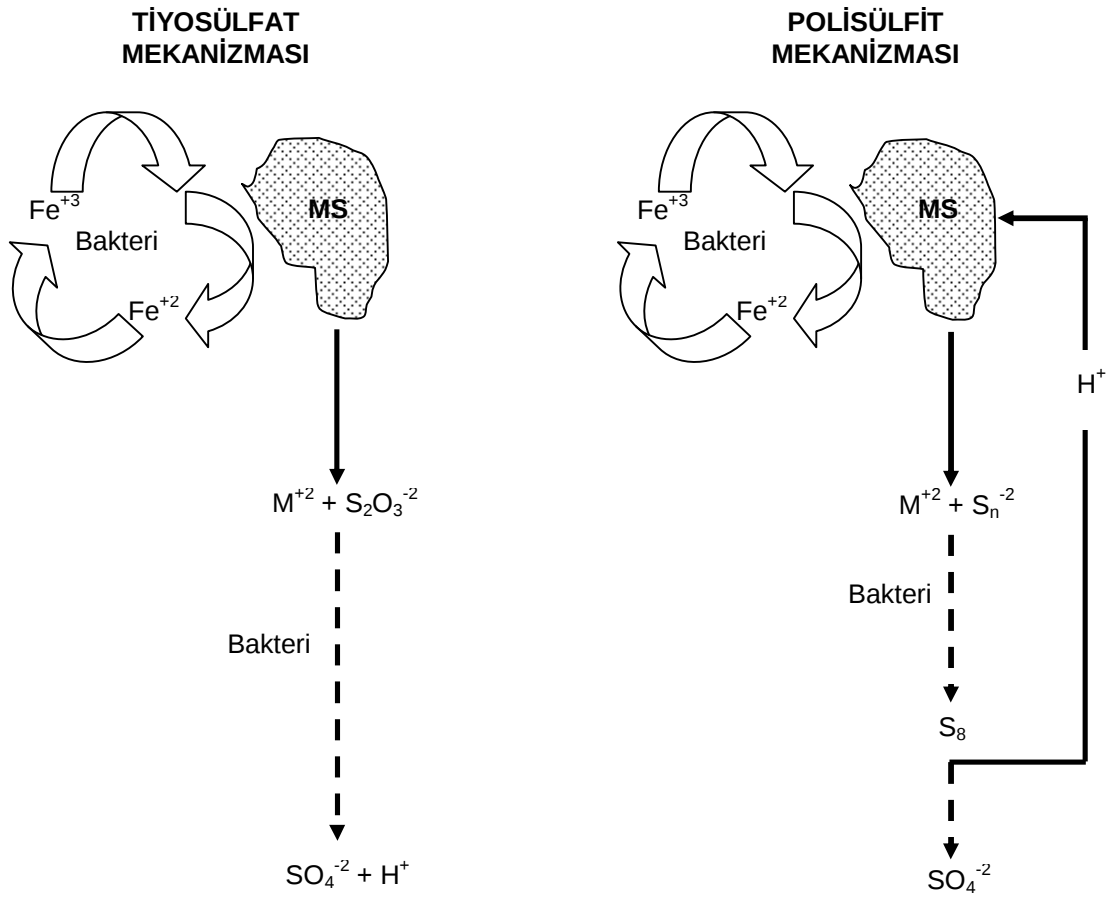
hızlandırmaları sebebiyle sadece katalizör görevi görmektedir ve Fe^{+2} - Fe^{+3} döngüsünün kurulmasını sağlarlar (Bosecker, 1997). Bakteriler olmadan gerçekleşen liç işlemlerinde normal şartlar altında ferros demir iyonlarının oksitlenmesi çok yavaş gerçekleşmektedir. Bakteriler yardımıyla gerçekleşen liç işlemlerinde reaksiyon hızı kimyasal liç işlemlerindeki reaksiyon hızından yaklaşık 10^5 - 10^6 kat daha fazladır. Ayrıca bakterisiz ortamda tanelerin yüzeyinde biriken elementel sülfür liç işlemini olumsuz etkilemektedir (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000). Bazı sülfürlü minerallerin $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile oksitlenmesi sonucu oluşan sülfür, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* türü bakteriler tarafından sülfürik aside dönüştürülür ve mineral yüzeyinden uzaklaştırılır. Böylece liç işlemi daha etkin ve daha hızlı bir şekilde gerçekleşir. Dolaylı biyoliç mekanizmasının genel reaksiyonları Hansford ve Vargas (2001) tarafından aşağıdaki gibi verilmiştir (Reaksiyon 3.4-3.6).



Yukarıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi metal sülfürün çözünmesiyle Fe^{+2} ve bazı birincil sülfür bileşikleri oluşur. Oluşan bu Fe^{+2} ve birincil sülfür bileşikleri mikrobiyal büyüme için besi maddesi olarak kullanılabilir. Fe^{+2} - Fe^{+3} döngüsü mikroorganizmaların salgıladığı hücre dışı polisakarit tabakası içerisinde gerçekleşir. Oluşan birincil sülfür bileşiği, liç edilen sülfürlü mineralin tipine kimyasal ve biyolojik olarak hem elementer sülfüre hem de sülfata önemli oranlarda dönüştürülmesine bağlıdır (Hansford ve Vargas, 2001). Hansford ve Vargas (2001) tarafından verilen bu reaksiyonlar sülfür ara ürünlerinin oluşumlarını tam olarak açıklamamaktadır. Luther (1987) ve Moses ve ark. (1987) klasik liç reaksiyonlarını yeniden düzenleyerek, pritin dolaylı liç mekanizmasında oluşan ilk sülfürlü ara ürün bileşiğinin tiyosülfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$) olduğunu bildirmiştir (Reaksiyon 3.7).



Biyoliç teorisinde dolaylı liç mekanizması tiyosülfat ve polisülfid mekanizması olarak ikiye ayrılır. Ancak her iki durumda da son ürün sülfürdür ve daha sonra biyolojik olarak sülfata oksitlenmektedir (Rohwerder ve ark., 2003). Dolaylı biyolişte tiyosülfat ve polisülfid mekanizmalarının şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir (Schippers ve Sand, 1999; Sand ve ark., 2001).



Şekil 3.2. Dolaylı Biyolişte Tiyosülfat ve Polisülfid Mekanizmaları (Sand ve ark., 2001)

3.2. Biyoliçte Etkili Olan Mikroorganizmalar

Biyoliç işlemlerinde kullanılan mikroorganizmalar kendi aralarında ototrof, hem ototrof hem heterotrof ve heterotrof olarak gruplandırılırlar. Biyoliç için kullanılan ototrofların tümü kemosentetiktir. Enerjilerini inorganik bileşiklerin oksitlenmesinden ve karbondioksitten sağlamaktadır. Hem ototrof hem de heterotrof mikroorganizmalar ise enerjilerini oksitlenebilir inorganik bileşiklerin oksidasyonundan elde ederler. Heterotrof mikroorganizmalar da enerjilerini, uygun organik bileşiklerin oksidasyonundan ve organik bileşikleri asimile eden hücre karbonlarından elde ederler. Bu organik bileşikler aynı zamanda karbon kaynağı da olabilirler. Bakteriler üç gruba dahil edilebilir, ancak mantarlar sadece heterotrofturlar. Ototroflar biyoliç için en zararlı olanlarıdır. Çünkü organik bakımdan problem yaratan bir kültür ortamı meydana getirebilirler. Ototroflar özellikle yığın şeklinde olan düşük tenörlü bakır sülfür cevherlerinin yığın, dump veya yerinde liç uygulamalarında kullanılır. Zira bu uygulamalar karışım içindeki mikroorganizmalara seçici uyarıcı özellik katar (Rossi, 1990).

Sülfür cevher liçinde, selektif koşullar sudaki pH'ın 2,5 olduğu değerin altında, asidifikasyondan daha az izlenmektedir. Bu su, kültür ortamı gibi davranır ve seçilmiş mikrobik aktiviteye uygun hale dönüşür. Heterotrofların kültüvasyonu için enerji ve karbon kaynağı olarak bir organik besleyiciye daha gereksinim duyulur. Heterotrofik organizmalar için seçici gelişim şartları tespit edilir. Bu da liç işlemlerinin sürdürülmesini oldukça zor bir hale getirir. Çünkü birçok organik besleyici değişik heterotrof organizmaların gelişimlerini destekleyebilir ve birçoğu liçi yavaşlatır hatta engelleyebilir. Endüstriyel açıdan bakıldığında, organizmaların gelişimlerini sürdürebilmeleri için uygun besleyiciler kullanılmalı ve ucuz olmalıdır. Heterotrof tip bir bakterinin biyoliçinde karbonatlar gibi asit tüketen bileşimlerden oluşan metal sülfür cevherleri *Acidithiobacillus sp.* gibi asidofilik bir bakterinin gelişimi için gereken asit pH'da gelişen ve kompleks cevherlerdeki metalleri çözebilen sitrik asit, oksalik asit, 2-ketogulukonat gibi enzimleri üreten bakteri veya mantarlar kullanılabilir (Werber ve ark. 1971; Hartmannova ve Kuhr, 1974).

Düşük tenörlü cevherlerin dump veya yığın liçi cevherin tüm gözeneklerinin suya doymun olduğu şartlar altında uygulanmak zorundadır. Aktif mikroplar, oksijen içerikli veya fakültatif anaeroblar olmak zorundadır. Konsantrenin anaerobik liçi özel bir reaktörle uygulanmalıdır ve cevher partikülleri arasındaki gözenekler içinde anaerobik şartlar havanın olmadığı sıvı duruma doğru sürdürülmelidir (Ehrlich, 1991). Bakteriler, verimli bir şekilde çalıştıkları sıcaklık derecelerine göre sınıflandırılırlar. 4 tane sınıflama yapılmıştır ve Çizelge 3.1’de gösterilmiştir (Barrett and Hughes, 1993).

Çizelge 3.1. Kemosentetik Bakterilerin Optimum Sıcaklıklarına Göre Sınıflandırılması (Barrett and Hughes, 1993)

Bakteri Sınıfı	Optimum Sıcaklık (°C)
Cryophiles	<20
Mezofilikler	20-40
Orta derece termofilikler	40-55
Yüksek termofilikler	>55

Ferrus demiri veya sülfür okside eden *Acidithiobacillus ferrooxidans*, başlıca biyoliç bakterisidir. Diğer ortak türlerden birisi olan *Acidithiobacillus thiooxidans* sülfürlü bileşimleri azaltmada kullanılmaktadır ve *Leptosipirillum ferrooxidans* ise sadece ferrus demiri oksitlemede yeteneklidir. *Acidithiobacillus ferrooxidans* geçmişten günümüze kadar kullanılan bir liç mikroorganizmasıdır. Aynı zamanda kömürden piritik sülfürün uzaklaştırılmasında kullanılır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* sülfür mineralleri için yeni yüzeyler meydana getirir ve gereken su sevmezliği sağlar (Doğan and Özbayoğlu, 1985; Mirajkar, 1997).

Sülfür cevherlerinin çözünmesinde kullanılan bakteriler, hidrometalürjinin başlangıcından bu yana önemli rol oynamış olmakla beraber fonksiyonları ancak yakın zamanda öğrenilebilmiştir. Nitekim liç işleminin oluşmasında esas rolü bakteriler oynamaktadır.

Bu bakteriler bakır ve kömür madenlerinden çıkan maden suları içinden izole edilmişlerdir. Görünüş olarak birbirlerine benzemekte ve genellikle 0,5-0,6 mikron genişlikte ve 1-2 mikron boyundadırlar. Tek veya zincirler şeklinde eklenmiş olarak bulunurlar. Bakteriler kemolitotrofik olup CO₂'i indirgemek için gerekli enerjiyi; inorganik maddelerin (Fe⁺², S⁰) oksidasyonu ile karşılamaktadırlar. Bakterilerin üremesi için gerekli C, N da CO₂ ve NH₄'den temin edilir. Bakterilerin üremesi için karbon birinci derecede önemlidir. Bakteriler C ihtiyaçlarını havadaki CO₂'den temin ederler. Böylece enerji bakımından zayıf olan organizma zengin hale gelmiş olur. Bunun neticesinde dışarıdan bünyeye enerji aktarılmış olmaktadır. CO₂'in karbonhidratlara çevrilmesi bir indirgeme işlemi olup, dışarıdan enerji gerektiren bir işlemdir. Bu gerekli olan enerji; ya Fe⁺²'nin ya da sülfürün oksidasyonu sonucu sağlanır. Biyoliç işlemlerinde sık rastlanan ve en etkili mikroorganizmalar; *Acidithiobacillus sp.*, *Aspergillus sp.*, *Sulfobacillus sp.*, *Sulfolobus sp.* ve *Leptospirillum sp.* türleridir (Harrison, 1984; Brinckman ve Olson, 1986; Ehrlich, 1997; Bosecker, 1997; Johnson, 1998; Das ve ark., 1999; Özbayoğlu ve ark., 2000; Sampson ve ark., 2000; Leveille, 2000; Olson ve ark., 2003).

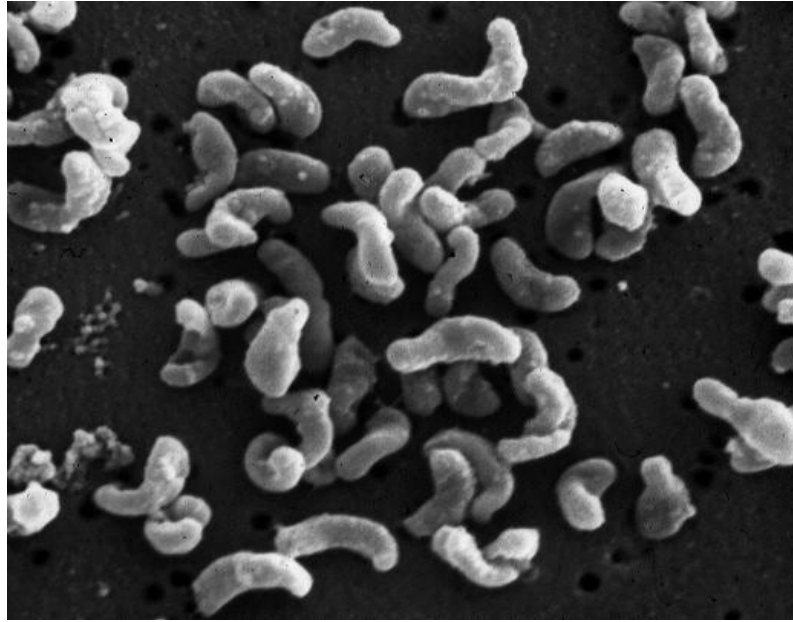
3.2.1. *Leptospirillum sp.*

Bu bakteriler ilk olarak Markosyan (1972) tarafından Ermenistan'da maden ocağı suyundan izole edilmişlerdir. *Leptospirillum sp.*'lar endüstrideki biyooksidasyon tanklarında sürekli kullanılan demiri okside eden bakterilerdir. Altın madeninden arsenopirit konsantrasyonlarının işlenmesinde de yoğun olarak bu bakteriler kullanılır. Çevresel örneklerin çoğunda uygun şartlarda *Leptospirillum sp.*'ların sayısı *Acidithiobacillus sp.*'ların sayısının her zaman iki katından fazla bulunmuştur. Ayrıca 40°C'nin üzerinde ve pH'ın 1 olduğu ortamlarda *Leptospirillum sp.*'lar *Acidithiobacillus sp.*'lardan daha çok üremişlerdir.

Asit drenajının üretiminde ve çevreyle ilgili problemlerinde daha önemlidir. Bununla beraber, *Leptospirillum sp.*'lar hem kontrolsüz doğal ve endüstriyel minerallerin ayrıştırılmasında hem de biyooksidasyon işlemlerinde daha sık kullanılırlar (Holt ve ark., 1994).

Leptospirillum sp. grubundaki bakteriler küçük, gram (-) ve spiral şeklindedirler. Bunlar zorunlu kemolitotrofik organizmalardır. Fe^{+3} 'ü elektron verici olarak kullanılırlar. Oksijeni ise elektron alıcı olarak kullanırlar. Böyle zorunlu asidofilik olan bu bakteriler, pH'ın 1,3-2 aralığında olduğu değerlerde kolaylıkla üretilirler.

Yapılan çalışmalarda *Leptospirillum* sp. içinde çok az suş olduğu görülmüştür. Genom yapıları az sayıda olmasına rağmen oldukça değişkenlerdir. Mesela bir grup izolatta G+S oranı %51 iken bir başka grupta %55-56 olabilmektedir. Asidofilik ve mezofilik ferrus demiri oksitleyebilen *Leptospirillum* sp. türü bakterilerin en önemlisi *Leptospirillum ferrooxidans*'tır (Şekil 3.3). En uygun üreme sıcaklığı 45-50 °C'dir (Caram, 2002).



Şekil 3.3. *Leptospirillum ferrooxidans* (Caram, 2002)

3.2.2. *Aspergillus* sp.

Aspergillus sp.'lar ilk defa 1815 yılında Mayer ve Emmert tarafından tanımlanmıştır. *Aspergillus* sp. ismi ise ilk defa kuşlarda, hava keselerinde çalışan Fresenius tarafından 1850 yılında kullanılmıştır. İnsanlardaki ilk enfeksiyon Sluyter tarafından 1847 yılında tanımlanmıştır.

1897 yılında Renan tüm *Aspergillus sp.*'ları içine alan bir sınıflama yapmış ve bunu yayımlamıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda farklı insan ve hayvan türlerinin de kolinize olup enfeksiyon oluşturan *Aspergillus sp.* türleri ile çeşitli yayınlar yapılmıştır. Günümüzde 300'den fazla *Aspergillus sp.* türü bilinmektedir. Çoğunu çevrede görmek mümkündür. Özellikle toprakta ve çürümüş bitki atıkları üzerinde bu mikroorganizmalar sıklıkla görülmektedir. Buna karşılık organik atıklar üzerinde bu mikroorganizmalara sıklıkla rastlanmamaktadır.

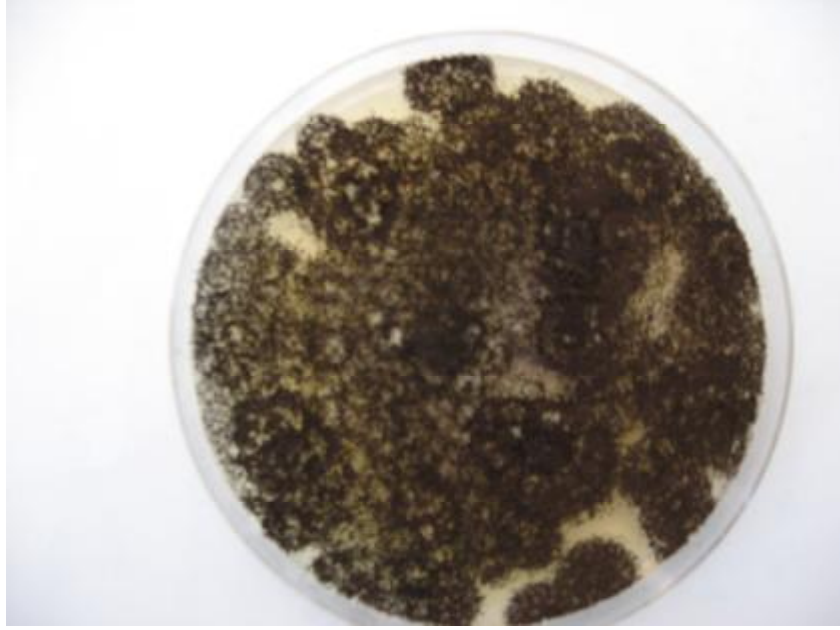
Aspergillus sp.'ların sınıflandırılması diğer birçok mantar türünde olduğu gibi morfolojik karakterlerine göre yapılır. Buna karşın bakterilerin sınıflandırılmasında ise fizyolojik, biyokimyasal ve genetik karakterler dikkate alınır. *Aspergillus sp.* genusu aseksüel saprofit mantarlar olarak tanımlanırlar, büyük siyah veya kahverengi konidialar oluştururlar ve yumru şeklindedirler (Raper ve Fenel, 1965).

Aspergillus sp. türleri sülfürik asit, bakır sülfat banyolarında ve formalitenmiş patolojik örneklerde gösterilmiştir. *Aspergillus sp.* türleri yaşanan çevrede yaygın görülmesine karşılık sadece 8 tanesi insanlarda hastalık oluşturabilmektedir. *Aspergillus niger*'de bu 8 türden birisidir.

Aspergillus niger, *Aspergillus sp.* familyası içinde yer alan monofatik bir mantardır. Bu mikroorganizmalar doğada yaygın olarak bulunurlar. İnsanlarda ve değişik hayvan türlerinde özellikle akciğerlerde enfeksiyonlara neden olurlar. Bunun dışında deride kolinize oluşturabilmektedirler. *Aspergillus niger*'in en önemli kullanım alanı, fermantasyon yoluyla organik asit ve enzimlerin üretildiği alanlardır. Bu tür enzimlerin üretimi için yapılan fermantasyon çalışmaları 100000 L gibi büyük silolarla yapılmaktadır. *Aspergillus niger*'ler aynı zamanda sitrik asit ve glukonik asit gibi organik asitlerin fermantasyon yoluyla üretiminde de kullanılırlar. Sitrik ve glukonik asit üretimleri 350000 tonluk fermantasyon tanklarında yapılmaktadır. *Aspergillus niger* kullanılarak yapılan sitrik asit fermantasyonu hem yüzey kültürü yapılarak hem de daldırma kültürleri yapılarak elde edilir.

Aspergillus niger'ler SDAC Saborganın dekstroz agarda, Czapek agar'da ve Patato Dekstroz Agar'da 25°C'de üretildiğinde 10 günlük inkübasyon (bekletme) süresinde 2,5-3 cm çapında koloniler oluştururlar. Kolonilerin görünüş renkleri beyazdan sarıya doğru değişmektedir. Daha sonra konidiel (spor taşıyan) yapıların

oluşmasıyla beraber siyah renge dönüşmektedir. Konidiel sporlar siyah, yuvarlak ve büyük yapılardır. Genellikle toz şeklinde görülürler. 1-5,3 µm çapındadırlar. *Aspergillus niger* tipi mantarlar bu siyah renk sebebiyle diğer *Aspergillus sp.*'lerden kolaylıkla ayrılabilirler (Şekil 3.4) (Jin ve ark., 2002).



Şekil 3.4. *Aspergillus niger*

Aspergillus niger'in üretmiş olduğu asitler;

- Glukonik asit
- Sitrik asit
- Oksalik asit'tir.

Üretmiş olduğu enzimler ise;

- Amilaz
- Amiloglukozidoz
- Selüloz invertaz
- Pektinaz
- Asit proteazlardır (Jin ve ark., 2002).

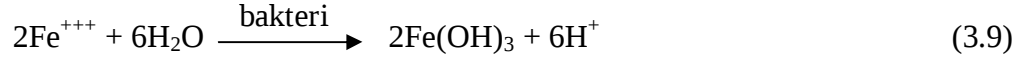
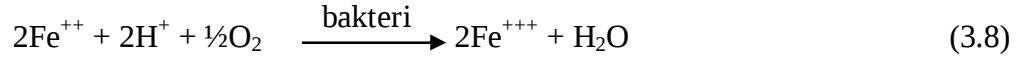
3.2.3. *Acidithiobacillus sp.*

Acidithiobacillus sp. türü bakteriler biyoliç işleminde en yaygın kullanılan bakterilerdir. *Acidithiobacillus sp.* türü bakteriler ilk defa Waksman ve Joffe tarafından 1922 yılında izole edilmiştir. Gram (-)'dirler, boyutları 0,5 x 1-4 µm arasında değişir, görünüşleri çubuk şeklinde olup spor oluşturmazlar, aerobiktirler ve aynı zamanda kemotrofik bakterilerdir. Karbon kaynağı olarak CO₂'i kullanırlar ve en uygun büyüme sıcaklıkları 25-30°C arasındadır. Biyoliç işleminde en etkili *Acidithiobacillus sp.* türleri *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans*'tır.

Acidithiobacillus ferrooxidans liç işlemlerine katkıda bulunan en önemli bakteridir. Bu bakteriler ilk defa 1947 yılında Colmer ve Hinkle tarafından asitli kömür maden ocağı sularından izole edilmişlerdir (Brierly, 1978; Bosecker, 1997).

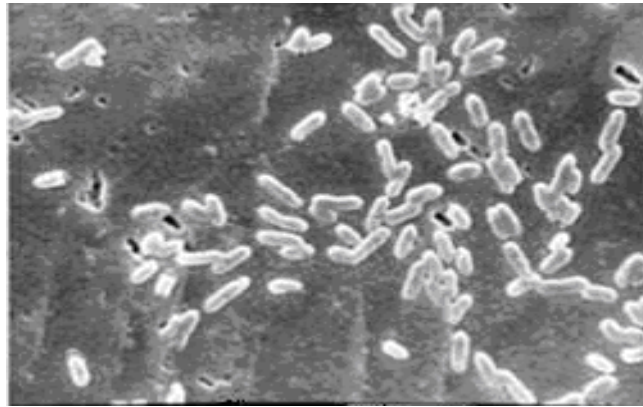
Acidithiobacillus ferrooxidans türü bakteriler asidofilik, aerobik, ototrofik, gram (-), 0,5 µm çapında ve 1,5-2 µm uzunluğunda çubuk şeklinde olan bakterilerdir. Spor oluşturmazlar, hareketlidirler ve mezofilikdirler (Şekil 3.5). Bakteri hücreleri genellikle tek olurlar nadiren çift veya zincirler halinde bulunurlar. *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ların pH 2-3 aralığında gelişimleri ve verimlilikleri maksimumdur. En iyi gelişme sıcaklığı 25-30°C arasındadır. Bu tür bakteriler amonyum sülfat, dipotasyum hidrojen fosfat iz miktarda magnezyum sülfat, kalsiyum klorit, nitrat ve potasyum klorit kaynağına gereksinim duyarlar (Colmer ve Hinkle, 1947; Torma, 1991; Telofoncu, 1995; Seifelnassr ve Abouzeid, 2002).

Acidithiobacillus ferrooxidans'lar ototrofiktirler ve karbon kaynağı olarak havadaki CO₂'i kullanırlar (Telofoncu, 1995). Bu tür bakteriler ferrus demiri (Fe⁺²) ferrik demire (Fe⁺³) oksitlerler (Eşitlik 3.8). Bu reaksiyon sonucunda ortamdaki H⁺ iyonları tükenir ve bundan dolayı ortamın pH'sının yükselmesi beklenir. Fakat ferrik demir, hidroksitler halinde çöker ve bunun sonucunda ortamda oluşan H⁺ iyonları ortamın pH'ını düşürürler (Eşitlik 3.9). *Acidithiobacillus ferrooxidans*'lar düşük sıcaklıkta ferrus demiri ferik demire oksitleme özelliğinden dolayı mineral biyoliçinde en önemli mikroorganizmadırlar (Navake, 1986).



Şekil 3.5. *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Seifelnassr ve Abouzeid, 2002)

Acidithiobacillus thiooxidans'lar (Şekil 3.6) asidofilik, aerobik ve ototrofik bakterilerdir. Genellikle 1-2 μm uzunluğunda çubuk formundadırlar, küme yapmadan tek başlarına yaşarlar, düşük pH değerlerinde ($\sim 1-3$) elementer sülfürü sülfürik aside oksitlemektedirler, karbon ihtiyaçlarını CO_2 'den temin ederler ve morfolojik ve fizyolojik yönlerden *Acidithiobacillus ferrooxidans*'a benzemektedirler. İki tür arasındaki temel farklılık *Acidithiobacillus thiooxidans*'ın ferrus demiri oksitleyememesidir (Telfoncu, 1995; Torma ve Bosecker, 1998).



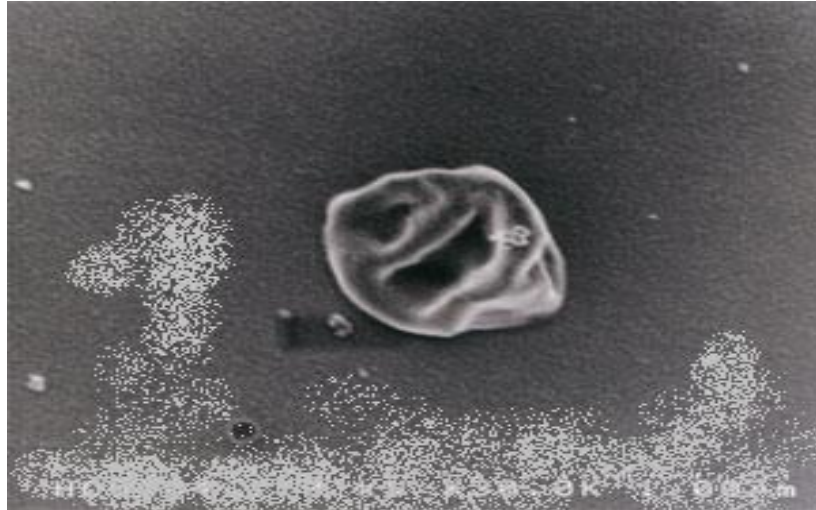
Şekil 3.6. *Acidithiobacillus thiooxidans* (Torma ve Bosecker, 1998)

3.2.4. Termofilik Bakteriler

Thiobacillus sp. türüne benzer organizmalar olduklarından Th-bakteri olarak adlandırılmışlardır. Bu tür bakteriler birçok araştırmacı tarafından sülfür içeren asidik sıcak sulardan izole edilmişlerdir. Gelişme sıcaklıkları 50°C'dir, ferrus demiri enerji kaynağı olarak kullanır fakat gelişebilmesi için maya özüne ve organik bileşiklere ihtiyacı vardır. Bu tür bakteriler gram (+), aerobik, ototrofiktirler (Brierley, 1977; Brierley, 1978; Bosecker, 1997; Garcia, 1998).

Sulfobacillus thermosulfidooxidans türü bakteriler değişik boyutlarda (0,6-0,8 x 1-3 µm) çubuklar halinde bulunurlar. Bu tür bakteriler sporlar halinde bulunurlar, ototrofiktirler ve gelişmek için maya özüne ihtiyaçları vardır (Bosecker, 1997; Torma ve Bosecker, 1998)

Yüksek dereceli termofilik bakteriler 60°C üzerindeki sıcaklıklarda Brierly, Norris ve Karavaiko tarafından izole edilmiştir. Sülfür minerallerinin çözünmesinde etkili olan *Sulfolobus sp.*'lar yüksek dereceli termofilik bakteridirler, sıcak sularda bulunmuşlardır, sülfür bileşiklerini oksitleyebilirler, dışında sert bir hücre duvarına sahiptirler, şekilleri yuvarlaktır ve çapları yaklaşık olarak 0,8-1,0 µm civarındadır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. *Sulfolobus sp.* (Bosecker,1997)

Ayrıca *Sulfolobus sp.*'lar, *Thiobacillus sp.* türlerine benzer olarak asidofiliktirler, aerobiktirler, ototrofiktirler, enerjilerini sülfür ve ferrus demirin oksidasyonundan sağlarlar, en uygun çoğalma pH değerleri 2'dir, en uygun çoğalma sıcaklıkları 70-75 °C'dir ve metal liçinde yüksek sıcaklıklarda kullanılmaktadır (Navake, 1986; Bosecker, 1997).

3.3. Mikroorganizmaların Beslenmesi, İzolasyonu ve Üretilmesi

Biyoliç işlemleri için önemli olan bakteri kültürlerinin izolasyonu, cevherler veya asidik solüsyonlarla ve uygun besi ortamının oluşturulmasıyla yapılır. Eğer şartlar ve uygun mikroorganizmalar kullanılırsa kültür ortamı gelişir. Ortamın seçimi önemlidir, tek veya çift karışık kültür izolasyonunun olup olmayacağı belirlenmelidir. Bu metot, hastalıklı organizmalarla zenginleştirilmiş kültürler meydana getirebilir. Saf kültürler çoğunlukla zorluk çıkartır, bakteriyel oksidasyon uygulamalarında doğal karışımli kültürler kullanışlıdır. Doğal karışımli bir kültürün bileşenlerinin ayrılması işlemi tanımlama ve karakterizasyon için yapılır (Barrett and Hughes, 1993).

3.3.1. Ototrofik Mikroorganizmalar

Bu gruba ait mikroorganizmalar ihtiyaçları olan besin kaynaklarını bazı inorganik maddelerden (S, NH₃, NH₄OH, H₂S, N₂, NO₂, NaCl, Fe Cl₃, MgSO₄) sağlarlar. Karbon ihtiyaçlarını genellikle havanın CO₂'sinden ve basit karbonlardan temin ederler (Aydoğan, 2000).

3.3.1.1. Mezofilik Ototroflar

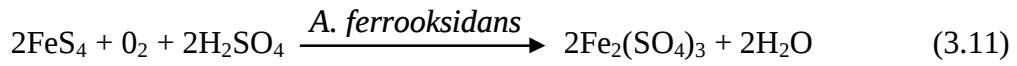
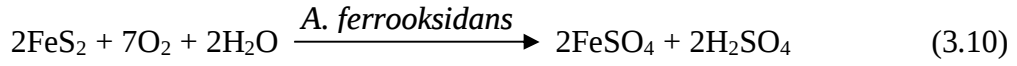
20-40°C'de yaşayabilen mikroorganizmalara mezofilik mikroorganizmalar denir. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* bakterileri bu gruba girerler. Kükürt gidermede üzerinde en çok çalışılmış olan bakteriler bunlardır.

Acidithiobacillus ferrooxidans'lar bir kemolitotrof olup enerji kaynağı olarak

tiyosülfat, elementel kükürt veya süfidik kükürt ile Fe^{+2} 'yi kullanmaktadırlar. Bakteriler bu elementlerin oksidasyonundan açığa çıkan enerjiyi ATP'ye dönüştürebilmektedirler (Arda, 1978; Çetin ve Erarslan, 1983).

Piritik kükürdün uzaklaştırılmasında etkin olan *Acidithiobacillus ferrooxidans*'lar bu oksidasyon işlemi esnasında aşağıdaki reaksiyonları (3.10-3.13) vermektedirler (Canbazoglu ve ark., 1994).

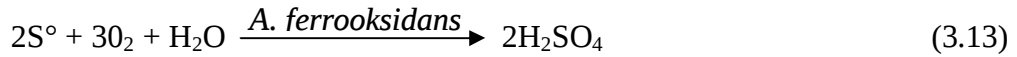
Doğrudan oksidasyon;



Dolaylı oksidasyon;



Burada elementel kükürt bakteri ile sülfürik asite yükseltgenir.



Acidithiobacillus ferrooxidans'lar yaklaşık 0,5-1,0 μm uzunluğunda olup, gram (-) olarak çoğalmaktadırlar. Hücreler süspansiyonda bazen tek tek bazen de zincirler şeklinde bulunabilirler. *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ların üretilmesi için kullanılan besi yeri Silverman ve Lundgren tarafından geliştirilmiş 9K klasik besiyeridir ve bileşimi Çizelge 3.2'de verilmiştir. Hazırlanan çözeltinin pH'ı H_2SO_4 kullanılarak 2,5-3,0'e ayarlanır. Bakteriyel liç deneylerinde ise 9K'daki FeSO_4 çıkarılarak yerine toz halindeki cevher konulur. Yaşayabilmek için enerji kaynağı arayan bakteriler cevherdeki FeS_2 'den yararlanmaktadırlar (Çetin, 1983; Hiçdönmez ve Çıralı, 1986).

Çizelge 3.2. 9K Besiyeri Bileşimi (Hiçdönmez ve Çıralı, 1986)

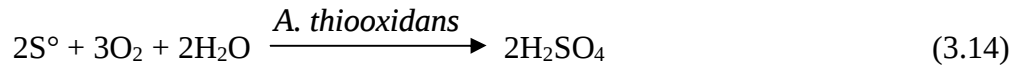
Kimyasallar	Miktarı (g/L)
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,4
KH ₂ PO ₄	0,4
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,4
FeSO ₄ .7H ₂ O	33,3

Hofmann ve arkadaşları son zamanlarda 9K'dan daha üstün bir besiyeri geliştirdiklerini belirtmişlerdir. LOPOSO adı verilen bu besiyeri bileşimi Çizelge 3.3'de verilmiştir (Çetin ve Erarslan, 1983).

Çizelge 3.3. LOPOSO Besiyeri Bileşimi (Çetin ve Erarslan, 1983)

Kimyasallar	Miktarı (g/L)
KCl	0,10
NaCl	0,123
MgCl ₂ . 2H ₂ O	0,85
CaCl ₂ . 2H ₂ O	0,008
KH ₂ PO ₄	2,50

Acidithiobacillus thiooxidans'lar ise bir kemolitotrof olup indirgenmiş kükürt bileşiklerini oksitleyebilirler, fakat metalik sülfürleri ve Fe⁺²'yi oksitleyemezler. *Acidithiobacillus thiooxidans*'lar kükürt ile aşağıdaki reaksiyonu (3.14) vermektedirler (Arda, 1978).



Acidithiobacillus thiooxidans'ların üreyebilmesi için gerekli olan besiyeri bileşimi Çizelge 3.4'de verilmiştir (Çetin ve Erarslan, 1983).

Çizelge 3.4. *A. thiooxidans*'ların Besiyeri Bileşimi (Çetin ve Erarslan, 1983)

Kimyasallar	Miktarı (g/L)
NH ₄ Cl	0,1
KH ₂ PO ₄	3
MgCl ₂ .7H ₂ O	0,1
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,14
S°	10

3.3.1.2. Termofilik Ototroflar

Termofilik bakterilerin gelişme ve üreme sıcaklıkları 50-90 °C arasındadır ve mezofilik bakteriler bu sıcaklıkta yaşayamazlar. Termofilik ve ototrofik bakteriler asidik sıcak su kaynaklarından ve kükürtçe zengin topraklardan izole edilirler. Termofilik ototrofik bakteriler yaşamaları için organik bileşiklere ihtiyaç duyarlar ve heterofilik koşullarda çoğalırlar (Çetin ve Erarslan, 1983).

Termofilik *Acidithiobacillus sp.*'lar kullanılarak Hint kömürleri üzerinde yapılan çalışmalarda 50 °C'de, 25 günde piritik kükürtte %94,6, sülfat kükürdünde %71,7, organik kükürtte %56,5 kükürt giderimi sağlanmıştır. Bu bakteriler fakültatif ototrof bakterilerdir ve üreyebilmesi için gerekli olan besiyeri bileşimi Çizelge 3.5'de verilmiştir (Gökçay, 1983).

Çizelge 3.5. Termofilik *Acidithiobacillus sp.* Bakterileri için Besiyeri (Gökçay, 1983)

Kimyasallar	Miktarı (g/L)
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,4
K ₂ HPO ₄	0,4
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,4
Maya Özü	0,02
FeSO ₄ .7H ₂ O	27,8

Termofilik ve ototrofik bir mikroorganizma olan *Sulfolobus sp.* türü bakteriler ilk olarak Brock ve arkadaşları tarafından Yellowstone National Parkın asidik sıcak su kaynaklarından izole edilmişlerdir. Bu bakteriler indirgenmiş kükürt veya Fe^{+2} 'yi enerji kaynağı olarak kullanırlar, belirgin bir hücre duvarı olmayıp, küreseldirler. Yüksek sıcaklık gerektiren (60-90 °C) *Sulfolobus sp.* türleri basit organik bileşikleri ve inorganik maddeleri enerji kaynağı olarak kullanırlar. Bu bakteriler bazı sülfürlü cevherlerin mikrobiyal liçinde kullanılmış ve diğer mezofilik *Acidithiobacillus sp.* türlerinden sonra en etkili bakteri oldukları saptanmıştır (Aydoğan, 2000).

Kömürden kükürt gidermede *Acidithiobacillus sp.*'lerden sonra bu güne kadar en çok kullanılmış olan bakteriler *Sulfolobus sp.* türü bakterilerdir. Bu bakterilerin iki türü bu amaç için kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. *Sulfolobus acidocalderius* kullanılarak inorganik kükürdün %96'sı ve organik kükürdün önemli miktarı uzaklaştırılmıştır (Durusoy ve ark., 1997). Detz ve Borvinchar yapmış oldukları bir çalışmada *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Sulfolobus acidocalderius* türü bakterileri beraberce kullanarak 6 günde piritik kükürdün %96'sını çözeltiyе almışlardır. Heterotrof mikroorganizmalar ise üreyebilmeleri için organik bileşiklere gereksinim duyan mikroorganizmalardır ve enerjilerini kimyasal reaksiyon yolu ile sağlarlar (Özbaş ve ark., 1993).

3.4. Bakterilerin Çözme Mekanizmaları

Bakteri yardımıyla gerçekleştirilen liç işlemi, kuvvetli bir oksitleyici reaktif olarak hareket eden ferrik demirin (Fe^{+3}) liç ortamında üretilmesiyle hızlanmaktadır. Biyoliç, sülfür bileşikleri ve ferrus demirin (Fe^{+2}) bakteriyel oksidasyonu ile üretilen ferrik demir ve sülfürik asidin konsantrasyonuna bağlı olmaktadır (Pooley, 1998).

Genellikle sülfürlü mineraller ile birlikte bulunan piritin bakteriyel oksidasyonu ile oluşan ferrik demir oksitleyicidirler (Dutrizac ve MacDonald, 1974). Sülfürlü cevherleri oksitleyen birçok bakteri bulunmaktadır. Bu bakteriler kalkopiriti, kovelini, kalkosini ve borniti oksitleyerek $CuSO_4$ 'a dönüştürmektedir. Biyoliç işleminde; O_2 , CO_2 , sıcaklık, tane boyutu, ortam pH'ı, karıştırma hızı, katı oranı ve organizmaların besi kaynakları etkili olmaktadır (Pooley, 1998).

3.5. Biyoliçi Etkileyen Faktörler

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik faktörlerin birçoğu biyoliç işlemi üzerinde etkiye sahiptir. Biyoliç işlemine etki eden bu faktörleri tam olarak anlamak işlemi optimize etmek için oldukça önemlidir (Chen ve Lin, 2000). Genel olarak biyoliç işleminin etkinliği; mikroorganizmaların verimliliğine, liç yapılacak cevherin kimyasal ve mineralojik bileşimine ve mikroorganizmaların performanslarına bağlıdır. Maksimum metal kazanımı, mikroorganizmanın en uygun büyüme şartları ile biyoliç şartları uyduğu zaman gerçekleşir. Biyoliç işlemi etkileyen en önemli faktörler; besi ortamı, oksijen ve karbondioksit, pH, sıcaklık, cevherin kimyası ve mineralojisi, ağır metaller, organik mineraller, tane boyutu ve bakterilerin liç ortamına uyumudur (Bosecker, 1997).

3.5.1. Besi Ortamı

Besi ortamının kimyasal ve mineralojik bileşimi çok önemlidir. Liç koşulları ve bakteriyel büyüme koşulları uyumluysa maksimum metal verimine ulaşılabilir (Telofoncu, 1995). Sülfürlü minerallerden metal ekstraksiyonu için kullanılan mikroorganizmalar kemoliototrofik bakterilerdir ve büyümeleri için sadece inorganik bileşiklere ihtiyaç duyarlar. Mikroorganizmaları gelişimleri için; demir ve sülfür bileşikleri, amonyum, fosfat, kalsiyum ve magnezyum tuzları, azot ve fosfor gibi besinler gereklidir. Mineral besinler genelde çevreden ve liç edilen malzemeden elde edilir. (Bosecker, 1997; Gomez ve ark., 1999). Gomez ve ark. (1999) farklı besi ortamlarının bakteri büyümesi ve metal çözünürlüğü üzerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında biyoliç hızlarını $V_{9K} > V_{Norris} > V_{D1} > V_{D2}$ olarak tespit etmişlerdir.

3.5.2. Oksijen (O₂) ve Karbondioksit (CO₂)

Biyoliç işlemlerinde kullanılan mikroorganizmalar genel olarak, ototrofik ve aerobiktir, yani O₂ varlığında geliştiklerinden bakterilerin oksitleyici özellikleri oksijen ve karbondioksitin varlığına bağlıdır. Bakterilerin biyoliç işlemlerinde

verimli olabilmesi ve rahat çoğalabilmesi için ortamda yeterli çözünmüş oksijenin bulunması gerekir. Çözünmüş oksijen temini laboratuvar şartlarında havalandırma, karıştırma veya çalkalama ile sağlanabilir. Tesis şartlarında ise, özellikle yığın liçinde çözünmüş oksijenin yeterli bir şekilde temin edilmesinde bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Ayrıca bu ototrofik mikroorganizmalar metabolik faaliyetleri için karbon kaynağı olarak havadaki CO₂'i kullanmaktadırlar. Biyoliç işlemlerinde ortama verilen hava içerisindeki CO₂, mikroorganizmaların ihtiyaçlarını karşılamak için yeterlidir ve ek olarak karbon ilavesine gerek yoktur (Bosecker, 1997).

3.5.3. pH

Metallerin çözünebilmesi ve liç bakterilerinin gelişebilmesi pH değerlerinin doğru ayarlanmasına bağlıdır. Metal sülfürlerin ve Fe⁺²'nin bakteriyel oksidasyonu için gerekli olan en uygun pH değerleri 2,0-2,5 arasındadır. Eğer pH 2'nin altına düşerse *A. ferrooxidans* bakterisinin aktivitesinde yavaşlama görülebilir, fakat *A. ferrooxidans* bu koşullara da adapte olabilir (Bosecker,1997)

Biyoliç işleminde özellikle zorunlu kemolitotroflar, asidofiller ve heterotrofik mikroorganizmalar için en uygun pH aralığı 1,5-2,5 olarak belirlenmiştir (Haddadin ve ark., 1995; Bosecker, 1997).

3.5.4. Sıcaklık

Her bakterinin verimli olabilmesi için biyoliç ortamının belirli bir sıcaklıkta olması gerekmektedir. Sıcaklık biyoliç sürecinde etkili olan en önemli parametrelerden birisidir. Fe⁺² ve mineral sülfürlerin biyoliç bakterileri tarafından oksidasyonunda en uygun sıcaklık 28-35 °C arasındadır. Ancak +4 °C de bile bakır, kobalt, nikel ve çinko bakteriyel olarak çözünebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ağır metal çözünmesinde azalmalar görülmüştür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda (50-80 °C) biyoliç işlemlerinde termofilik bakteriler kullanılmaktadır (Karavakio ve ark., 1988).

3.5.5. Cevherin Kimyasal ve Mineralojik Bileşimi

Liç edilen cevherin mineralojik özellikleri biyoliç işlemi için oldukça önemlidir. Yüksek karbonat içeren cevherler veya ganglar liç ortamının pH'ında artışa sebep olarak bakteriyel aktivitenin yavaşlamasına ve hatta tamamen durmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı liç bakterilerinin gelişmesi için uygun pH aralığı dışardan asit ilavesi ile sağlanır (Bosecker, 1997). Mineral bileşimi büyüme ortamının ihtiyacını tam olarak karşılayamaz ve bazı mineraller dışarıdan ilave edilebilir (Telofoncu, 1995). Liç hızı liç edilecek mineralin yüzey alanı ile de orantılıdır, tane boyutu ne kadar küçük ise toplam tane yüzeyi o derece yüksektir ve böylece cevher miktarında herhangi bir değişiklik yapılmadan daha fazla metal kazanılabilir. Mineral konsantrasyonunu arttırarak da taneciğin toplam yüzey alanı arttırılabilir. Fakat mineral konsantrasyonunun arttırılması belirli bileşiklerin konsantrasyonlarının artmasına neden olur ki bunların bazıları bakterilerin üremesi için toksik etki yapar (Bosecker, 1997).

3.5.6. Ağır Metaller

Biyoliç işlemlerinin verimliliği liç çözeltisindeki ağır metal konsantrasyonlarının artmasıyla değerlendirilir. Biyoliç işleminde etkili olan mikroorganizmalar yüksek ağır metal konsantrasyonlarını kontrol altında tutabilmektedirler ve 50 gr/L Ni, 55 gr/L Cu, 112 gr/L Zn'yi tolere edebilmektedirler (Natarajan, 1990). Bu mikroorganizmaların bazı alt türleri ağır metaller için farklı hassasiyetler gösterebilirler. Mineral madde veya ağır metal konsantrasyonlarının dereceli olarak arttırılmasıyla bu alt türlerin yüksek ağır metal konsantrasyonlarına adaptasyonu sağlanabilir (Bosecker, 1997).

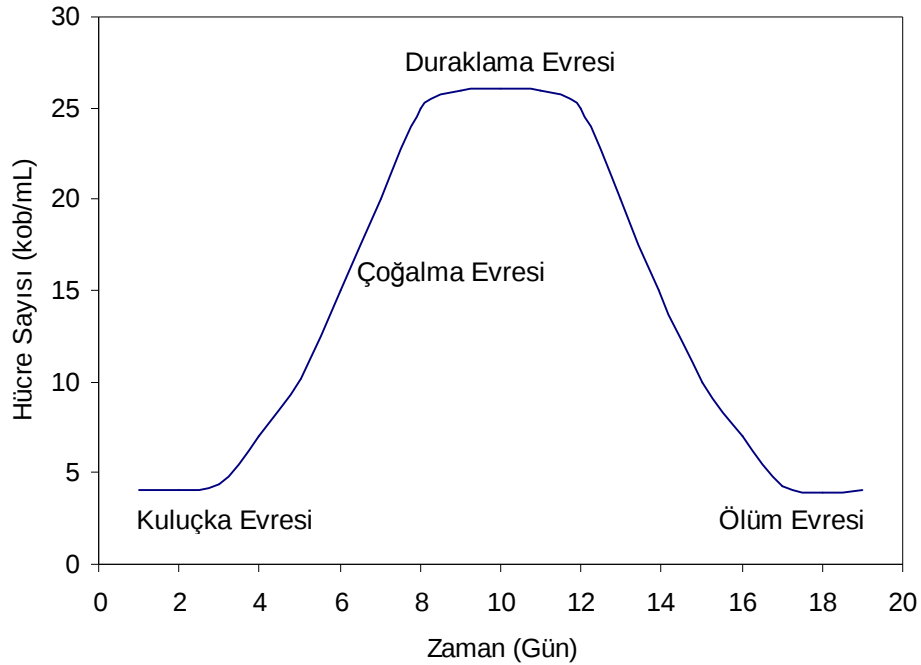
3.5.7. Organik Çözücüler

Organik çözücülerin ilavesi liç ortamında yüzey gerilimini çok düşüreceği için O₂ transferini çok yavaşlatır ve bunun sonucunda bakteriyel gelişme sürekli

engellenir. Benzer bir etki ekstraksiyonda kullanılan organik çözücüler için de geçerlidir. Organik fazdan metal iyonunun geri alınması yeniden sulu faza çekme şeklinde olur. Eğer bakteriyel liç ve çözücü ekstraksiyonu birlikte uygulanır ise problem çıkabilir. En önemli problem organik çözücü evresinin tam olarak ortamdaki ayrılmasıdır. Sulu fazda kalan organik çözücü bakterinin büyümesini engeller (Telofoncu,1995).

3.6. Bakterilerin Gelişme Evreleri

Bakteri kültürlerinin besiyerine ekimleri uygun koşullar altında gerçekleştirilirse, bakteriler verimli bir şekilde ürerler ve çoğalabilirler. Bakteri kültürlerinin gelişmesi zamana karşı canlı sayısı veya hücre sayısının logaritması alınarak grafik olarak şekillendirilir. Bakterilerin gelişme evreleri kuluçka evresi, çoğalma evresi, duraklama evresi ve ölüm evresi olmak üzere 4 aşamadan oluşmaktadır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Bakterilerin Gelişim Evreleri (Çakmakçı ve Karahan, 1995)

Bu dönem sırasında besin maddesi ilavesi olmazsa veya atık maddeler alınmazsa, bu gibi kapalı sistemlerdeki gelişmeye durgun kültür adı verilir. Çok hücreli organizmaların gelişmesinde de aynı kurallar geçerlidir. Böylece durgun kültür, genetik olarak sınırlandırılmış çok hücreli organizmalar gibi davranış gösterir (Çakmakçı ve Karahan, 1995).

3.6.1. Kuluçka Evresi

Kuluçka evresi bakteri hücrelerinin ortama uyum sağlama ve üreme dönemidir. Kuluçka evresinin gerçek uzunluğu kültürün yaşına, besiyerinin uygunluğuna ve bileşimine ve daha önceki kültürün gelişmesine bağlıdır.

3.6.2. Çoğalma Evresi

Çoğalma evresinde bakterilerin hücre sayıları katlanarak artmaktadır ve sabit maksimum gelişme ile karakterize edilir. Gerçek logaritmik bölünme oranı, özel organizma ve gelişme koşullarına bağlıdır. Pek çok bakteride hücre büyüklüğü ve protein içeriği çoğalma evresinde sabittir. Bakteriler ikiye bölünerek çoğalırlar, çoğalmaları geometrik artış gösterir (2^0 , 2^1 , 2^2 , 2^3 2^n gibi). Ortam sürekli değişime uğrar, cevher konsantrasyonu azalır ve hücre konsantrasyonu artar.

3.6.3. Duraklama Evresi

Mikroorganizmalar, başlıca besinlerin ve elektron alıcıların azalmasından ve zehirli maddelerin oluşması ve birikmesinden dolayı gelişemezler. Bu evrede gelişme oranı diğer faktörlere ve cevher konsantrasyonuna da bağlıdır. Çünkü kültürün gelişme oranındaki azalma tüm cevherin tüketimi ile başlar. Çoğalma evresinden duraklama evresine geçiş genellikle görecelidir. Duraklama evresinde enzimler sürekli olarak kullanılamaz hale gelir.

3.6.4. Ölüm Evresi

Bu evrede ölen hücre sayısı, çoğalandan daha fazladır. Ortamda besin kalmayınca veya gelişmeyi engelleyen zehirli ürünler artınca, mikroorganizmanın gelişmesi ve çoğalması durmaktadır (Çakmakçı ve Karahan, 1995).

3.7. Biyooksidasyon

Biyooksidasyon sülfür minerallerinin mikroorganizmalarca katalize edildiği ve bu sayede liç işlemlerinin yapıldığı diğer metotlara bir alternatif olarak nitelendirilen biyolojik işlemdir. Biyooksidasyon ile ilgili yapılan ilk çalışmalar 1922 yılında demir ve çinko sülfürlerin bakteriyel liçinin uygulanmasıyla yayınlanmıştır. Bu çalışmalarda ototrofik toprak bakterileri kullanılmış olup bu biyolojik uygulamalarda düşük tenörlü sülfürlerden metallerin uzaklaştırılmasının ekonomik olduğu ileri sürülmüştür (Rudolf, 1922; Rudolfs ve Helbronner, 1922).

3.7.1. Biyooksidasyon Uygulamaları

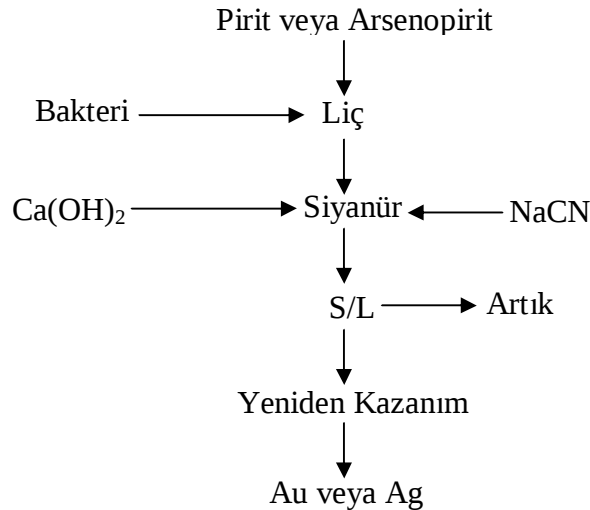
Son 15 yıldan itibaren, siyanürü takiben yapılan bakteri oksidasyonu işlemi, değerli metallerin refrakter konsantrelerden kazanımında etkin bir hal almıştır ve kendi başına varlığını sürdürebilen mikroorganizmaların gelişimine olanak sağlamıştır. Bu bakteri liçi devresi, ortam içindeki minerallerden demirlerin çözünmesinde etkili olan bakterilerin birbirleri arasındaki ilişkileri tanımlamak için kullanılır. Pirit veya arsenopirit içerisinde altın bulunan bir maden cevheri biyooksidasyonla işleme tabii tutulur, sülfür ve arsenik minerallerini okside etmek için bakteri kullanılır, bu şekilde altın serbestleşir ve siyanür liçi esnasında bakteriler artığın içine işleyerek altın kazanılabilir (Morin, 1995).

Bakterilerle yapılan sülfür minerallerinin oksidasyonu çeşitli endüstriyel mineraller için de kullanılabilen bir metot olabilir. Bu yöntem, ferrus demirin oksitlenmesinde etkili olan bakterinin gelişimini sürdürmesi ve sülfür bileşimlerinin azaltılmasını veya başlangıçtaki gibi katı formda kalmasını sağlayan güvenilir bir

yöntemdir. Gelişmekte olan bu uygulamadaki amaç, ayrışmanın düşük enerjilerde yapılmasını sağlamaktır. Böylece daha ekonomik bir hal almakta ve çevreye zarar vermemektedir. Sülfür minerallerinin bakterilerle oksidasyonu önemli bir metot olup aşağıdaki maddelerle açıklanmıştır;

- Liç sistemlerinden biri olan karıştırma tanklı metoduyla elde edilebilir,
- Saf sülfür mineralleri ya da mineral karışımlarının farklılıkları kullanılarak yapılabilir ve esnektir,
- Yüksek sıcaklık ya da basınç altında gerçekleştirilmez,
- Ferik sülfat çözücüsü kendi başına çözücüsünü meydana getirebilir,
- Herhangi bir dereceye bağlı değildir,
- Kimyasal reaksiyon içeriğindeki maddeler tek başlarına bulunduklarında daha az enerji gerektirir ve çevreye zarar vermez (Göktepe ve Pooley, 1998).

Metallerin yeniden kazanılması için uygulanan bakteriyel liç sisteminin kullanımında birkaç önemli dezavantaj mevcuttur, en önemli dezavantajı; işlemde kullanılan bakterilerin kültür durumlarının sürekli aktif olması gerekmektedir. Bunun için de reaksiyon sıcaklıklarının, giren bileşiklerin ve mikroorganizmaların gelişimini sürdüren elementlerin kontrol edilmesi gerekir. Bakteri liçi, kimyasal liç yöntemlerinden daha yavaş ilerleyen bir işlemdir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Refrakter Altın Cevherinin Biyoliçi (Torma, 1991)

İşlemin ilk bölümünde, kıymetli metal kısımları ayırmak üzere pirit veya arsenopirit cevherine bakteri liçi uygulanır. Katı-sıvı ayırımından sonra liç çözeltisi dönüşmüştür ve katı kısımdaki değerli metaller kireçle nötr hale getirilir. Altın ve gümüş çözeltisi elde etmek için ortam NaCN çözeltisi ile muamele edilir, değerli metaller karbonlardan kazanılır ve yeniden kazanım elektro kazanımla gerçekleştirilir (Torma, 1991).

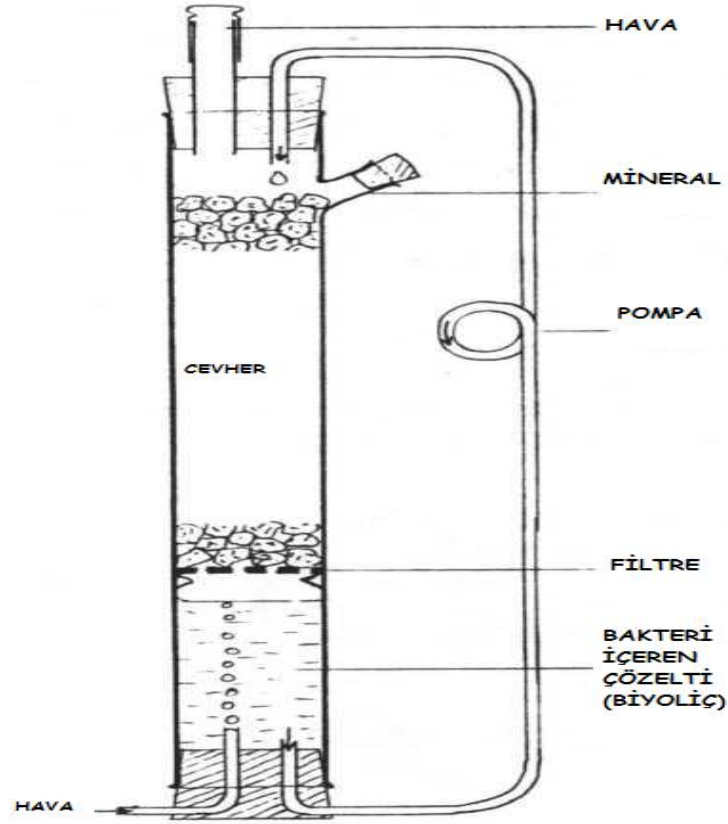
3.8. Biyoliç Teknikleri

Sülfürlü minerallerin biyoliç işlemi basit ve etkili bir teknolojidir. Endüstriyel alanda bakır ve uranyum kazanımında biyoliç işlemleri uygulanmaktadır. Biyoliç işlemlerinin etkinliği ekonomik koşullarda, mineralin kimyasal ve mineralojik özellikleri ile bakterilerin genel özelliklerine bağlıdır. Endüstriyel uygulamadan önce her tip cevher için en uygun liç koşullarının belirlenmesi gerekir (Bosecker, 1997). Metal kazanımında en iyi sonucun yüksek oranlarda oksijen ve karbondioksit geçişinin olduğu liç çözeltilerinden sağlandığı belirlenmiştir (Torma, 1991).

3.8.1. Laboratuvar Şartlarındaki Biyoliç Teknikleri

3.8.1.1. Kolon Liçi

Kolon liçinde ince boyuttaki cevher, tanelerin geçemeyeceği bir filtre ile kapatılmıştır ve alt kısımda öğütülmüş cevher bulunmaktadır. Cevher tanecikleri bakterilerin bulunduğu besi ortamıyla işleme tabii tutulur. Oluşan liç sıvısı steril hava akımı ile paralel bağlı olan diğer kolona beslenir ve bu işlem değerli metal kazanılana kadar devam ettirilir. Bu hava akımı O₂ ve CO₂ aktarımı sağlar. Bu mikroorganizmaların gelişmesi ve metal oksidasyonu için gereklidir. Liç çözeltisinden periyodik olarak alınan örneklerin analizleri yapılır. Boyutlarına göre kolonlar cam, plastik, çelik, fiberglas veya betondan olabilmektedir (Şekil 3.10) (Bosecker, 1997; Telofoncu, 1995).



Şekil 3.10. Kolon Liçi (Bosecker, 1997)

3.8.1.2. Karıştırma Liçi

Kolon liçi O_2 teminindeki güçlük ve yüzey oranlarındaki uyumsuzluk nedeni ile çok uzun zaman alır, bazı denemeler hemen hemen 100-300 gün sürmektedir. Ayrıca cevherden metal kazanımı da çok düşüktür. Bu nedenle karıştırma liçi ince taneli malzemeler için kolon liçinin yerini almıştır. Karıştırma liçi, çok ince öğütülmüş cevherin liç sırasında süspansiyon edilmesiyle ve bir çalkalama cihazı veya karıştırıcı ile sürekli çalkalanmasıyla sağlanır. Kolon liçi ile kıyaslandığı zaman burada çok daha yüksek bir cevher yüzeyine ulaşılır. Böylece kimyasal ve biyokimyasal reaktifler için oldukça büyük bir reaksiyon alanı sağlanır. Yüksek bir havalandırma hızı, çeşitli parametrelerin kontrol altında tutulması veya ayarlanması ile metal verimi arttırılır. Örneğin bakır cevheri için kolon liçinde 100 gün sonra ancak %1'lik bakır liç verimi söz konusu iken karıştırma liçinde bu oran %80-85'e

çıkar. Bu nedenle laboratuvar koşullarında karıştırma liçi daha uygundur. (Telofoncu, 1995).

Bu teknikte cevherin biyoliçe uygunluğu araştırılır. İnce öğütülmüş cevher uygun koşullarda liç çözeltisi ile karıştırılır, karıştırma erlenmayer flask'larda veya biyoreaktörlerde yapılmaktadır. Karıştırma liçi; düşük tenörlü cevherlerde, konsantrelerde, endüstriyel atık ürünlerinde ve kömürden sülfürün biyolojik işlemlerle uzaklaştırılmasında kullanılabilir (Ebner, 1980).

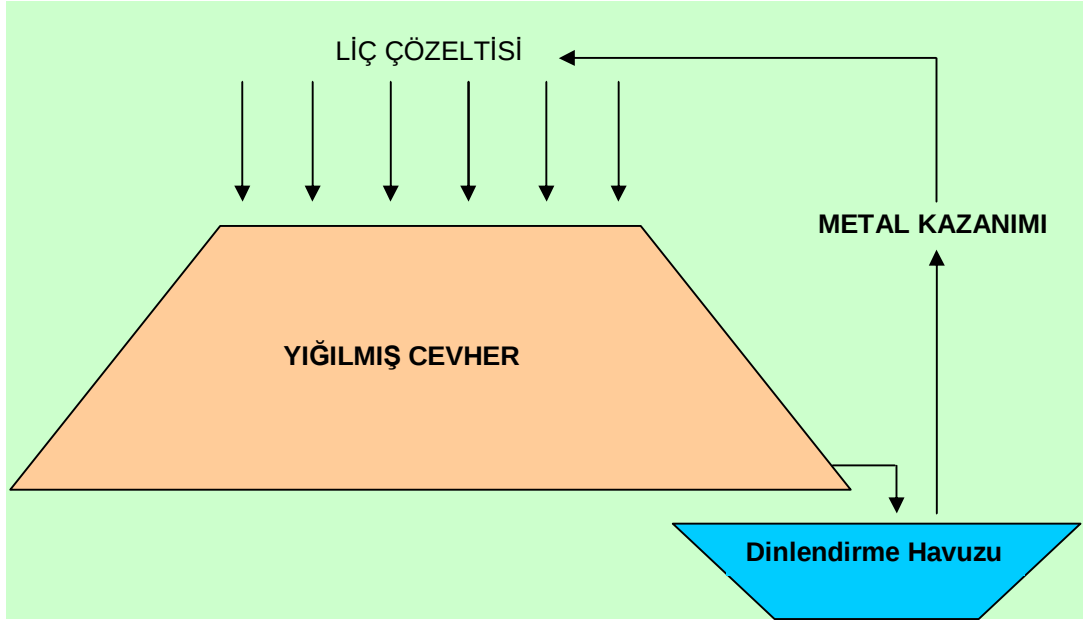
3.8.2. Endüstriyel Biyoliç Teknikleri

Endüstriyel liç metotları düşük tenörlü cevherlerde uygulama alanı bulmaktadır. Biyoliç işlemini endüstriyel ölçekte uygulamanın en kolay yolu cevheri yığınlar halinde stoklamak, liç çözeltisini fıskiye sistemi ile yığının üzerine püskürtmek ve yığının altından süzülen yüklü liç çözeltisini toplamaktır. Sülfürlü cevherlerin oksidasyonu yavaş olduğundan bu işlem liç çözeltisi metal içeriği olarak yeterli miktara ulaşınca kadar devam eder. Teknik uygulamalar özellikle bakır ve uranyum cevherleri için uygulama alanı bulmaktadır. Endüstriyel liç işlemlerinde; yığın (dump) liçi, yerinde (in-situ) liç ve tank liçi olmak üzere üç farklı teknik uygulanmaktadır (Navake, 1986; Bosecker, 1997).

3.8.2.1. Yığın Liçi

En eski liç işlemidir. Açık ocak madenciliği ile çıkarılan düşük tenörlü cevherlere uygulanır. İlk olarak yığma yapılacak alan asfalt, çimento veya kille kaplanarak geçirimsiz hale getirilir ve liç çözeltisinin sızıntı yapması önlenmiş olur (Torma, 1991). Liç yığınlarının yüksekliği 10-20 m, boyu 100-200 m ve eni 40-50 m'yi bulmaktadır ve yaklaşık olarak 100000 ton cevher içermektedirler. Bu durum havalandırmayı kolaylaştırmaktadır (Telofoncu, 1995). Yığının üzerine sürekli olarak liç çözeltisi püskürtülür veya geçici olarak liç çözeltisi ile doldurulur. Liç edilecek cevhere bağlı olarak liç çözeltisi asitli su veya ferik sülfat çözeltisi olabilir. Sirkülasyondan önce süzölmüş halde olan liç sıvısı, bakteri ve ferrik demirin tekrar

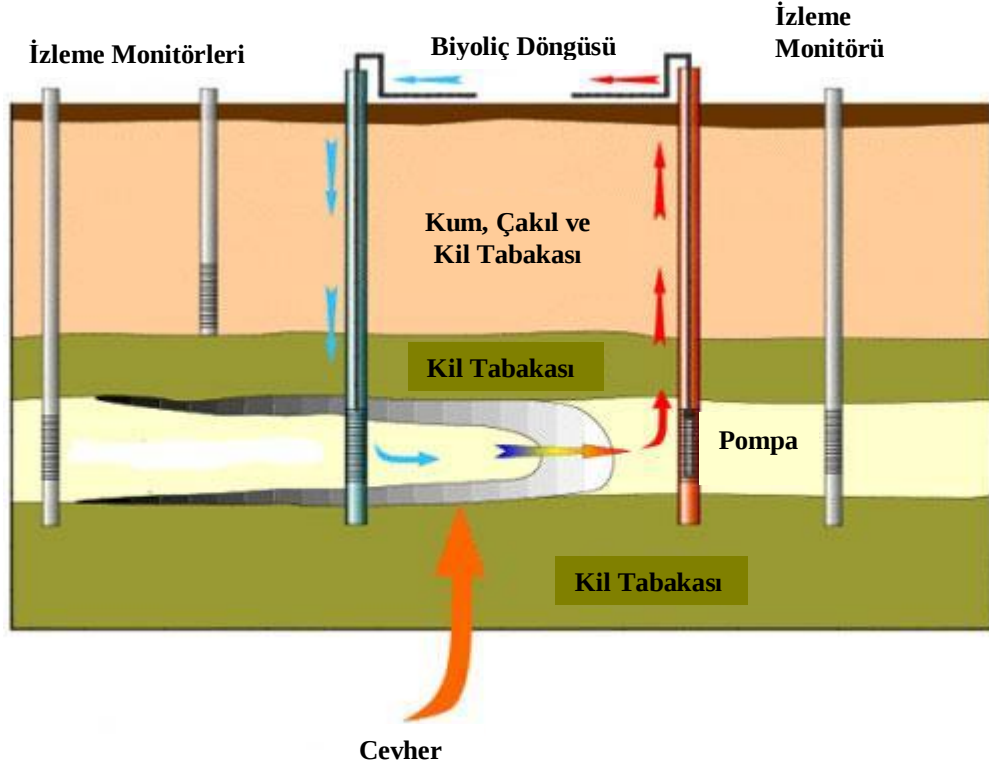
üretilmesi için bir oksidasyon havuzundan geçirilir ve tekrar yığına pompalanır. Yığın liçi çok yavaş işleyen bir işlemdir. Bu yüzden 10-20 yıl kadar sürebilir. Diğer yandan da basit, ucuz ve az çalışma gerektiren bir uygulamadır. Yığın liçinin şematik görünümü Şekil 3.11’de gösterilmiştir (Bosecker, 1997; Navake, 1986).



Şekil 3.11. Yığın Liçinin Şematik Görünümü (Bosecker, 1997)

3.8.2.2. Yerinde (In-Situ) Liç

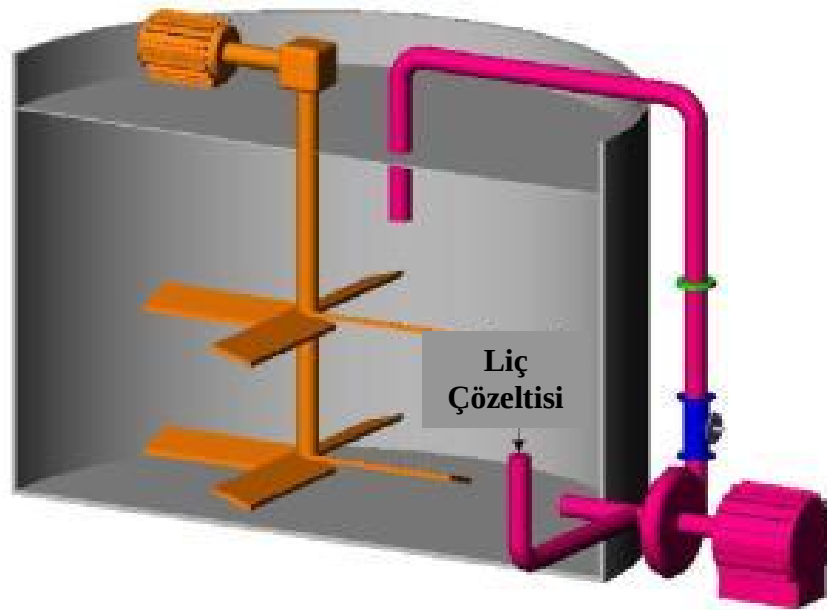
Yerinde liç genellikle terk edilmiş maden ocaklarında uygulanır. Galeriler su ile doldurulur ve kendiliğinden suya geçmeyen cevher de basınçlı su ile yıkanır. Galerilerin dibinde biriken su yüzeye pompalanır. Düşük tenörlü cevherler geleneksel madencilik yöntemleriyle zenginleştirilemezler. Fakat yerinde liç işlemi ile zenginleştirilebilirler. Uygun bakteri içerikli liç çözeltisi açılan deliklerden çatlaklı cevher yatağına enjekte edilir. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için yeterli zaman geçtikten sonra kuyularda toplanan yüklü çözelti yeryüzüne pompalanır. Yerinde liç yönteminde yüklü çözeltinin sızması için gang kayacının geçirimsiz, cevherin ise yeterli oranda geçirimli tabaka olması gerekmektedir. Yerinde liçin şematik olarak görünümü Şekil 3.12’de gösterilmiştir (Bosecker, 1997).



Şekil 3.12. Yerinde (In-Situ) Liçin Şematik Görünümü (Bosecker, 1997)

3.8.2.3. Tank Liçi

Metal kazanımının yüksek olması sebebiyle karıştırma liçi gibi laboratuvar ölçekli liç uygulamalarının endüstriye uyarlanmasına olanak sağlayan biyoreaktörler geliştirilmiştir (Telofoncu, 1995). Karıştırma, havalandırma ve pH gibi şartları kontrol edilebilen tanklarda gerçekleştirilen liç işlemi, bakterisiz su ve hava ile gerçekleştirilen doğal liç işlemine oranla 500000 kat daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu yöntemle çinko sülfürlü cevher konsantrelerinden %80 civarında çinko kazanımı elde edilmiştir. Tank liçi; yığın ve yerinde liç tekniklerinden yapımı ve işletilmesi açısından çok daha pahalıdır. Fakat metal kazanım oranı daha yüksektir. Ayrıca bu yöntem altın cevherlerinin biyoliçinde de başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Tank liçinin şematik görünümü Şekil 3.13’de görülmektedir (Bosecker, 1997).



4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Madencilik çalışmalarında son yıllarda büyük önem kazanan biyoliç işlemi çoğunlukla düşük tenörlü sülfürlü cevherlerde oldukça yaygın olarak kullanılırken, ekonomik ve çevre dostu bir yöntem oluşundan dolayı son yıllarda birçok ülkede geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Ubal dini ve ark. (1996) cam kumundan demirin uzaklaştırılmasında kolon liçi yöntemini kullanmışlardır. İstatistiksel olarak yapılan ANOVA deney sıralamasına göre toplam 16 deney yapmışlar ve deneylerde sıcaklık, oksalik asit oranı, pH ve akış hızı parametrelerini denemişlerdir. Yapılan deneyleri istatistiksel olarak değerlendirmişler ve en uygun deney koşullarını sıcaklık 80°C, oksalik asit oranı 16 gr/lt, pH 2,5 ve akış hızı 47,5 mL/dak olarak belirlemişlerdir. Belirlenen en uygun şartlarda yapılan deneyler sonucunda cam kumundaki demiri %46,1 oranında gidermişlerdir.

Veglio ve ark. (1996) yapmış oldukları bu çalışmada EEC International Ltd.'den temin ettikleri kaolen numunesini kullanmışlardır. Deneysel çalışmada Anova analizini kullanmışlar ve asit liçi yapmışlardır. Liç deneylerinde sıcaklık, oksalik asit miktarı, askorbik asit miktarı, katı-sıvı oranı ve karıştırma süresi parametrelerini istatistiksel olarak denemişler ve 2ⁿ deney formülüne göre toplam 32 deney yaparak en uygun liç parametrelerini tespit etmişlerdir. Belirlenen en uygun şartlarda 3-4 saat karıştırma liçi yapmışlar ve %43-45 oranında Fe giderimi sağlamışlardır.

Cameselle ve ark. (1997) Cavis a-İspanya'dan temin ettikleri kaolen numunesindeki demirin organik asit liçi ile giderimini çalışmışlardır. Bu amaçla deneylerde sitrik, glukonik ve oksalik asit kullanmışlardır. Deneysel çalışmalarda asit konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisini irdelemişler ve sadece oksalik asidin verimli sonuçlar verdiğini tespit etmişler ve en iyi sonuca da 80°C'de, 6 saatlik liç süresinde, pH 1,13'de ve 7,1 kg/m³ organik asit konsantrasyonunda ulaşmışlardır.

Veglio (1997) yapmış olduğu çalışmada Severa/İtalya'dan temin ettiği kaolen numunesine sülfürik asit (H₂SO₄) liçi yapmıştır. Deneysel çalışmalarını Yates deneysel düzen tekniği ve ANOVA analiz yöntemine göre yapmış ve H₂SO₄

derişimini, thiourea miktarını, sıcaklığı ve karıştırma süresini değişken parametreler olarak kullanmıştır. Yapılan analizler sonucunda etkili parametrelerin sıcaklık ve karıştırma süresi olduğunu tespit etmiştir. En iyi deney sonucu 90°C sıcaklıkta, 0,25 M H₂SO₄ konsantrasyonunda, 10 gr/L thiourea miktarında ve 150 dakika karıştırma süresinde gerçekleşmiş ve demirin yaklaşık %94'ünü uzaklaştırmıştır.

James (1999) yapmış olduğu bu çalışmasında cam kumunun biyoliç performansını incelemiştir. Ayrıca biyoliç ile birlikte asit liçi de yaparak kıyaslamalarda bulunmuştur. Her iki işlemde de karıştırma liçi ve kolon liçi uygulamıştır. Asit liçi daha pahalı ve olumsuz çevresel etkileri olan bir yöntemdir. Biyoliç işleminde ise organik asit üreten *Aspergillus niger* mantarını kullanmıştır. Mantar ile yapılan deneylerde demir giderimini yeterli miktarda gerçekleştirmiş ve cam kumunu istenen oranlarda zenginleştirmiştir. Son olarak maliyet analizi yapmış ve elde edilen sonuçlara göre biyoliç yöntemi kullanılmaya başlandığında tesis üretim maliyetinin yaklaşık olarak %25 azalacağını belirlemiştir.

Styriakova ve Styriak (2000) kaolenden bakteriyel liç ile demirin uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Deneysel çalışmalarda Horna Prievara ve Vysny Petraeç ocaklarından temin ettikleri 3 farklı kaolen kullanmışlardır. Biyoliç deneylerinde kaolen ocaklarından izole ettikleri çeşitli *Bacillus sp.* kullanmışlardır. Öncelikle mantarları çoğaltma ve adaptasyon işlemlerinde Bromfield çözeltisini kullanmışlar ve 1 ay boyunca biyoliç yapmışlardır. 1 ay sonunda yapılan analizlere göre 1 nolu kaolen örneğindeki demirin %43'ünü, 2 nolu kaolendeki demirin %15'ini ve 3 nolu kaolendeki demirin ise %53'ünü, gidermişlerdir. Ayrıca biyoliğin diğer yöntemlere göre çok daha ekonomik, çevreci ve uygun bir yöntem olduğunu vurgulamışlardır.

Rezza ve ark. (2001) San Luis'ten temin ettikleri -300+180 µm tane boyutundaki alüminasilikatlara heterotrofik mikroorganizmalar kullanarak biyoliç yapmışlardır. *P. purpurogenum*, *A. niger* ve *R. rubra* mikroorganizmalarını işletmedeki atık sudan izole etmişler ve pH 5'te uygun besiyerinde çoğaltmışlardır. Biyoliç deneylerini 250 ml'lik erlenmayerlerde 75 mL hacimde, 1 gr cevher kullanarak, pH 5'te 140 dev/dak. karıştırma hızında ve 30°C sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. Deneyler sonucunda Al ve Li analizi ve ortamdaki organik asit

üretimine bakmışlardır. Yapılan analizler sonucunda en uygun biyoliç süresinin 15 gün, en uygun mikroorganizmanın da *A. niger* olduğunu saptamışlardır.

Hugues ve ark. (2002) Uganda'dan temin ettikleri kalkopirit numunesine termofilik *Sulfolobus acidocaldarius* ve *Acidianus infernus* bakterilerini kullanarak biyoliç yapmışlardır. Deneysel çalışmalarında biri 50 litre diğer ikisi 21 litre olmak üzere 3 adet seri bağlı biyoreaktör ile devamlı biyoliç yapmışlardır. Deneysel çalışmaları toplam 6 ay sürmüş ve 14 farklı parametreyi paralel olarak denemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda 78°C sıcaklıkta, %12 katı-sıvı oranında, 1,3-1,4 pH aralığında ve 350 dev/dak. karıştırma hızında %90 verimle Cu kazanmışlardır.

Lee ve ark. (2002) bu çalışmalarındaki biyoliç deneylerinde Sancheang Gun'dan temin ettikleri %3.22 Fe₂O₃ içeren kaolen numunelerini ve mikroorganizma olarak da *Aspergillus sp.* kullanmışlardır. Deneysel çalışmalarda besi ortamının, karbon kaynağının ve katı-sıvı oranının etkisini araştırmışlardır. Besi ortamının etkisi için bakterili ve bakterisiz ortam, ikinci aşamada karbon kaynağı için glucose, sucrose, galactose ve maltose ve son aşamada ise katı-sıvı oranı için %1, 2, 3, 4 ve 5 oranlarını kullanmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda demirin kaolen üzerindeki kırmızımsı renk verme etkisini %7,41'den %2,55'e düşürmüşler, kaolenin beyazlık oranını da %64,49'dan %71,5'e yükseltmişlerdir. Ayrıca biyoliç işlemleri sonucunda kaolenin bileşimindeki demir miktarını da %5,11'den %3,75'e düşürmüşlerdir.

Malik ve ark. (2002) yaptıkları çalışmalarında Hindistan'dan temin ettikleri kömür numunelerini kullanmışlardır. Deneysel çalışmalarında öncelikle 9K besiyerinde *A. ferrooxidans* bakterilerini üretmişlerdir. Daha sonra 3 farklı metot ile kömürden piritik kükürdün uzaklaştırmasını irdelenmişlerdir. 1. metotta 250 µm'nin altına öğütülmüş toz kömürü mikrodalga fırında farklı süre ve frekanslarda ısıtmışlardır. Isıtılmış kömür numunesinden %10 katı-sıvı oranında karıştırıp 200 mL'lik 9K besiyerine ilave etmişler ve pH 2,2'de, 30°C'de ve 250 dev/dak. karıştırma hızında *A. ferrooxidans* ile 30 gün boyunca biyoliç yapmışlardır. 2. metotta ise direk 20 gr kömürü 200 mL'lik besiyerine ilave edip yine pH 2,2'de, 30°C'de ve 250 dev/dak. karıştırma hızında *A. ferrooxidans* ile 30 gün boyunca biyoliç yapmışlardır. Biyoliç sonrası kömür numunesini filtre edip kuruttuktan sonra mazot ile 1200 dev/dak. hızda yağ aglomerasyonuna tabi tutmuşlardır. Son olarak 3.

metotta ise kömür numunesini mazot ile 1200 dev/dak. hızda karıştırıp aglomerasyon yaptıktan sonra filtre edip kurutmuşlardır. Yapılan deneyler sonucunda 2. metodun en iyi sonucu verdiğini tespit etmişler ve piritik kükürdün %99'unu uzaklaştırmışlardır.

Mason ve Rice (2002) yapmış oldukları çalışmada, Kambalda-Avustralya'daki Western ve Sherritt-Gordon madenlerinden aldıkları nikel-bakır-demir kompleks cevherlerini kullanmışlardır. Deneysel çalışmalarda bakteri olarak *A. ferroxidans*, besi ortamı olarak da 9K besiyeri kullanmışlardır. Biyoliç öncesi cevherle bakterinin adaptasyonunu sağlamışlar ve daha sonra orbital çalkalamalı inkübatörde 30 °C sıcaklıkta, 200 dev/dak. karıştırma hızında, 250 ml'lik Erlenmayerlerde 5-7 hafta liç işlemini gerçekleştirmişlerdir. Katı-sıvı oranı ve pH parametrelerini denemişler ve sonuçlar üzerinde kinetik irdeleme yapmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda Kambalda cevherinde biyoliç işlemi sonrası nikelin %100'ünü, demirin %30'unu, bakırın %10'unu Sherritt-Gordon cevherinde ise biyoliç işlemi sonrası nikelin %20'sini, demirin %22'sini ve bakırın %7'sini kazanmışlardır.

Plump ve ark. (2002) bu çalışmalarında Avustralya'dan temin ettikleri kalkopirit numunesine kolon biyoreaktörü kullanarak biyoliç işlemi uygulamışlardır. Deneylerde termofilik *Sulfolobus acidocaldarius* ve *Metallosphaera prunae* bakterilerini kullanmışlardır. Deneysel çalışmalarında; -85 µm tane boyutunda, %1 katı-sıvı oranında ve pH 1,8-1,9 aralığında sıcaklığın biyoliçe etkisini irdelemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda *Sulfolobus acidocaldarius*'u uygun bakteri olarak belirlemişler ve 108 saat liç süresinde, %1 katı-sıvı oranında, pH 1.8'de ve 90°C sıcaklıkta %91 verimle Cu kazanmışlardır.

Solisio ve ark. (2002) bu çalışmalarında ağır metal içeren iki farklı atık malzeme kullanmışlardır. Bu atıklardan ilki demir-mangan kaplama endüstrisi atığı, ikincisi ise alüminyum anodik oksidasyon atık sularının arıtımı sonucu açığa çıkan atık malzemedir. Deneysel çalışmalarında İtalya'daki Fenice Cappane atık arıtma tesisinden izole edilen *A. ferroxidans* bakterisini, çoğaltma ve adaptasyon işlemlerinde ise 9K besiyerini kullanmışlardır. Deneysel çalışmalarını 5 litrelik tank reaktörün 3 litrelik hacmi kullanılarak yapmışlar ve pH'ı, sıcaklığı, karıştırma hızını

ve hava miktarını sistematik olarak kontrol altında tutmuşlardır. Birinci atık malzemesi için 9 günlük biyoliç işlemi sonunda %1 katı-sıvı oranında, pH 2’de %96 Fe^{+2} oksidasyonu ve %76 Zn giderimi sağlamışlar, ikinci numunede ise 20 günlük biyoliç işlemi sonunda %1 katı-sıvı-sıvı oranında, pH 3’de %98 Fe^{+2} oksidasyonu ve %78 Al giderimi sağlamışlardır.

Vijayalakshmi ve Riachur (2002) Hindistan’ın iki ayrı bölgesinden aldıkları kömür numunelerini kullanmışlardır. Deneylerde *P. polymyxa* mikroorganizmasını ve çoğaltma işlemleri için Bromfield çözeltilisini kullanmışlardır. Numuneler üzerinde öncelikle zeta potansiyeli ölçümleri yapmışlar, daha sonra mikroorganizma ile kömürün adaptasyonunu sağlamışlar ve son olarak da adapte olmuş kömür numunesine flokülasyon yapmışlardır. Farklı pH değerlerinde (2, 4, 6 ve 8) kömür ve mikroorganizma karışımını 25 dakika boyunca karıştırmışlar ve sonra serbest çökmeye bırakmışlardır. Yapılan analiz ve ölçümler sonucunda her iki kömür numunesi için de pH arttıkça verimin düştüğünü belirtmişlerdir. En iyi verimi, pH 2’de 1 nolu kömür için %61,7 kül giderimi, 2 nolu kömür için %54,5 kül giderimi olarak tespit etmişlerdir.

Yahya ve Johnson (2002) yapmış oldukları bu çalışmada mezofilik gram-pozitif bakteri kullanarak düşük pH ve düşük redoks potansiyelinde pirit cevherinin biyoliç performansı üzerine çalışmışlardır. Deneylerinde Cae Coch bakır madeninden aldıkları %80 FeS_2 içeren pirit cevherini, bakteri olarak da *Sulfobacillus L-15* ve *A. ferroxidans* kullanmışlardır. Her iki bakteriyi de uygun ortamlarda çoğaltmışlar ve 0,8, 1, 1,2, 1,5, 2 ve 2,5 pH değerlerinde liç işlemlerine tabii tutmuşlardır. Yapılan deneyler sonucunda 0,8 ve 1 pH değerlerinde *A. ferroxidans* etkinlik gösteremezken *Sulfobacillus L-15* 0,8 pH ve 100 mV’de en iyi sonucu verdiğini belirlemişlerdir.

Akçıl ve Çiftçi (2003) yaptıkları bu çalışmada Küre Bakır İşletmelerinden aldıkları tüvenan cevheri kullanmışlardır. Biyoliç deneylerinde *A. ferroxidans* bakterisini kullanmışlar ve 24 gün boyunca farklı katı-sıvı oranlarında, 30°C sıcaklıkta ve 1,6 başlangıç pH’ında liç işlemini gerçekleştirmişlerdir. 24 gün sonunda yapmış oldukları analizler sonucunda katı-sıvı oranı arttıkça Cu ve Fe kazanımının düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Cameselle ve ark. (2003) Cavis-İspanya bölgesinden aldıkları %2,3 Fe_2O_3 içeren ve beyazlığı %56,5 olan kaolen numunesine yerinde biyoliç ve iki aşamalı biyoliç işlemlerini uygulamışlardır. Deneysel çalışmalarda *Aspergillus niger* (CBS 246-65 ve CBS 1120) kullanmışlardır. İlk aşamada iki tür mantar arasında kıyaslama yapmışlar ve *Aspergillus niger* CBS 1120'nin daha iyi olduğunu tespit ederek bundan sonraki deneylerde bu mantarı kullanmışlardır. Yerinde biyoliç deneylerinde 30 gün boyunca erlenmayerlerde çalkalama yapmışlar ve katı-sıvı oranı ve pH'ın etkisini irdelemişlerdir. İki aşamalı deneylerde ise biyoliç sonrası asit liçi yapmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda yüksek pH'larda oksalik asidin aktivitesi düştüğü için demir giderimi de oldukça düşük çıktığını belirlemişlerdir. En iyi sonucu pH 2'de elde etmişler ve kaolendeki demirin neredeyse %100'ünü gidermişlerdir. Ayrıca sanayide oldukça önemli bir parametre olan beyazlığı da %80'e kadar yükseltmişlerdir.

Deveci ve ark. (2003) bu çalışmalarında Avusturalya'dan temin ettikleri galen (PbS), sfelarit (ZnS) ve pirit (FeS_2) içeren kompleks sülfür cevherine mezofilik *A. ferrooxidans* ve aşırı termofilik *Sulfolobus metallicus* ve *Acidianus brierleyi* bakterilerini kullanarak biyoliç yapmışlardır. Deneysel çalışmalarında ayrıca biyoliç sonrası Ergun's İstatistiksel Analiz Yöntemini kullanmışlardır. Mezofilik *A. ferrooxidans* ile yaptıkları biyoliç deneylerinde pH'ı 1,4-1,6 aralığında kontrol altında tutmuşlar ve 30°C sıcaklıkta, 300 saatlik liç işlemi sonunda Zn'nin %90'ını kazanmışlardır. Aşırı termofilik *Sulfolobus metallicus* ve *Acidianus brierleyi* bakterileri ile yaptıkları deneylerde ise 1,2-1,4 pH aralığında ve 260 saatlik liç süresi sonunda Zn'nin %95'inden fazlasını kazanmışlardır. Biyoliç deneylerinden sonra yazarlar deneysel sonuçları Ergun's İstatistiksel Analiz Yöntemi ile değerlendirmişlerdir. Deneyler ve değerlendirmeler sonucunda mezofilik *A. ferrooxidans* için uygun pH aralığının 1,6-2 ve aşırı termofilik *Sulfolobus metallicus* ve *Acidianus brierleyi* bakterileri için uygun pH aralığının ise 1-1,6 olduğunu belirlemişlerdir.

Deveci ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada Avustralya'daki McArthur nehri civarından aldıkları kompleks kurşun-çinko tüvenan cevherinin ve konsantresinin *A. ferrooxidans*, mezofilik ve orta dereceli termofilik bakteri kültürleri ile biyoliç

işlemlerini gerçekleştirmişlerdir. Her bakteriyi kendisi için uygun olan besi ortamında çoğaltılmışlardır. Besi ortamının, tane boyutunun ve katı-sıvı oranının biyoliç üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Biyoliç deneylerinde kullanılan besi ortamları; saf su, çeşme suyu ve tuz çözeltisidir. *A. ferroxidans* ile 30°C’de üç farklı besi ortamında gerçekleşen biyoliç deneylerinde çeşme suyunda çinko çözünmesi (%60) saf suya oranla (%42) daha fazla olmuş ve yazarlar bunun nedenini çeşme suyunda bulunan anyon ve katyon konsantrasyon miktarlarının fazla olması olarak izah etmişlerdir. Besi ortamındaki tuz miktarı bakteriyel aktiviteyi etkilememektedir. Tane boyutunun etkisi irdelediklerinde; -90+63 µm tane boyutunda %97 Zn çözünmesi olurken, -250+125 µm tane boyutunda ise %77 Zn çözünmesi olduğunu belirlemişlerdir. Daha sonra katı-sıvı oranının etkisini incelemişler ve katı-sıvı oranı arttıkça O₂ ve CO₂ geçişi engellendiğinden dolayı bakteri aktivitesinin ve Zn çözünmesinin düştüğünü tespit etmişlerdir. Buna bağlı olarak en iyi çözünme %2 katı-sıvı-sıvı oranında gerçekleşmiştir. Son olarak, orta dereceli termofilik bakterinin mezofilik bakteriye oranla daha etkili olduğunu saptamışlardır.

Göktepe ve Pooley (2003) çalışmalarında -63 µm tane boyutundaki pirit numunesini kullanarak biyoliç yapmışlardır. Deneysel çalışmalarında *A. ferrooxidans* kullanmışlar, 9K besiyerinde, 35°C sıcaklıkta, ortam pH’ında ve 220 dev/dak. karıştırma hızında bakterileri çoğaltmışlardır. Bu çalışmada yazarlar orbital çalkalamalı inkübatör ile havalı biyoreaktörün performanslarını karşılaştırmışlardır. Elde ettikleri veriler sonucunda inkübatörün veriminin ve hızının reaktörden daha iyi sonuçlar verdiğini saptamışlar ve tane boyutu azaldıkça biyoliç veriminin arttığını belirlemişlerdir. Buna göre %1 katı-sıvı oranında, -63+56 µm tane boyutunda ve 80 saatlik liç süresi sonunda Fe giderimi %60 civarında iken %1 katı-sıvı oranında, -45+32 µm tane boyutunda ve 80 saatlik liç süresi sonunda demir gideriminin %90’lara çıktığını gözlemlemişlerdir.

Hossen ve ark. (2004) İran’daki Sarcheshmeh madeninden temin ettikleri bakır cevherinin biyoflotasyon ile zenginleştirilmesini çalışmışlardır. Deneysel çalışmalarda bakteri olarak *A. ferroxidans*, besi ortamı olarak da 9K besiyeri kullanmışlardır. Flotasyon deneylerinde ise toplayıcı olarak sodyum isopropyl xanthate, köpürtücü olarak da MIBC kullanmışlardır. Deneylerde kullandıkları *A.*

ferrooxidans bakterisini asidik maden drenaj suyundan izole etmişler ve 9K besiyeri ile çoğaltmışlardır. Daha sonra cevher ile bakterinin adaptasyonu gerçekleştirmişler ve adaptasyon sonrası biyoflotasyon deneylerine geçmişlerdir. Biyoflotasyon deneylerini 2,5 litrelik flotasyon hücrelerinde 820 gr numune kullanarak öncelikle 15 dakika boyunca biyoliçe uygun koşullarda bakteri ile cevheri karıştırmışlar, daha sonra flotasyona geçerek gerekli reaktifleri eklendikten sonra 5 dakika daha karıştırmışlar ve 6 dakika boyunca köpük almışlardır. Flotasyon deneylerini 6,5-7 pH'da gerçekleştirmişlerdir. Deneyler sonucunda Cu ve Fe kazanımını yüksek toplayıcı (200 gr/t) ve yüksek köpürtücü (100 gr/t) oranlarında elde etmişler ve Cu verimini %80 ve Fe verimini %70 olarak elde etmişlerdir.

Liao ve Deng (2004) düşük tenörlü kompleks kurşun-çinko cevherinde biyoliç ve kimyasal liç işlemlerini denemişlerdir. Biyoliç deneylerinde bakteri olarak *A. ferrooxidans*, besi ortamı olarak da 9K besiyerini kullanmışlardır. Biyoliç deneylerinde tane boyutu, katı-sıvı oranı, pH ve sıcaklığın etkisine bakmışlar ve en iyi sonucu -74 µm tane boyutunda, %5 katı-sıvı oranında, pH 2'de ve 30°C sıcaklıkta elde etmişlerdir. Bu şartlarda 200 dev/dak. karıştırma hızında 20 günlük biyoliç işlemi sonunda Zn kazanımını %95 olarak elde etmişlerdir. Biyoliç sonrası numuneyi kimyasal liçe tabi tutmuşlar ve %5 katı-sıvı oranında, 140 gr/lt NaOH miktarında, 60°C sıcaklıkta, 0,5 mol/L HCl oranında, 500 dev/dk karıştırma hızında ve 90 dakikalık liç süresinde %98 Pb kazanımı sağlamışlardır.

Mulligan ve ark. (2004) çalışmalarında düşük tenörlü cevherlerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında *A. niger* kullanarak biyoliç yapmışlardır. Deneylerde 10 farklı besi ortamı kullanmışlar ve Cu, Fe, Zn, Ni gibi ağır metallerin uzaklaştırma verimini irdelemişlerdir. Öncelikle kimyasal liç yapmışlardır. Kimyasal liç deneylerinde ilk olarak uygun asidi belirlemek için sitrik ve oksalik asit kullanmışlardır. Asit miktarlarını 4 farklı konsantrasyonda denemişler ve 48 saat boyunca liç yapmışlardır. Bu deneyler sonucunda oksalik asidin veriminin sitrik asitten 5 kat daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, *A. niger* ile yapılan 14 günlük biyoliç deneyleri sonucunda bakırın %68'ini, çinkonun %46'sını, nikelin %34'ünü geri kazanmışlar ve demirin %7'sini ortamdan uzaklaştırmışlardır.

Styriakova ve ark. (2006) çalışmalarında 3 farklı feldspat numunesine biyoliç, kimyasal liç ve manyetik ayırma işlemlerini uygulamışlardır. Öncelikle *Bacillus sp.* kullanarak erlenmayerlerde karıştırmak suretiyle biyoliç işlemlerini gerçekleştirmişlerdir. Önce adaptasyonu sağlamışlar daha sonra 28°C’de 95 gün boyunca biyoliç yapmışlardır. Biyoliç deneyleri sonucunda en iyi demir giderimi 3 nolu feldspat numunesinde gerçekleşmiştir. Bunun üzerine kimyasal liç deneylerinde 3 nolu örnek kullanılarak biyoliç edilmiş numune 0,1 M oksalik asit çözeltisi ile liç edilmiş ve demir giderimi %4 artmıştır. Biyoliç kimyasal liç ve manyetik ayırma işlemlerinin hepsini geçirmiş numunede demir giderimi %75 iken sadece biyoliç sonrası demir giderimi %60 olarak tespit edilmiştir.

Akçıl ve ark. (2007) yapmış oldukları çalışmalarında kalkopiritin biyoliçinde katı-sıvı oranının etkisine ve saf ve karışık kültürler arasındaki performans farkını irdelemişlerdir. Mezofilik *A. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans* bakterilerini kullanmışlardır. Bu bakterileri hem saf olarak tek başlarına hem de Mix A (*A. ferrooxidans*+*L. ferrooxidans*+*A. thiooxidans*) ve Mix B (*L. ferrooxidans*+*A. thiooxidans*) olmak üzere karışım halinde kullanmışlardır. Katı-sıvı oranını ise %1-5 aralığında denemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda karışık kültürler saf kültürlerle göre daha iyi sonuç vermiştir ve en iyi sonucu Mix A karışımında elde etmişlerdir. Mix A ile yapılan deneylerde katı-sıvı oranının etkisine baktıklarında ise ters orantı tespit etmişler ve katı-sıvı oranı arttıkça biyoliç performansının düştüğünü gözlemlemişlerdir. Sonuçta en iyi verimi %1 katı-sıvı oranında elde etmişler ve Cu’nun %62,1’ini geri kazanmışlardır.

Mousavi ve ark. (2007) çalışmalarında İran’dan temin ettikleri sfelarit numunesine *A. ferrooxidans* ve *S. thermosulfidooxidans* bakterilerini kullanarak biyoliç yapmışlardır. Biyoliç deneylerinde pH, katı-sıvı oranı ve sıcaklığın etkisini irdelemişlerdir. Deneylerde pH’ı 1,2-2,4 aralığında, katı-sıvı oranını %2-10 aralığında ve sıcaklığı da mezofilik bakteri için 28-38°C, termofilik bakteri için 55-65°C aralığında denemişlerdir. Yapılan deney ve analizler sonucunda biyoliç deneylerinde pH ve sıcaklığın etkin parametreler olduğunu gözlemlemişlerdir. Buna göre uygun şartlarda *S. thermosulfidooxidans* ile yapılan 30 günlük biyoliç deneylerinde çinkonun %87’sini geri kazanmışlardır.

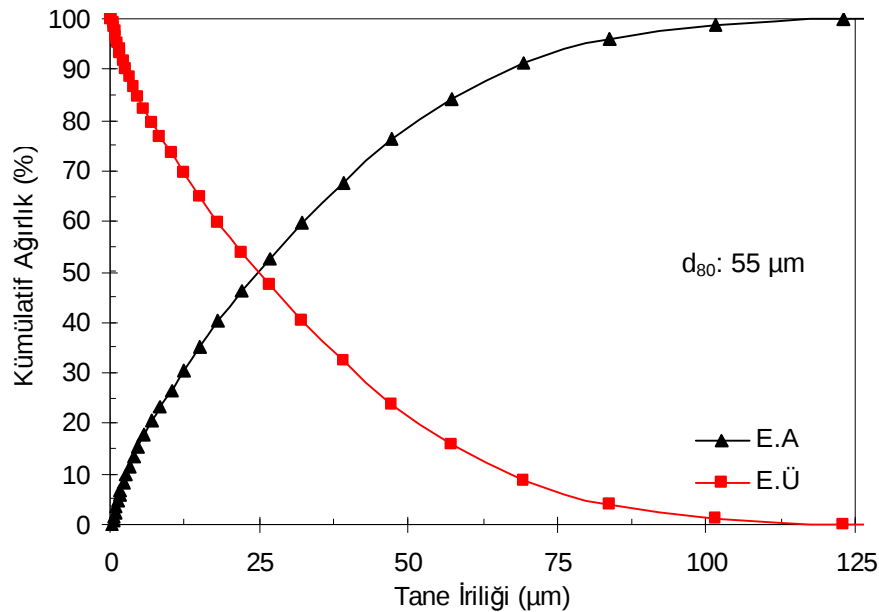
Olubambi ve ark. (2007) yapmış oldukları bu çalışmalarında Nijerya'dan temin ettikleri kompleks sfelarit cevherini kullanarak biyoliç yapmışlardır. Biyoliç deneylerinde *A. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans* bakterilerini eşit oranda karışım halinde kullanmışlardır. 30°C sıcaklıkta, %10 katı-sıvı oranında, pH 2'de ve 180 dev/dak. karıştırma hızında yapılan biyoliç deneylerinde tane boyutunun etkisini irdelemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda en iyi kazanım verimini -75 µm tane boyutunda %65 Zn kazanımı ile elde etmişlerdir.

Pazouki ve ark. (2007) çalışmalarında İran'dan temin ettikleri kaolen numunelerine *Aspergillus niger* kullanarak biyoliç yapmışlardır. Biyoliç deneylerini 500 ml'lik erlenmayerlerde 100 ml'lik hacimde gerçekleştirmişlerdir. Deneyler 30°C sıcaklıkta, 160 dev/dk karıştırma hızında, %2-6 katı-sıvı oranında ve 30 gün liç süresi şartlarında yapılmıştır. Deneysel sıralamada Yates deney düzeneğini kullanmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda demirin %42,8'ini gidermişlerdir.

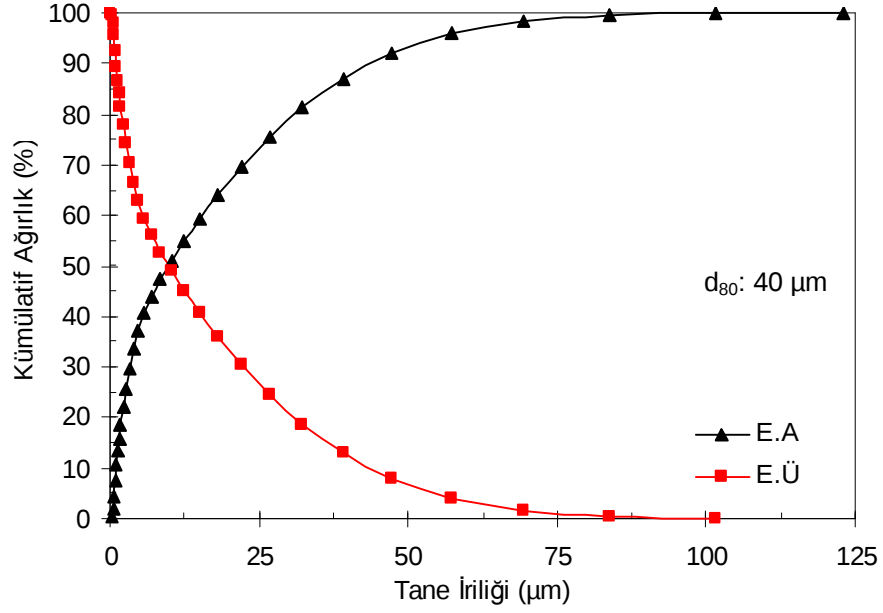
5. MATERİYAL VE METOT

5.1. Deney Numuneleri ve Hazırlanması

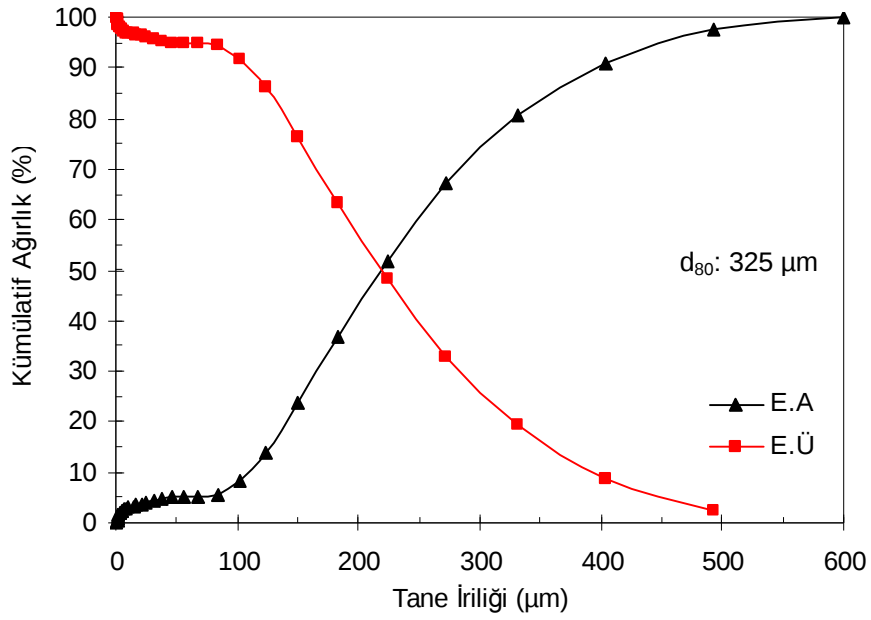
Bu tez kapsamında; Kaltun Madencilik A.Ş.'den (Çine-Aydın) temin edilen feldspat, Kale Maden A.Ş.'den (Çan-Çanakkale) temin edilen kaolen ve Camış Madencilik A.Ş.'ne ait Adana/Feke kuvarsit ocağından temin edilen kuvars kumu numuneleri kullanılmıştır. Her bir deney numunesinden yaklaşık 100 kg alınarak Ç.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiş ve konileme-dörtleme yöntemi ile miktarları azaltılmış ve deneysel çalışmada kullanılmak üzere yaklaşık 10 kg numune alınmıştır. Temsili numunelerin tamamı 2 mm'nin altına geçecek şekilde çeneli kırıcıda ufalandıktan sonra seramik bilyalı değirmende öğütülerek feldspat ve kaolenin tamamı 63 μm 'nin altına, kuvars kumunun ise tamamı 106 μm 'nin altına indirilmiştir. Deneylerde kullanılan numunelerin elek analizleri TÜBİTAK-MAM'da mastersizer tane boyut dağılım analizine göre yaptırılmış ve analiz sonuçları sırası ile Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3'de, kimyasal analizleri ise yine TÜBİTAK-MAM'da yarıkantitatif element analizine (XRF) göre yaptırılmış ve analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Feldspat Numunesinin Tane İrilik Dağılımı



Şekil 5.2. Kaolen Numunesinin Tane İrilik Dağılımı

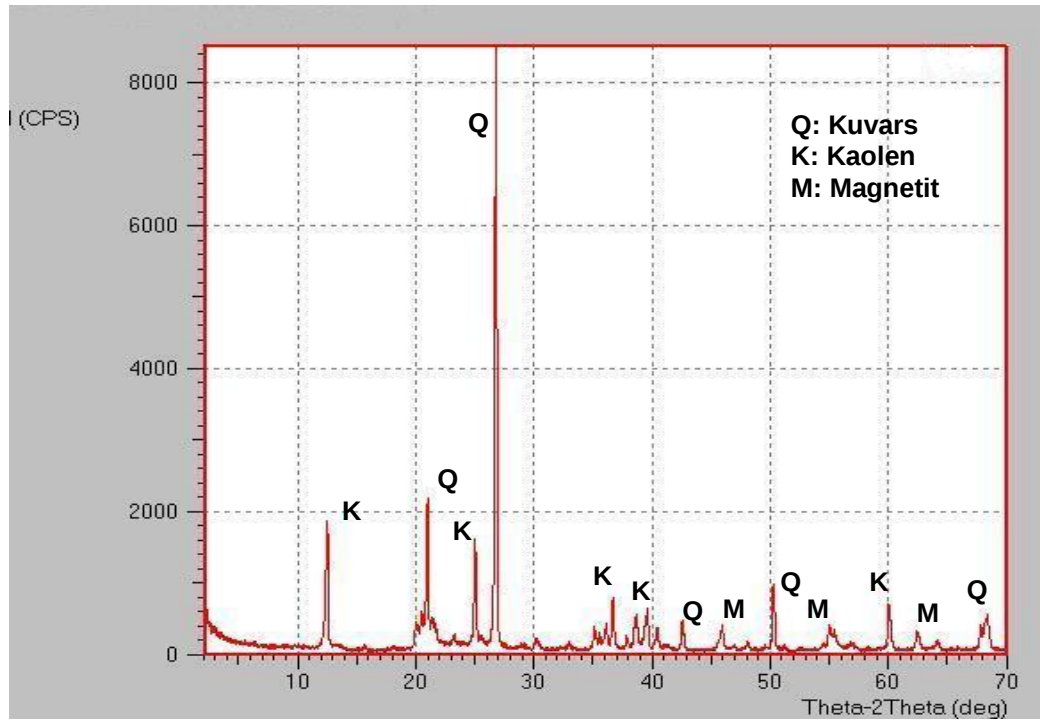


Şekil 5.3. Kuvars Kumu Numunesinin Tane İrilik Dağılımı

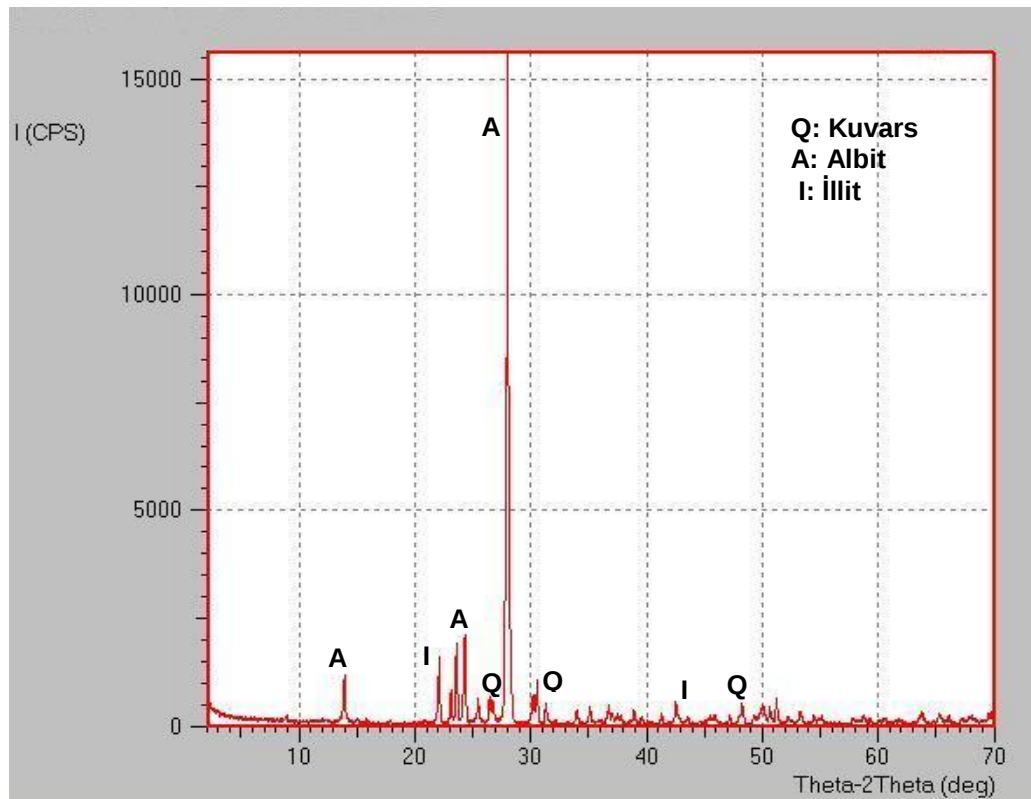
Çizelge 5.1. Feldspat, Kaolen ve Kuvars Kumu Numunelerinin Kimyasal Bileşimi

Bileşen	Feldspat (%Ağ.)	Kaolen (%Ağ.)	Kuvars Kumu (%Ağ.)
Al ₂ O ₃	21,872	18,063	2,494
As ₂ O ₃	-	0,010	-
BaO	-	0,127	0,052
CaO	1,100	0,231	1,856
Cl	0,046	0,020	0,112
Cr ₂ O ₃	0,005	0,016	0,019
CuO	0,003	-	0,003
F	0,671	0,536	-
Fe ₂ O ₃	0,119	1,723	0,315
Ga ₂ O ₃	0,002	0,002	-
K ₂ O	0,452	0,207	1,033
MgO	0,366	-	0,728
MnO ₂	-	-	0,009
Na ₂ O	7,966	0,041	0,050
NiO	0,003	-	0,003
P ₂ O ₅	0,317	0,221	0,139
Rb	0,001	0,001	0,002
SO ₃	0,028	0,838	0,193
SiO ₂	66,594	77,116	92,838
SrO	0,032	0,104	0,004
TiO ₂	0,386	0,578	0,135
ZnO	-	-	0,004
Y ₂ O ₃	0,009	0,001	-
ZrO ₂	0,029	0,041	0,012

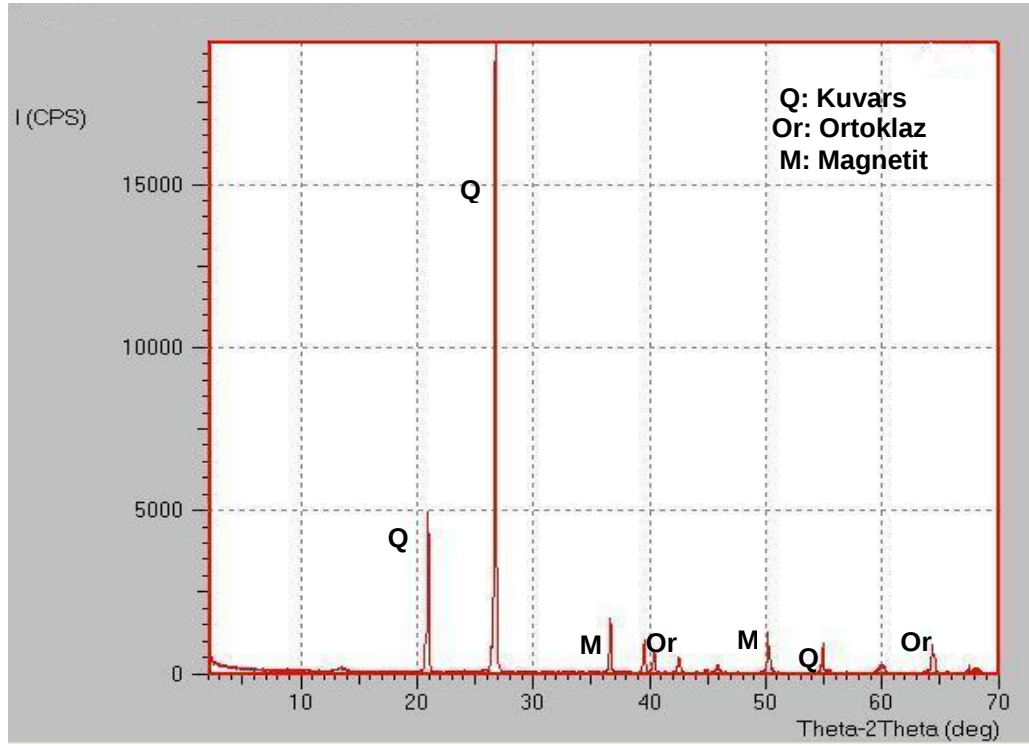
TÜBİTAK-MAM’da üç numunenin de XRD analizleri yapılmış ve sonuçları Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.4. Kaolen Numunesine Ait XRD Dağılımı



Şekil 5.5. Feldspat Numunesine Ait XRD Dağılımı



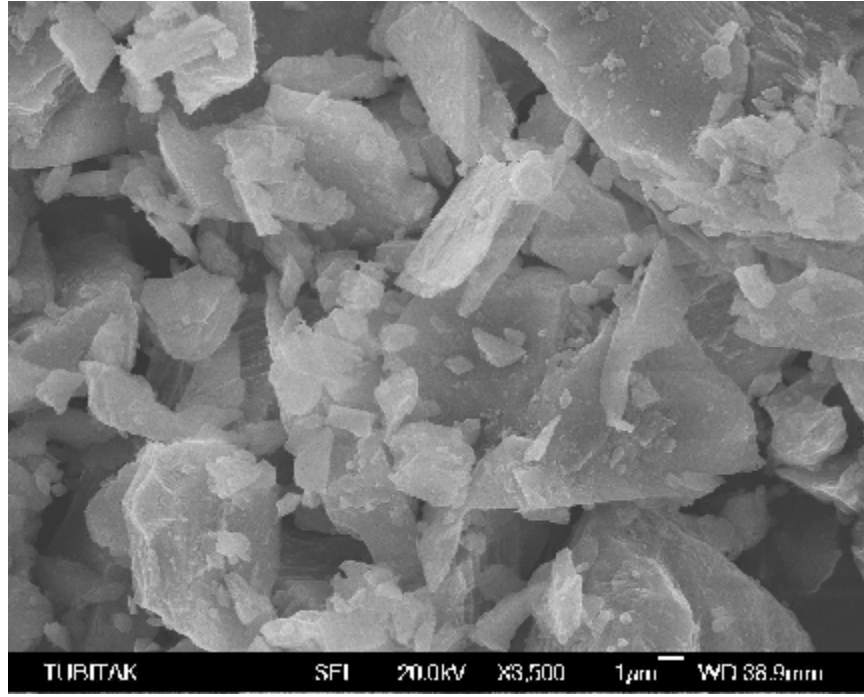
Şekil 5.6. Kuvars Kumu Numunesine Ait XRD Dağılımı

Shimadzu XRD-6000 cihazı ve Cu X-ışını tüpü (λ : 1,5405 Angstrom) kullanılarak yapılan analiz sonucunda numunelerde Çizelge 5.2’de verilen mineralojik bileşikler saptanmıştır.

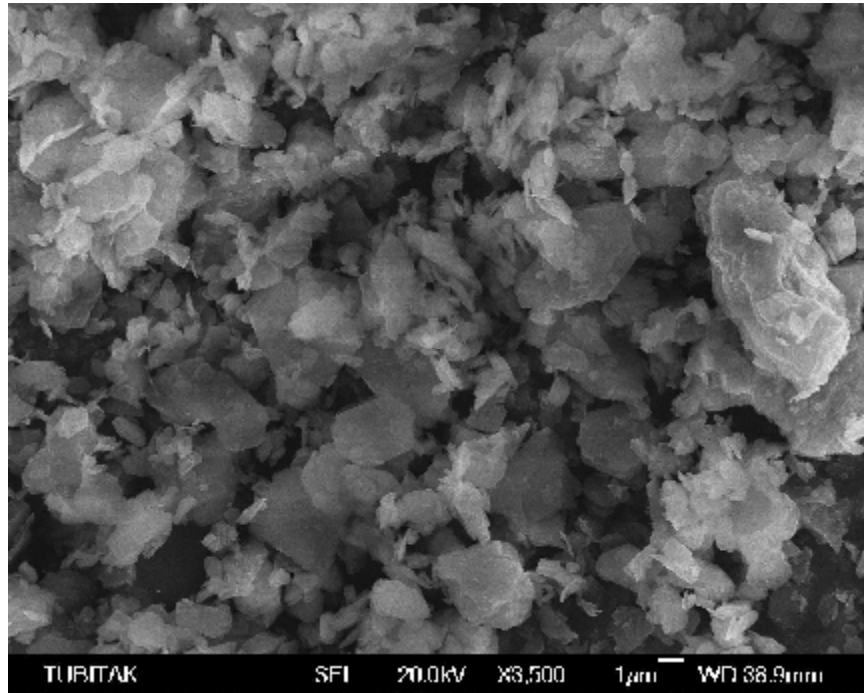
Çizelge 5.2. XRD Analizi Sonucunda Numunelerde Tespit Edilen Bileşikler

Numune Adı	Bileşik	Bileşik Formülü
Kaolen	Kuvars	SiO_2
	Kaolen	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Magnetit	Fe_3O_4
Feldspat	Albit	$\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$
	Kuvars	SiO_2
	İllit	$(\text{KH}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{Al}_{10}(\text{OH})_2$
Kuvars	Kuvars	SiO_2
	Ortoklaz	KAlSi_3O_8
	Magnetit	Fe_3O_4

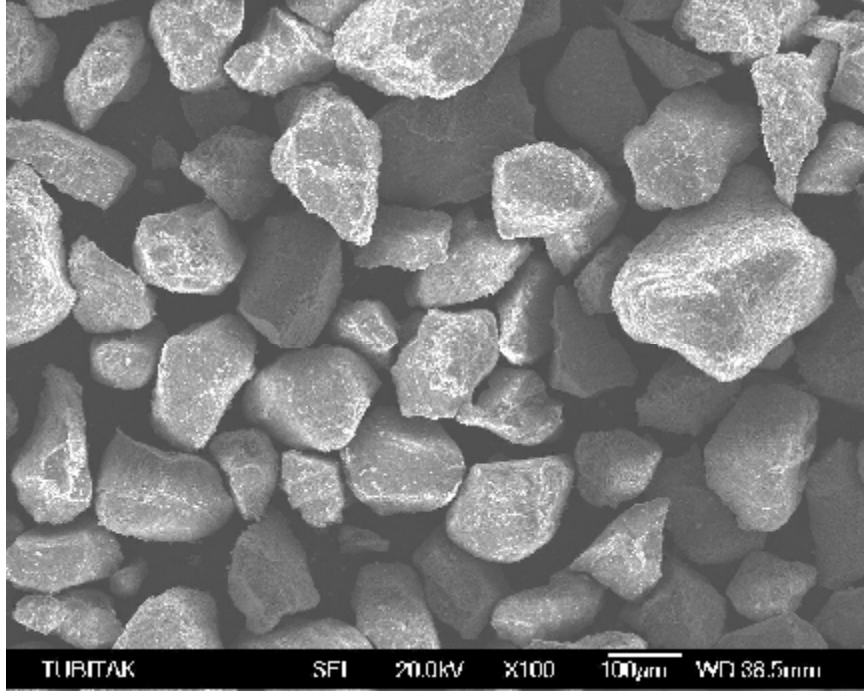
Ayrıca numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile fotoğrafları çekilmiştir (Şekil 5.7, 5.8 ve 5.9).



Şekil 5.7. Feldspat Numunesine Ait SEM Fotoğraflı



Şekil 5.8. Kaolen Numunesine Ait SEM Fotoğraflı



Şekil 5.9. Kuvars Kumu Numunesine Ait SEM Fotoğrafı

Kimyasal liç ve biyoliç testleri esnasında elde edilen ürünlerin kimyasal analizleri Atomik Absorbsiyon Spektrometre (AAS) cihazı ile standart çözeltilerdeki (Merk) Fe absorpsiyonları okunarak, liç çözeltisindeki Fe_2O_3 miktarları hesaplanmıştır.

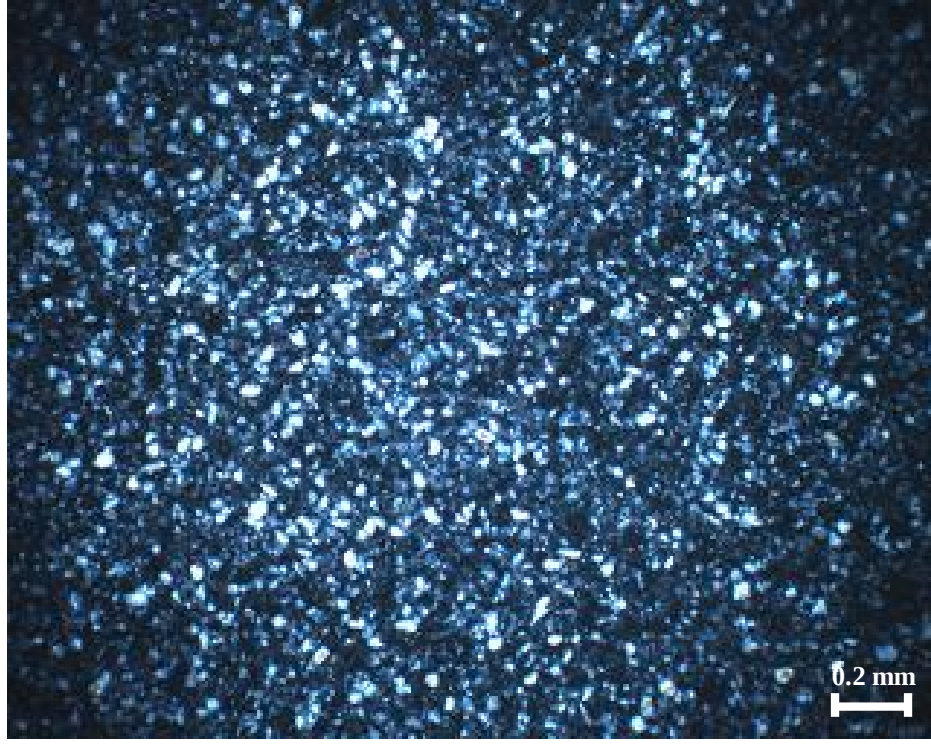
5.2. Petrografik İnceleme

Deneylerde kullanılan kaolen, feldspat ve kuvars kumu numunelerinin petrografik incelemesinin gerçekleştirilmesi için 0,02 mm kalınlığında ince kesitler yapılmıştır. Bu kesitler üzerinde Olympus marka BH-2 model polarizan mikroskop (Şekil 5.10) ile petrografik incelemeler yapılmış ve inceleme detayları aşağıda sırası ile verilmiştir. Ayrıca bu üç numunenin mikroskop altındaki ince kesit fotoğrafları çekilmiştir.



Şekil 5.10. Olympus Marka BH-2 Model Polarizan Mikroskop

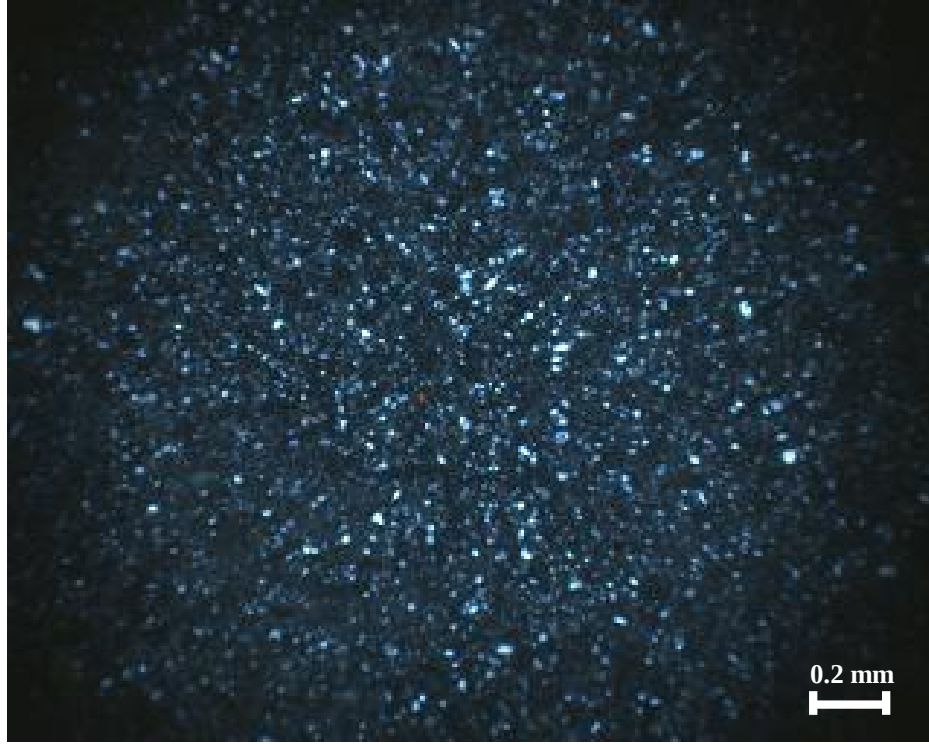
Feldspat numunesinden hazırlanan ince kesitte yapılan incelemede mikrokristalen yapıda ana minerali feldspatların oluşturduğu gözlenmiş ve kesitte plajiyoklastlar karlsbad sönme şekilleri ile oldukça belirgindir. Bozuşma ürünü yer yer oldukça yoğun gözlenen plajiyoklastların sönme açıları tam olarak tespit edilememişse de yüzeyleri temiz 2-3 mineralde yapılan ölçümler sonucunda bunların albit formunda oldukları tespit edilmiştir. Kristaller öz şekilsiz mikrolitik formda gözlenmiştir. İkincil mineral olarak küçük kristalli halde kuvars minerali gözlenmiştir. Parlak, yer yer paralel sönme gösteren kuvars kristalleri feldspatlara eşlik etmektedir. Kesitte ayrışım ürünü olarak ortaya çıkan demir yer yer feldspat ve kuvars kristallerinin çatlak ve kırıkları boyunca izlenmiştir. Ayrıca çok az miktarda mafik mineral gözlenmiştir. Feldspatlar dönüşüm ürünü olarak kaolenleşme göstermektedir. Ayrıca matris'te çok ince formda kaolen mineralinin varlığı gözlenmiştir (Şekil 5.11).



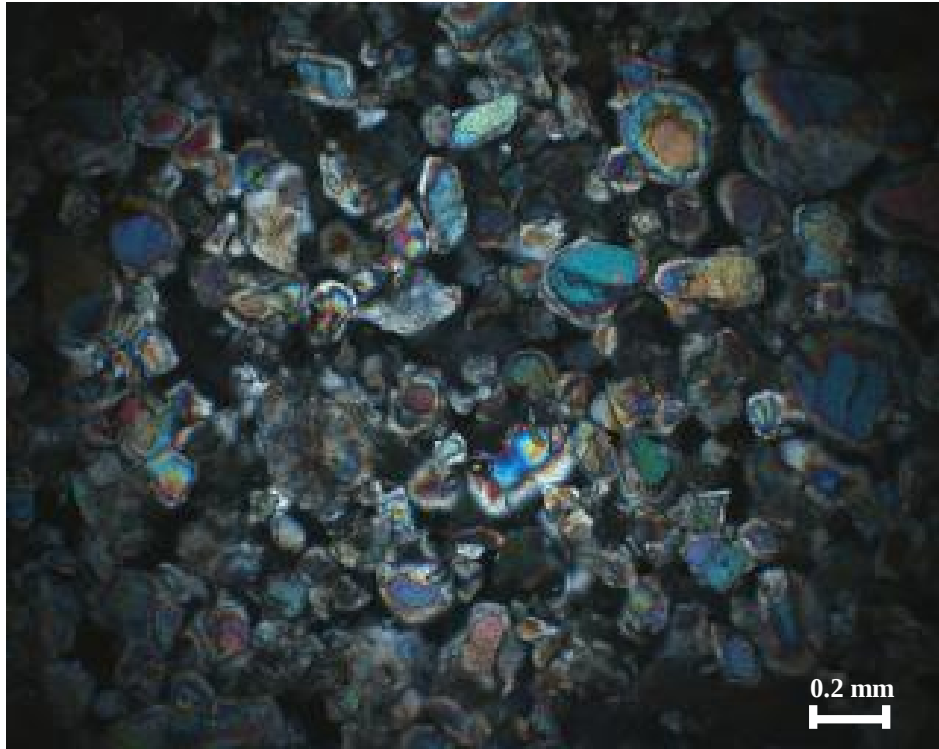
Şekil 5.11. Feldspat Numunesine Ait İnce Kesit Fotoğrafi

Kaolen numunesinden hazırlanan ince kesitte yapılan incelemede ise ana mineral olarak oldukça küçük boyuttaki (mikrolit) feldspatların kenar ve çatlakları boyunca çok fazla miktarda dönüşüm ürünü olan kaolenler gözlenmiştir. Ayrıca kesitte oldukça küçük formlarda görülen demirli minerallere rastlanmıştır. Kuvars minerali bunlara öz şekilsiz olarak yer yer eşlik etmektedir. Feldspatların %90'ından fazlası kaolenleşmiştir (Şekil 5.12).

Kuvars kumu numunesinden hazırlanan ince kesitte yapılan incelemede kesitin eş boyutlu yer yer ksenamorf fakat daha çok hipidiomorf görünümlü kuvars mineralinden oluştuğu gözlenmiştir. Gri, beyazımsı görünümde olan bu kristaller daha ince kuvars mineralleri tarafından doldurulmuşlardır. Demir mineralleri gerek mafik gerekse dönüşüm ürünü olarak kuvarsların aralarında gözlenmiştir. Son olarak kesitte kil oluşumlarına da yer yer rastlanmıştır (Şekil 5.13).



Şekil 5.12. Kaolen Numunesine Ait İnce Kesit Fotoğrafi



Şekil 5.13. Kuvars Kumu Numunesine Ait İnce Kesit Fotoğrafi

5.3. Deneylerde Kullanılan Numunelerin Beyazlık Testleri

Deneyisel çalışmalarda kullanılan numunelerden kil bazlı kaolen ve feldspat numunelerinin beyazlık dereceleri endüstride (özellikle seramik endüstrisinde) önemli bir etkindir. Beyazlık derecesine göre kaolen veya feldspatın kalitesi de değişmektedir. Bu yüzden bu iki numuneye beyazlık testi yapılmıştır. Bu amaçla işlem görmemiş numunelerin (besleme malı), biyoliç sonrası ve kimyasal liç sonrası numunelerin beyazlık testleri yapılarak aralarındaki değişim tespit edilmiştir. Deney numunelerinin beyazlık dereceleri 457 nm dalga boyuna ayarlı, reflex-ion ışık ile ölçüm yapan Keet marka, C-100 model dijital beyazlık indeksi ölçme cihazında yapılmıştır (Şekil 5.14).



Şekil 5.14. Keet Marka C-100 Model Dijital Beyazlık İndeksi Ölçme Cihazı

5.4. Deneylerde Kullanılan Mikroorganizma Kültürleri ve Gelişme Ortamları

Biyoliç deneylerinde kullanılan mikroorganizmalar; *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583) ve *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM-504) Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) kültür koleksiyonundan, *Aspergillus niger* ise Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji bölümünden saf halde temin edilmiştir. Daha sonra stok kültür hazırlamak amacıyla Patates Dekstroza Agar (PDA) hazır katı besi yeri kullanılarak çoğaltılması sağlanmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Aspergillus niger*'lerin çoğaltılması için kullanılan besiyerleri sırası ile Çizelge 5.3, 5.4 ve 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. *Acidithiobacillus ferrooxidans* için Besiyeri (9K)

Kimyasal Madde	Miktar (gr/L)
KH_2PO_4	0,4
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,4
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	33,3
pH (H_2SO_4 ile)	1,4

Çizelge 5.4. *Acidithiobacillus thiooxidans* için Besiyeri (M-35)

Kimyasal Madde	Miktar (gr/L)
KH_2PO_4	0,1
NH_4Cl	3
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,14
Toz Kükürt	10
pH (H_2SO_4 ile)	3,5

Çizelge 5.5. *Aspergillus niger* için Besiyeri (Sukroz)

Kimyasal Madde	Miktar (gr/L)
KH_2PO_4	0,5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,025
KCl	0,025
NaNO_3	1,5
Maya özü	1,6
Sukroz	100

Biyoliç deneylerine başlamadan önce yukarıda verilen besi ortamlarında mikroorganizmaların çoğaltma işlemleri yapılmıştır. Mikroorganizmaların çoğaltılması işlemleri 250 ml'lik Erlenmeyer flasklarda 150 ml'lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. 135 ml hacme uygun olarak hazırlanan besi ortamları 121°C sıcaklıkta, 1 atmosfer basınç altında 15 dakika Nüve marka OT-032 model sterilizasyon otoklavında (Şekil 5.15) steril edilmiştir.



Şekil 5.15. Nüve Marka OT-032 Model Otoklav

Sterilizasyon işleminden sonra saf kültürler Nüve marka MN-120 model steril kabinde uygun sterilizasyon şartları sağlandıktan sonra besi ortamına ekimi yapılmıştır (Şekil 5.16). Bakteri ekimi yapılan besi ortamları, bakterilerin çoğalması için 7 gün boyunca 150 dev/dak. hıza ve 30°C sıcaklığa ayarlanmış Daiki marka KBLee-1001 model orbital çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır (Şekil 5.17).



Şekil 5.16. Nüve Marka MN-120 Model Steril Kabin

Bu süre sonunda üremesi gerçekleşen mikroorganizma ortamlarından yukarıdaki steril şartlarda alınan 15 ml'lik solüsyon, yeni hazırlanan besi ortamına ekilmiştir. Bu işlem aynı şartlarda 4-5 defa tekrarlanmıştır. Daha sonra mikroorganizmaların cevhere adapte olmaları için besi ortamlarındaki ferros demir

ve kükürt yerine deney numuneleri ilave edilerek ekimler yapılmıştır (Şekil 5.18, 5.19, 5.20).



Şekil 5.17. Daiki Marka KBLee-1001 Model Orbital Çalkalamalı İnkübatör



Şekil 5.18. *Acidithiobacillus ferrooxidans*ın 7. gün Sonundaki Demir Oksidasyonu



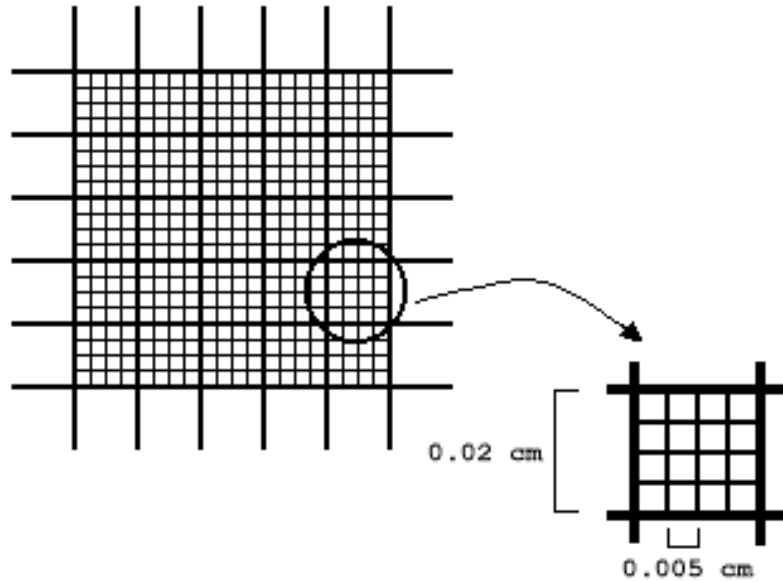
Şekil 5.19. *Acidithiobacillus thiooxidans*'ın 7. gün Sonundaki Kükürt Oksidasyonu



Şekil 5.20. *Aspergillus niger*'in 7. Gün Sonundaki Üremesi

5.5. Mikroorganizmaların Sayımı

Bir sayım sahasında gerçek bakteri sayısının belirlenebilmesi için, sürekli olarak netlik taraması yapılması gerekir. Petroff-Hausser lamının en büyük özelliği, sayım yapılacak lamın derinliğinin 1/50 (0,02) mm olmasıdır. Dolayısı ile bu derinlikte tüm bakteriler net bir şekilde görülebilir. Petroff-Hausser lamında 25 büyük kare, her büyük karede 16 küçük kare, yani toplam 400 küçük kare bulunmaktadır (Şekil 5.21).



Şekil 5.21. Petroff-Hausser Bakteri Sayım Lamı Şematik Gösterimi

Her bir küçük karenin hacmi = $0,05 \times 0,05 \times 0,02 = 0,00005 \text{ mm}^3 = 1/2000 \text{ mm}^3$, buradan 400 küçük karenin hacmi = $0,00005 \text{ mm}^3 \times 400 = 0,02 \text{ mm}^3 = 0,00002 \text{ ml} = 2 \times 10^{-5} \text{ ml}$ olur. Böylece Petroff-Hausser sayım lamında toplam alanda sayılan bakteri sayısını 1 ml standart hacim birimine çevirmek için, $\frac{1}{2} \times 10^5 = 5 \times 10^4$ faktörü ile çarpmak gerekir. Bir diğer ifade ile 1 ml'deki bakteri sayısı $A \times SF \times 50000$ formülü ile bulunur. Petroff-Hausser lamının sabiti ise 50000'dir. Hareketli bakterilerin özel lamlar kullanılarak yapılan sayımında önce bakterilerin hareketlerinin önlenmesi gerekir. Aksi halde aynı bakteri birden fazla sayılabilir. Bu

nedenle hareketli bakteriler lama aktarılmadan önce kültürün viskozitesinin artırılması gerekir. %0.1 agar, %30 gliserin, %4 polyvinil alkol çözeltilerinden bakteri kültürüne bir kaç damla damlatılması bakterilerin hareketini engeller. Aynı şekilde kültür süspansiyonu içine %1'lik merthiolate veya formalin katılması bakterileri öldüreceğinden hareket önlenmiş olur (Mirajkar ve ark., 1997; Chandraprabha ve ark., 2002).

Mikroorganizmaların üreme işlemleri gerçekleştikten sonra bakteri solüsyonları Nikon marka YS-100 model biyolojik mikroskop (Şekil 5.22) kullanılarak Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakteri sayımı yapılmış ve yeterli sayıda olduğuna kanaat getirildiğinde ($\sim 10^6$ kob/ml) yeniden hazırlanan besi ortamına FeSO_4 yerine deney numunesi konularak biyoliç deneyleri yapılmıştır. Ayrıca deney esnasında ölçümlerin yapılabilmesi için 3 günde bir alınan 5 ml'lik örneklerden de 1 ml alınarak biyolojik mikroskop yardımıyla Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakteri sayımları yapılmış ve deney süresince bakteri sayılarındaki artışta belirlenmiştir.



Şekil 5.22. Nikon Marka YS-100 Model Biyolojik Mikroskop

5.6. Biyoliç Deneyleri

Biyoliç deneysel çalışmaları, Çukurova Üniversitesi Biyoloji Bölümü ve Maden Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Biyoliç deneyleri 250 ml'lik Erlenmayer flasklarda 150 ml çalışma hacminde yapılmış ve deneylerde *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Aspergillus niger* türü mikroorganizmalar kullanılmıştır. Kaolen ve feldspat numunelerinin biyoliç deneylerinde *Acidithiobacillus ferrooxidans* saf halde ve *Acidithiobacillus ferrooxidans*+*Acidithiobacillus thiooxidans* aynı oranlarda karışım halinde (mixed) kullanılmış, pH, katı-sıvı oranı ve bakteri solüsyon miktarı olmak üzere 3 farklı parametre kinetik olarak incelenmiştir. Her deney sonunda ölçülen Fe değerlerine göre en uygun parametre değeri saptanarak bir sonraki deneye geçilmiştir.

Aspergillus niger ile yapılan biyoliç deneylerinde Bromfield Medium besiyeri kullanılmıştır. Kaolen, feldspat ve kuvars kumu numunelerinin *Aspergillus niger* ile biyoliç deneylerinde sadece katı-sıvı oranının etkisi kinetik olarak irdelenmiştir. Biyoliç deneylerinde 21 günlük periyotta her 3 günde bir 5 ml örnek alınarak önce kaba filtre kağıdında daha sonra siyah bant filtre kağıdında ve son olarak da 0,45 µm membran filtrede süzölmüş ve yaklaşık 2 ml alınarak Shimadzu Prominence serisi, pompa LC-20AT, atomik önleyici SIL-20AC, dedektör CBM-20A, kolon fırını SPD-M20A, communication bus module CTO-20AC, HPLC kolunu prodigy 5µ ODS(2) 150 x 4,60 mm özelliklere sahip yüksek performanslı sıvı kromatograf (HPLC) cihazı ile organik asit (oksalik asit ve sitrik asit) derişim değerleri ölçölmüştür (Şekil 5.23).

Geri kalan numunede gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra A.A.S.'de Fe okumaları yapılmıştır. Ayrıca her parametre için 3 güne bir alınan örneklerden WTW marka S-720 model pH metre (Şekil 5.24) ile deney esnasındaki pH, mV ve sıcaklık değerleri ölçölmüştür.



Şekil 5.23. Shimadzu Marka Yüksek Performanslı Sıvı Kromatograf (HPLC) Cihazı



Şekil 5.24. WTW Marka S-720 Model pH Metre Cihazı

5.7. Kimyasal Liç Deneyleri

Kimyasal liç deneyleri, Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal liç deneyleri de 250 ml'lik Erlenmayer flasklarda 100 ml çalışma hacminde yapılmıştır. Kaolen, feldspat ve cam kumu numunelerinin kimyasal liç deneylerinde asit olarak oksalik asit kullanılmış ve katı-sıvı oranı, sıcaklık ve oksalik asit derişimi parametreleri Yates deneysel düzen tekniğı ve Anova analizine göre irdelenmiştir.

Deney numuneleri Velp marka Are model manyetik karıştırıcıda (Şekil 5.25) 2 saat boyunca 180 dev/dak. karıştırma hızında karıştırılmış ve 2 saat sonunda numuneler filtre kâğıdında süzülerek ve gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra Perkin-Elmer marka 3100 model Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre (AAS) cihazında (Şekil 5.26) Fe okumaları yapılmıştır. Ölçülen Fe değerlerine göre en uygun deney şartı belirlenmiştir.



Şekil 5.25. Velp Marka Are Model Manyetik Karıştırma Cihazı



Şekil 5.26. Perkin-Elmer 3100 Marka Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Cihazı

6. ARAŞTIRMA BULGULARI**6.1. Kimyasal Liç Deneyleri****6.1.1. Yates Deneysel Düzen Tekniği**

2ⁿ faktöriyel deney tasarımı birden fazla değişkenin aynı anda, olabilecek en az sayıda deneyin uygulanma şeklidir. Bu tasarım aynı zamanda daha önceki deneylerde elde edilen bilgilerin yeni deney serilerinin tasarımında da kullanılabilmesine olanak sağlar.

2ⁿ faktöriyel tasarımın kullanılmasındaki diğer bir önemli neden de Yates tekniği denilen kısa bir hesaplama yönteminin bu tasarıma uygulanması ile işlemlerin basitleştirilebilmesidir. Bununla beraber her bir değişken sadece iki farklı seviyede değerlendirildiğinden değişken değişiminin lineer veya parabolik olup olmadığı üzerinde bir sonuca gidilmesi olanaksızdır. Bu nedenle deney koşullarının uygun aralıklarda seçilmesine dikkat edilmelidir. 2ⁿ faktöriyel tasarımda, sadece 2ⁿ sayıda deney yapılması gerektiğinden dolayı deney koşullarının özel bir notasyon ve sıralama ile verilmesi gerekir. Bu sıralama ve notasyona Yates düzenlemesi denir. Yates tekniği 2ⁿ faktöriyel tasarımda temel ve iç etkileşimlerin bulunması için kullanılan sistematik bir yöntemdir (Özensoy, 1982).

Bu çalışmada kaolen, feldspat ve kuvars numunelerine 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı ile 3 değişken (oksalik asit derişimi, katı oranı ve sıcaklık) kullanılarak Yates deneysel düzen tekniği ile kimyasal liç yapılmıştır. Daha önce yapılan ön denemelerde asit derişimi, katı-sıvı oranı ve sıcaklık parametrelerinin kimyasal liç işleminde temel etken oldukları belirlenmiştir. Kimyasal liç deneylerinde hem ekonomik hem çevre dostu hem de biyoliç deneylerinde kullanılan *Aspergillus niger*'ın büyük oranda oksalik asit üretmesinden dolayı kıyaslamanın doğru olabilmesi açısından oksalik asit kullanılmıştır. Kimyasal liç deneyleri sırasında liç süresi ve karıştırma hızı sabit tutulmuştur. Yates tekniğine göre incelenen değişken parametreler için seçilen aralıklar Çizelge 6.1'de, verilerin Yates tekniğine göre sıralanışı ise Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Değişken Parametrelerin Değer Aralıkları

Parametre	Deney Kodu	Düşük Değer	Orta Değer	Yüksek Değer
Asit Derişimi (M)	A	0,2	0,6	1
Katı Oranı (%)	B	5	10	15
Sıcaklık (°C)	C	30	55	80

Çizelge 6.2. Değişkenlerin Yates Tekniğine Göre Sıralanışı

Yates Kodu	A	B	C
1	0,2	5	30
a	1	5	30
b	0,2	15	30
ab	1	15	30
c	0,2	5	80
ac	1	5	80
bc	0,2	15	80
abc	1	15	80
Orta Değer	0,6	10	55
Orta Değer	0,6	10	55
Orta Değer	0,6	10	55

6.1.2. Deney Sonuçları ve ANOVA Analizi

Yates deneysel düzen tekniğine göre elde edilen deney sonuçları ANOVA Varyans analizi ile birleştirilerek her bir değerlendirme için fonksiyonlar bulunmuştur. Deneysel hatanın (S^2) hesaplanması için merkez (orta) noktası tekrarlı yöntemle başvurulmuş ve Çizelge 6.1’de verilen orta değerlerde 3 adet deney tekrarı yapılmıştır. Yates deney düzeneği oluşturulurken hesaplama işlemlerinde aşağıdaki sıralama izlenmiştir;

- i. 1. Kolon 2^3 faktöriyel deney tasarımına göre Yates sıralamasıdır (3 parametrenin liç işlemine etkisi araştırılmıştır).
- ii. 2. Kolon Yates sıralamasına göre yapılan liç deneylerinin sonuçlarıdır.
- iii. 3. Kolon; 2. Kolondaki sonuçlar sırasıyla çiftlere ayrılır. Yukarıdan aşağıya doğru bu çiftler toplanarak üst yarı kolona, alt değer üst değerden çıkarılarak diğer yarı kolona yerleştirilir. Deneyler 3 değişkene (parametre) göre yapıldığı için bu işlem 3 kez aynı şekilde 4 ve 5. Kolonlar için tekrarlanır.
- iv. 6. Kolon 5. Kolondaki (Toplam Etki) her bir değer karesinin deney sayısına bölünmesi ile elde edilir.
- v. 7. Kolon serbestlik derecesidir.
- vi. 8. Kolon F-hesap kolonudur. 6. Kolonun 7. Kolon ile standart hatanın (S^2) çarpımına oranıdır.
- vii. 9. Kolon F-tablo kolonudur. F (1, 8, 0,05) için F-istatistiğinin değeri tablodan bulunur.
- viii. 10. Kolon sonucu oluşturan karar kolonudur. F-hesap değerinin F-tablo değerine göre etkin olup olmadığı belirlenir.
- ix. 11, 12 ve 13. Kolonlar (f) fonksiyonundaki kodlanmış değerlerdir.
- x. 14. Kolon oluşturulan modelden elde edilen Y değerleridir (Özensoy, 1982; Milton ve ark., 1995).

Yates tekniğinde modelin tespit edilmesi Yates tekniği ve ANOVA Varyans analizinin birleştirilmesi ile $f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$ fonksiyonu hesaplama yoluyla bulunur. ANOVA uygulamasının amacı kararları ve modeli basitleştirmesidir. Bu yöntemde X değerleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$X = (a - b) / (c - b) \quad (6.1)$$

- a: Değişkenin sınanma değeri
b: Değişkenin standart değeri
c: Düşük veya yüksek değer

6. ARASTIRMA BULGULARI

Volkan İhsan ARSLAN

Çizelge 6.3. Kaolen Numunesi Deney Sonuçları ve ANOVA Analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Yates Düzeni	Deney Sonuçları (%Fe ₂ O ₃)	3. Kolon	4. Kolon	Toplam Etki	[TE] ² /8	S.D.*	F(Hesap) 6 / (7*S ²)	F(Tablo) 1;8;0,05	Karar	X ₁	X ₂	X ₃	Y Hesap (%Fe ₂ O ₃)
1	0,413	0,756	1,215	1,557						-1	-1	-1	
a	0,343	0,459	0,342	-0,159	3,16x10 ⁻³	1	1,89	5,32	ED	1	-1	-1	0,378
b	0,257	0,178	-0,125	-0,311	1,21x10⁻²	1	7,25	5,32	E	-1	1	-1	0,230
ab	0,202	0,164	-0,034	0,025	7,81x10 ⁻⁵	1	0,05	5,32	ED	1	1	-1	0,230
c	0,100	-0,070	-0,297	-0,873	9,53x10⁻²	1	57,07	5,32	E	-1	-1	1	0,089
ac	0,078	-0,055	-0,014	0,091	1,04x10 ⁻³	1	0,62	5,32	ED	1	-1	1	0,089
bc	0,088	-0,022	0,015	0,283	1x10⁻²	1	5,99	5,32	E	-1	1	1	0,082
abc	0,076	-0,012	0,010	-0,005	3,13x10 ⁻⁶	1	0,002	5,32	ED	1	1	1	0,082
Ortalama	0,195												

*S.D. : Serbestlik Derecesi

6. ARASTIRMA BULGULARI**Volkan İhsan ARSLAN**

Çizelge 6.4. Feldspat Numunesi Deney Sonuçları ve ANOVA Analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Yates Düzeni	Deney Sonuçları (%Fe ₂ O ₃)	3. Kolon	4. Kolon	Toplam Etki	[TE] ² /8	S.D.*	F(Hesap) 6 / (7*S ²)	F(Tablo) 1;8;0,05	Karar	X ₁	X ₂	X ₃	Y Hesap (%Fe ₂ O ₃)
1	0,088	0,168	0,325	0,479						-1	-1	-1	
a	0,080	0,157	0,154	-0,013	2,11x10⁻⁵	1	7,04	5,32	E	1	-1	-1	0,078
b	0,082	0,077	-0,015	-0,011	1,51x10 ⁻⁵	1	5,04	5,32	ED	-1	1	-1	0,085
ab	0,075	0,077	0,002	0,005	3,13x10 ⁻⁶	1	1,04	5,32	ED	1	1	-1	0,078
c	0,039	-0,008	-0,011	-0,171	3,66x10⁻³	1	1218,40	5,32	E	-1	-1	1	0,038
ac	0,038	-0,007	0	0,017	3,61x10⁻⁵	1	12,04	5,32	E	1	-1	1	0,039
bc	0,037	-0,001	0,001	0,011	1,51x10 ⁻⁵	1	5,04	5,32	ED	-1	1	1	0,038
abc	0,040	0,003	0,004	0,003	1,13x10 ⁻⁶	1	0,375	5,32	ED	1	1	1	0,039
Ortalama	0,060												

*S.D. : Serbestlik Derecesi

6. ARASTIRMA BULGULARI**Volkan İhsan ARSLAN**

Çizelge 6.5. Kuvars Kumu Numunesi Deney Sonuçları ve ANOVA Analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Yates Düzeni	Deney Sonuçları (%Fe ₂ O ₃)	3. Kolon	4. Kolon	Toplam Etki	[TE] ² /8	S.D.*	F(Hesap) 6 / (7*S ²)	F(Tablo) 1;8;0,05	Karar	X ₁	X ₂	X ₃	Y Hesap (%Fe ₂ O ₃)
1	0,0603	0,114	0,1905	0,2344						-1	-1	-1	
a	0,0537	0,0765	0,0439	-0,0274	9,38x10⁻⁵	1	6,56	5,32	E	1	-1	-1	0,0536
b	0,0463	0,0257	-0,0227	-0,0450	2,53x10⁻⁴	1	17,69	5,32	E	-1	1	-1	0,0416
ab	0,0302	0,0182	-0,0047	-0,0060	4,50x10 ⁻⁶	1	0,32	5,32	ED	1	1	-1	0,0348
c	0,0149	-0,0066	-0,0375	-0,1466	2,69x10⁻³	1	188,11	5,32	E	-1	-1	1	0,0162
ac	0,0108	-0,0161	-0,0075	0,0180	4,05x10 ⁻⁵	1	2,83	5,32	ED	1	-1	1	0,0094
bc	0,0094	-0,0041	-0,0095	0,0300	1,13x10⁻⁴	1	7,90	5,32	E	-1	1	1	0,0126
abc	0,0088	-0,0006	0,0035	0,0130	2,11x10 ⁻⁵	1	1,48	5,32	ED	1	1	1	0,0058
Ortalama	0,0293												

*S.D. : Serbestlik Derecesi

Yates düzenlemesine göre yapılan deneylerde temel etki ve iç etkileşimler dikkate alınarak ve etkili sonuçlara bağlı olarak bir model oluşturulur. Oluşturulan bu modele göre olması gereken deney sonuçları (Y) hesaplanır. Bu çalışmada ANOVA analizi kaolen, feldspat ve kuvars kumundaki Fe_2O_3 giderim verimlerine göre hesaplanmıştır. Çizelge 6.3, 6.4 ve 6.5’de verilen etkin değerler baz alınarak kaolen için Eşitlik 6.2, feldspat için Eşitlik 6.3 ve kuvars kumu için Eşitlik 6.4 belirlenmiştir.

$$Y = 0,195 - 0,0389X_2 - 0,1091X_3 + 0,0354X_2X_3 \quad (6.2)$$

$$Y = 0,060 - 0,0016X_1 - 0,0214X_3 + 0,0021X_1X_3 \quad (6.3)$$

$$Y = 0,0293 - 0,0034X_1 - 0,0056X_2 - 0,0183X_3 + 0,0038X_2X_3 \quad (6.4)$$

Burada X’ler kodlanmış değerlerdir. Y fonksiyonlarındaki katsayılar toplam etki sütunundaki değerlerin toplam deney sayısına (8) bölünmesi ile bulunur. Deney ortalaması (n_{ort}) ve deneysel hatanın (S^2) bulunmasında Çizelge 6.2’deki orta değerler baz alınmış ve bu değerler Eşitlik 6.5’e göre hesaplanmıştır.

$$\begin{aligned} \text{Deney Ortalaması } (n_{ort}) &= (n_1 + n_2 + n_3) / 3 \\ S^2 &= [(n_1 - n_{ort})^2 + (n_2 - n_{ort})^2 + (n_3 - n_{ort})^2] / (n - 1) \end{aligned} \quad (6.5)$$

Her bir deney numunesi (kaolen, feldspat ve kuvars kumu) için Eşitlik 6.5 kullanılarak deney ortalaması (n_{ort}) ve deneysel hata (S^2) değerleri bulunmuştur. Bulunan değerler aşağıda sırası ile verilmiştir;

Kaolen numunesi için orta değerlerde yapılan deneylerde $\%Fe_2O_3$ değerleri aşağıdaki gibi bulunmuştur. Bu değerlere göre deney ortalaması (n_{ort}) ve deneysel hata (S^2) belirlenmiştir.

$$n_1: 0,340 ; n_2: 0,310 ; n_3: 0,390$$

$$n_{ort}: (n_1 + n_2 + n_3) / 3 ; n_{ort}: \mathbf{0,347}$$

$$S^2: [(0,340 - 0,347)^2 + (0,310 - 0,347)^2 + (0,390 - 0,347)^2] / 2$$

$$S^2: \mathbf{1,67 \times 10^{-3}}$$

Feldspat numunesi için orta değerlerde yapılan deneylerde %Fe₂O₃ değerleri aşağıdaki gibi bulunmuştur. Bu değerlere göre n_{ort} ve S^2 belirlenmiştir.

$$n_1: 0,070 ; n_2: 0,070 ; n_3: 0,073$$

$$n_{ort}: (n_1 + n_2 + n_3) / 3 ; n_{ort}: \mathbf{0,071}$$

$$S^2: [(0,070 - 0,071)^2 + (0,070 - 0,071)^2 + (0,073 - 0,071)^2] / 2$$

$$S^2: \mathbf{3 \times 10^{-6}}$$

Kuvars kumu numunesi için orta değerlerde yapılan deneylerde %Fe₂O₃ değerleri aşağıdaki gibi bulunmuştur. Bu değerlere göre n_{ort} ve S^2 belirlenmiştir.

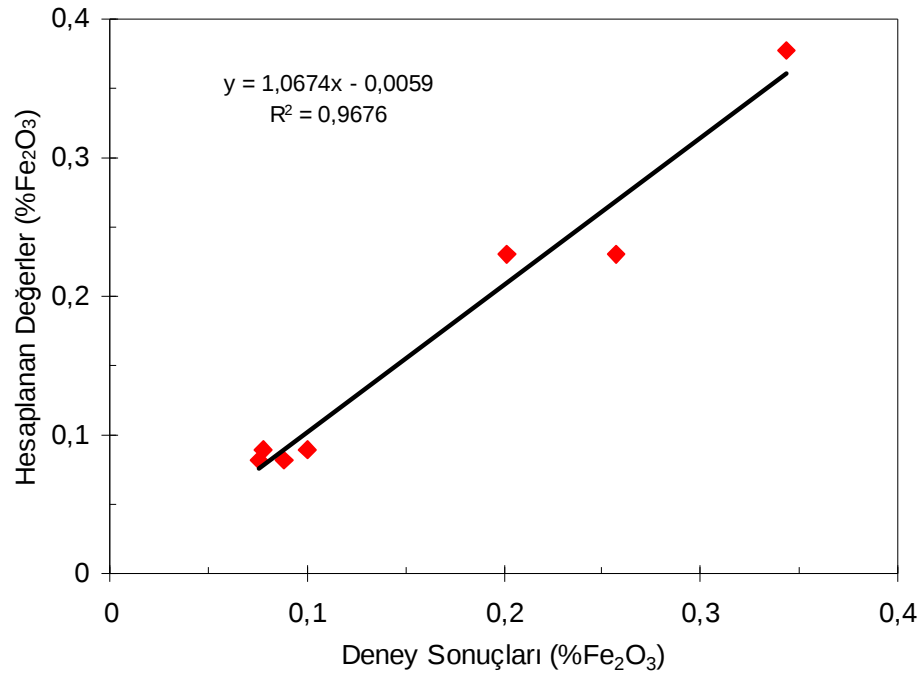
$$n_1: 0,044 ; n_2: 0,0505 ; n_3: 0,0515$$

$$n_{ort}: (n_1 + n_2 + n_3) / 3 ; n_{ort}: \mathbf{0,0488}$$

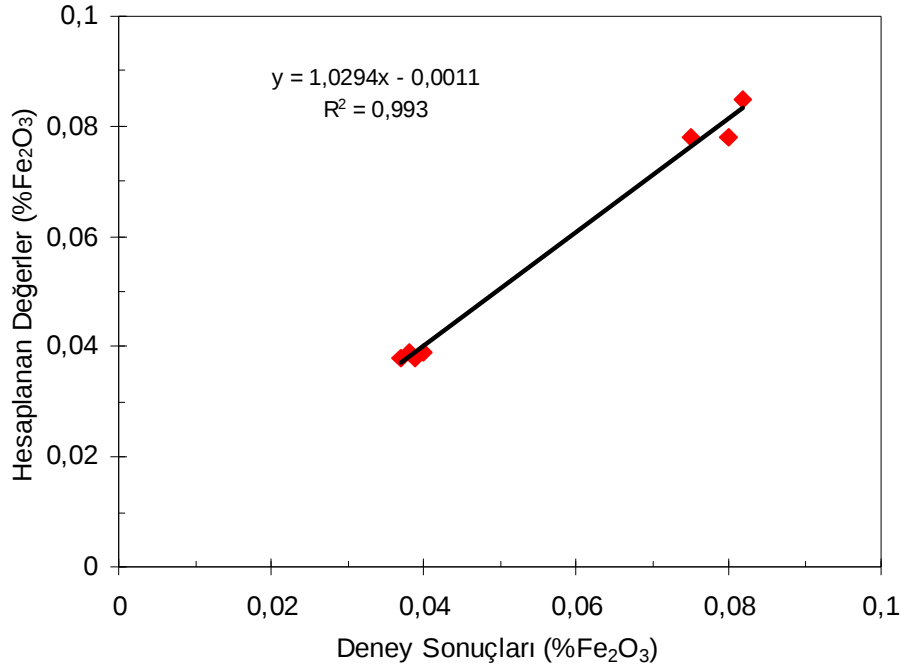
$$S^2: [(0,044 - 0,0488)^2 + (0,0505 - 0,0488)^2 + (0,0515 - 0,0488)^2] / 2$$

$$S^2: \mathbf{1,43 \times 10^{-5}}$$

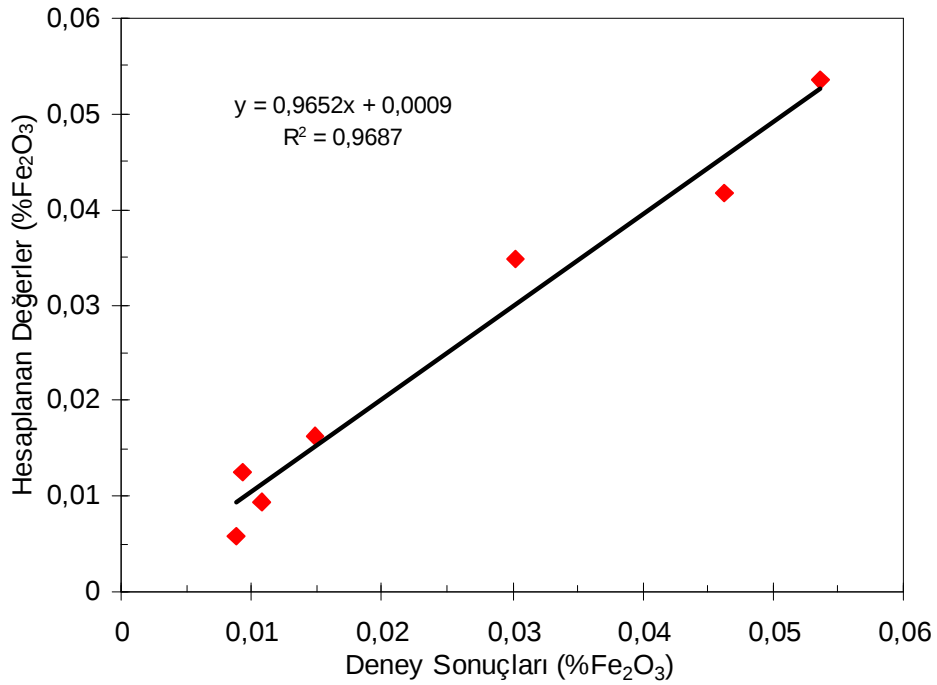
Çizelge 6.3, 6.4 ve 6.5'deki deney sonuçları ve hesaplara bulunan Y değerleri arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3 çizilmiş ve aralarındaki bağıntı formülü ve korelasyon katsayısı (R^2) belirlenmiştir.



Şekil 6.1. Kaolen Deney Sonuçları ile Hesaplanan Değerler Arasındaki İlişki



Şekil 6.2. Feldspat Deney Sonuçları ile Hesaplanan Değerler Arasındaki İlişki



Şekil 6.3. Kuvars Kumu Deney Sonuçları ile Hesaplanan Değerler Arasındaki İlişki

Buna göre kaolen numunesi için deney sonuçları ve hesapla bulunan Y değerleri arasındaki ilişki Şekil 6.1’de gösterilmiş ve aralarında $y = 1,0674x - 0,0059$ bağıntısı bulunmuştur. Veriler arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) ise 0,9676 olarak belirlenmiştir. Feldspat numunesi için deney sonuçları ve hesapla bulunan Y değerleri arasındaki ilişki Şekil 6.2’de gösterilmiş ve aralarında $y = 1,0294x - 0,0011$ bağıntısı bulunmuştur. Veriler arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) ise 0,993 olarak belirlenmiştir. Kuvars kumu numunesi için de deney sonuçları ve hesapla bulunan Y değerleri arasındaki ilişki Şekil 6.3’de gösterilmiş ve aralarında $y = 0,9652x + 0,0009$ bağıntısı bulunmuştur. Veriler arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) ise 0,9687 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre kaolen, feldspat ve kuvars kumu numuneleri için belirlenen en uygun deney koşulları Çizelge 6.6’da verilmiştir.

Çizelge 6.6. Kaolen, Feldspat ve Kuvars Kumu İçin En Uygun Kimyasal Liç Şartları

	Kaolen	Feldspat	Kuvars Kumu
Katı Oranı (%)	15	5	15
Asit Derişimi (M)	0,2	0,2	0,2
Sıcaklık (°C)	80	80	80
Tane Boyutu d_{100} (µm)	-63	-63	-106
Liç Süresi (dk.)	120	120	120

Kaolen, feldspat ve kuvars kumu numunelerine oksalik asit kullanılarak yapılan kimyasal liç deneyleri sonucunda Çizelge 6.6’daki en uygun kimyasal liç şartları elde edilmiştir. Elde edilen bu kimyasal liç şartlarında kontrol amaçlı 3 tekrarlı deneyler yapılmış ve yapılan deneyler sonucunda elde edilen konsantreler kurutularak çözülmüş ve A.A.S. cihazında demir analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda Fe_2O_3 giderim verimleri kaolen numunesi için **%94,89**, feldspat numunesi için **%67,23** ve kuvars kumu numunesi için **%97,02** olarak tespit edilmiştir.

6.2. Biyoliç Deneyleri

6.2.1. Kaolen Numunesine Biyoliç Deneyleri

Kale Maden A.Ş'den (Çan-Çanakkale) temin edilen kaolen seramik bilyalı değirmende tamamı -63 µm'ye öğütüldükten sonra biyoliç deneylerinde kullanılmıştır. Biyoliç deneylerinde *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* bakterileri ile *Aspergillus niger* kullanılmıştır. Bakteriler ile yapılan deneylerde pH, katı oranı ve bakteri miktarı olmak üzere 3 farklı parametrenin biyoliç işlemine etkisi, mantar ile yapılan deneylerde ise sadece katı oranının biyoliç işlemine etkisi incelenmiştir.

6.2.1.1. *Acidithiobacillus ferrooxidans* Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri

6.2.1.1.(1). pH'ın Etkisi

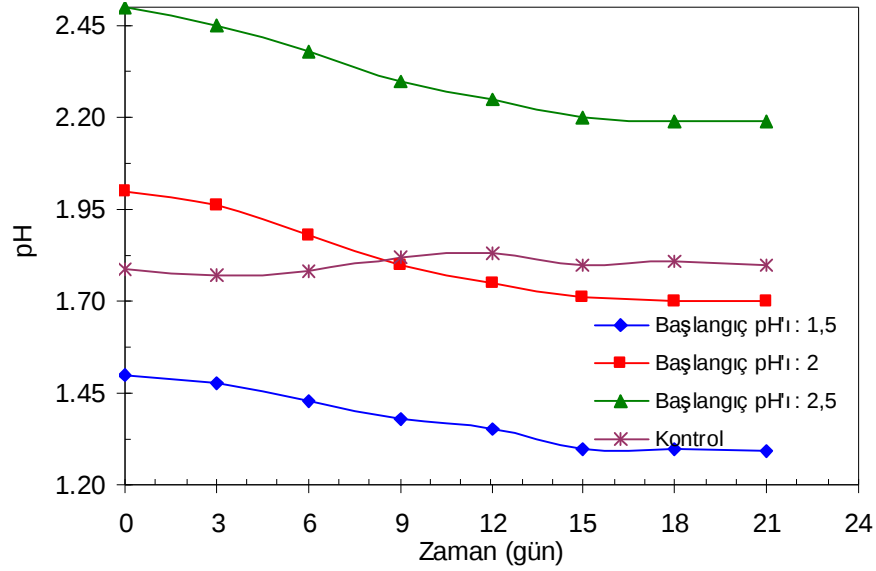
pH'ın etkisini belirlemek amacıyla *Acidithiobacillus ferrooxidans* kullanılarak yapılan biyoliç deneylerinde Çizelge 6.7'deki deney şartları kullanılmıştır.

Çizelge 6.7. pH'ın Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Biyoliç Deney Şartları

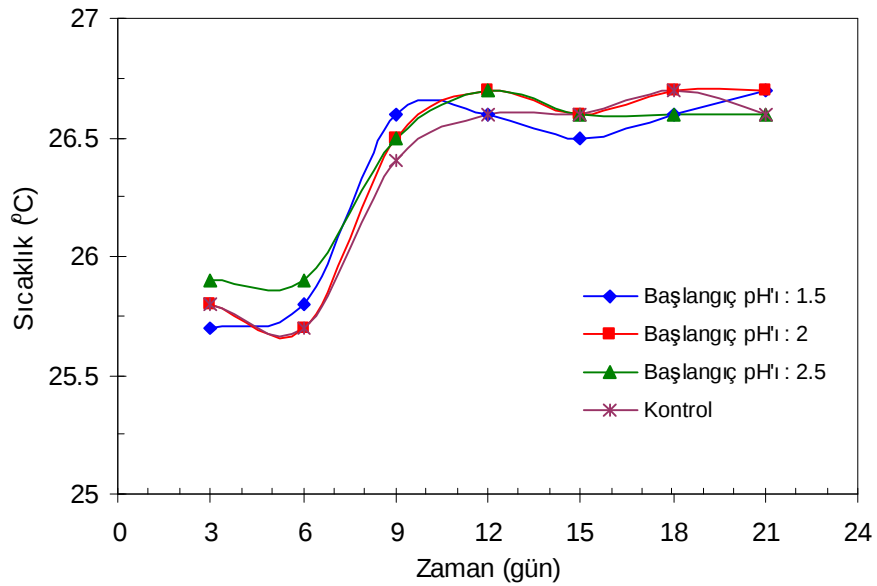
Başlangıç pH'ı	1,5	2	2,5
Katı Oranı (%)	3	3	3
Bakteri Konsantrasyonu (%)	10	10	10
Sıcaklık (°C)	30	30	30
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21

Çizelge 6.7'de verilen şartlarda yapılan biyoliç deneyleri iki tekrarlı, kontrollü olarak gerçekleştirilmiş ve her üç günde bir 5 ml'lik numune örnekleri

alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca her bir erlenmayerin ortam pH'ı ve ortam sıcaklığı ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu ölçüm değerleri Şekil 6.4 ve 6.5'de verilmiştir.

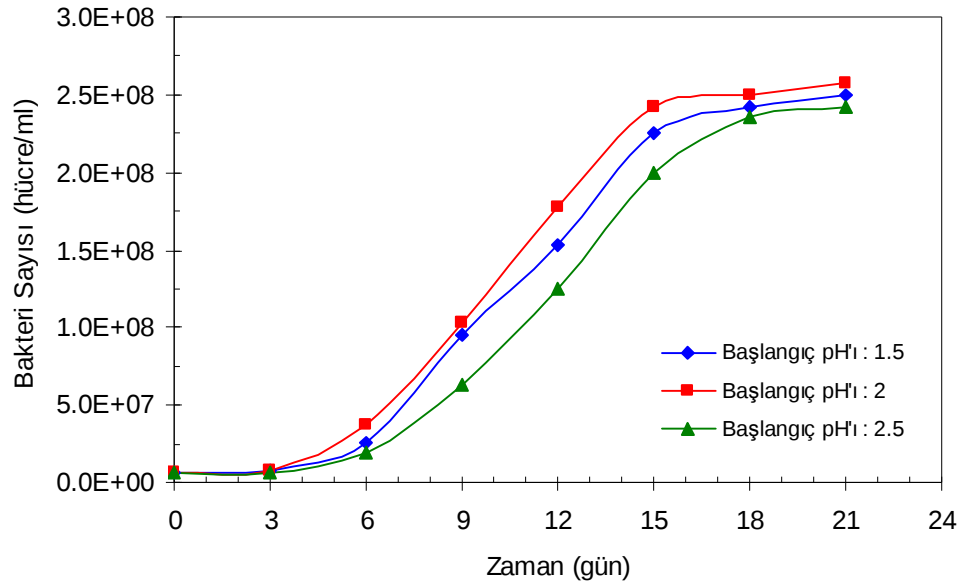


Şekil 6.4. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler



Şekil 6.5. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler

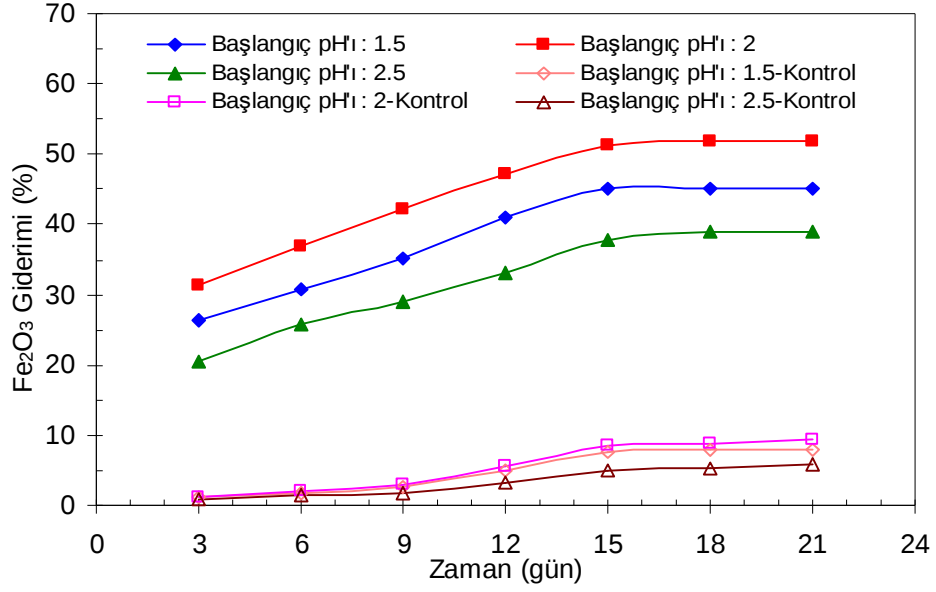
Şekil 6.4 incelendiğinde ortam pH'nın deney başladıktan 72 saat sonra düşmeye başladığı görülmektedir. Fakat bu düşüş normal sayılabilecek seviyededir. pH'daki bu değişiklikler biyoliç işleminin sonlanmaya başladığı 360. saate kadar devam etmiştir. Bu saatten deneyin sonlandırıldığı 504. saate kadar pH değerleri sabit değerlerde seyretmiştir. *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ın deney başlangıcından hemen sonra aktifleşmeye başlamasıyla birlikte demir oksidasyonu da başlamıştır ve çözeltiye geçen demir miktarının artmasıyla da ortam pH'ında düşüş gözlenmiştir. Aynı zamanda ortamdaki sıcaklık değerleri de ölçülmüş ve ortam sıcaklığının bakterilerin uygun yaşam sıcaklığı olan 25-35°C aralığında kalması sağlanmıştır. Şekil 6.5'den de görüldüğü gibi ortam sıcaklığı deney süresi boyunca 25-27°C aralığında gözlenmiştir. Ayrıca Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) kültür koleksiyonundan temin edilen *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583) saf bakteri kültürü uygun şartlarda canlandırılıp, çoğaltılıp ve ortama adaptasyonu sağlandıktan sonra deney ortamına ilave edilmiştir. Her üç günde bir alınan numuneden ortamdaki bakteri sayısını belirlemek için 1 ml örnek alınarak biyolojik mikroskopta Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakteri sayıları belirlenmiş ve bakterilerin deney süresindeki gelişimleri gözlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 6.6'da verilmiştir. Şekil 6.6 incelendiğinde bakteri kültürünün kuluçka, çoğalma ve duraklama evrelerini hangi zamanlarda geçirdiği açıkça gözlenmektedir. Bakteri kültürünün kuluçka evresi yaklaşık 72 saat sürmüştür. Bundan dolayı bakteri sayılarında belirgin bir artış gözlenememiştir. 72. saatin sonunda bakteri kültürünün çoğalma ve aktifleşme evresi başlamış ve 360. saatin sonuna kadar devam etmiştir. Bu süre boyunca da bakteri sayıları hızlı bir şekilde artmıştır. 360. saatin sonunda duraklama evresi başlamış ve deney sonlandırılana kadar devam etmiştir. Bu evrede bakteri kültürleri artık sayıca sabit kalmışlar ve yavaş yavaş ölmeye başlamışlardır. Bu kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri süreci üç farklı pH değeri içinde aynı gerçekleşmiştir. Fakat Şekil 6.6'deki 1 ml'ye düşen hücre sayıları incelendiğinde pH 2'de bakterilerin daha fazla sayıda üredikleri gözlenmiştir.



Şekil 6.6. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları

Şekil 6.4 ve 6.6 incelendiğinde kaolen numunesi için *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneyinde uygun pH değerinin 2 olabileceği tahmin edilebilmektedir. Yalnız bu öngörünün kesinleştirilebilmesi için AAS cihazı ile numunelerin demir konsantrasyonları belirlenerek %Fe₂O₃ giderimleri tespit edilmiştir. Farklı pH değerlerinde yapılan bu deneyde %Fe₂O₃ giderim değerleri Şekil 6.7’de verilmiştir.

Acidithiobacillus ferrooxidans ile farklı pH değerlerinde (1,5; 2 ve 2,5) yapılan kaolen biyoliçi deneylerinde Şekil 6.7’den de görüldüğü üzere pH 2’de %Fe₂O₃ giderimi %51,77 ile en yüksek çıkmıştır. Bundan sonraki deneylerde pH değeri 2 olarak alınmıştır.



Şekil 6.7. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen %Fe₂O₃ Giderimleri

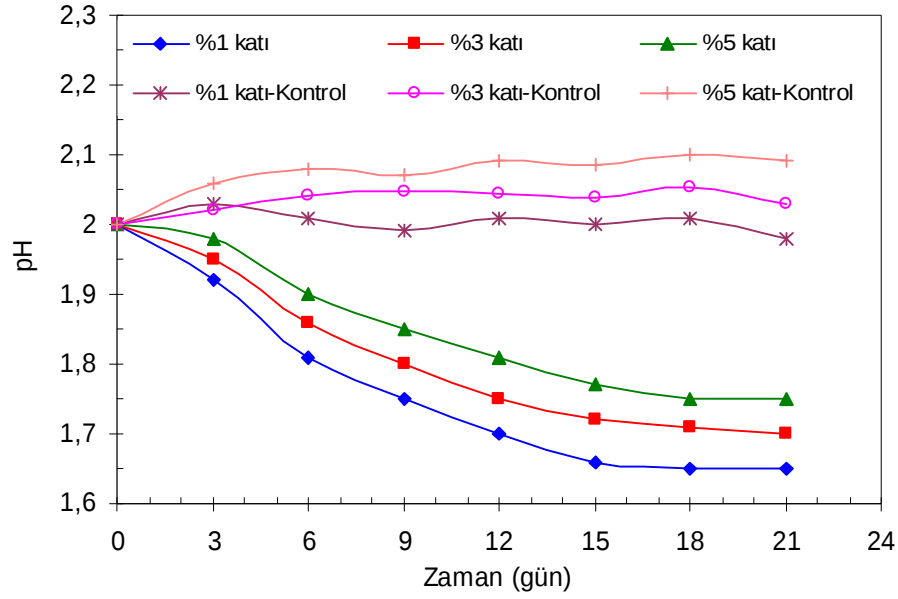
6.2.1.1.(2). Katı Oranının Etkisi

Katı oranının etkisini belirlemek amacıyla, pH'ın etkisini belirlemek için yapılan deneylerde olduğu gibi *Acidithiobacillus ferrooxidans* kullanılmıştır. Deney şartları Çizelge 6.8'de verilmiştir.

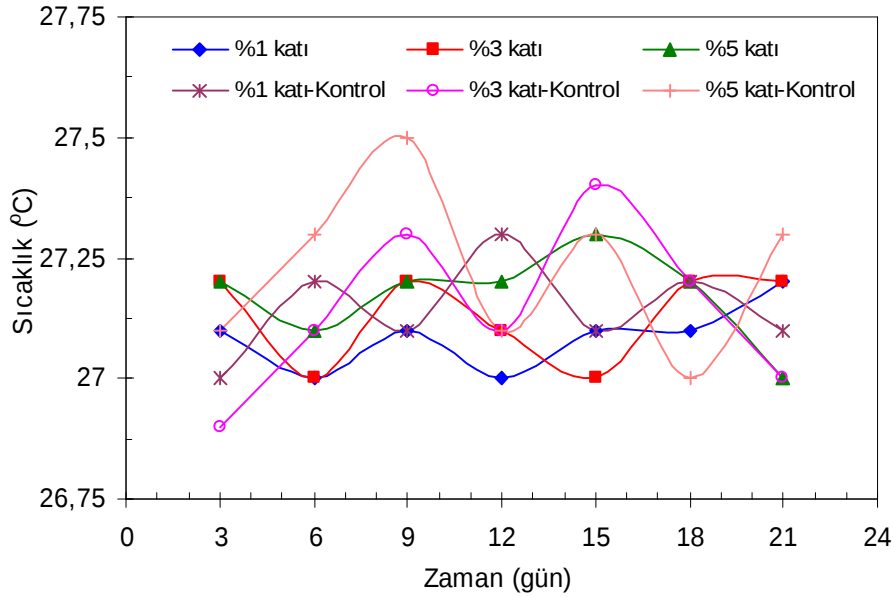
Çizelge 6.8. Katı Oranının Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Biyoliç Deney Şartları

Katı Oranı (%)	1	3	5
Başlangıç pH'ı	2	2	2
Bakteri Konsantrasyonu (%)	10	10	10
Sıcaklık (°C)	30	30	30
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21

Çizelge 6.8’de verilen şartlarda yapılan biyoliç deneyleri de iki tekrarlı, kontrollü olarak gerçekleştirilmiş ve her üç günde bir 5 ml’lik örnek alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca her bir erlenmayerin ortam pH’ı ve ortam sıcaklığı ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu ölçüm değerleri Şekil 6.8 ve 6.9’da verilmiştir.

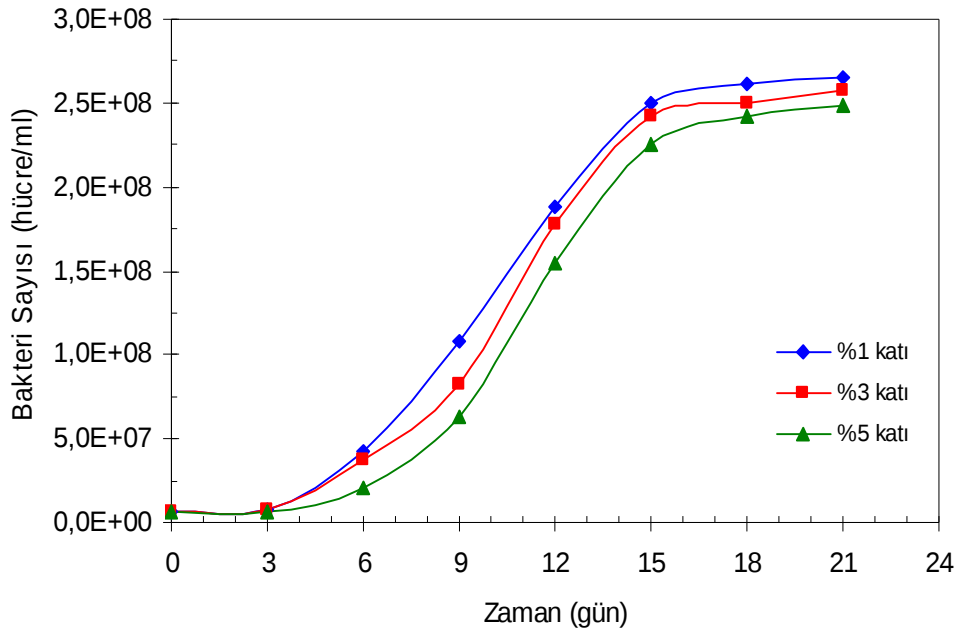


Şekil 6.8. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH’ındaki Değişimler



Şekil 6.9. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler

Canlandırılıp, çoğaltılıp ve ortama adaptasyonu sağlanan *Acidithiobacillus ferrooxidans*'lar deney ortamına ilave edilmiştir. Her üç günde bir alınan numuneden ortamdaki bakteri sayısını belirlemek için 1 ml örnek alınarak biyolojik mikroskopta Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakteri sayıları belirlenmiş ve bakterilerin deney süresindeki gelişimleri gözlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 6.10'da verilmiştir.

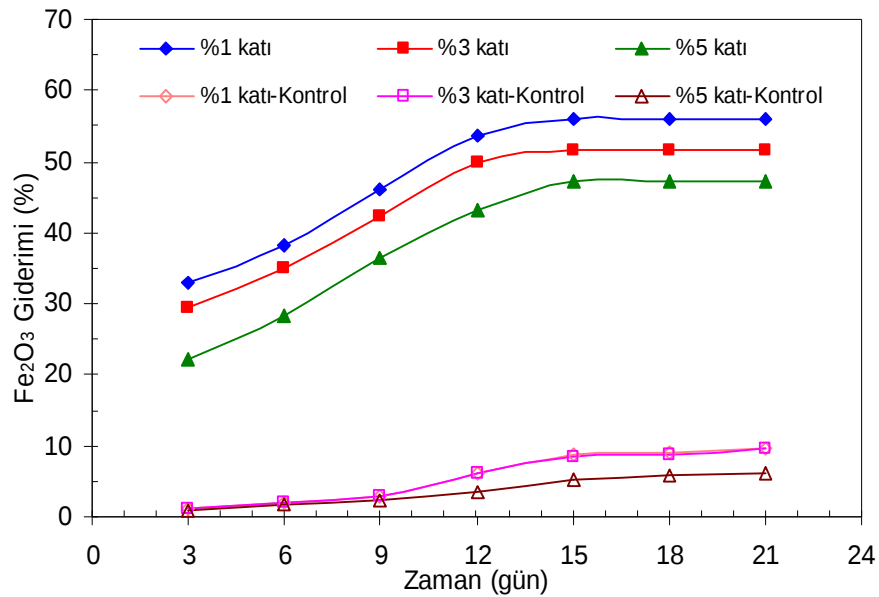


Şekil 6.10. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyolojik Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları

Şekil 6.8 incelendiğinde ortam pH'nın bakterilerin kuluçka evresinin hemen bitiminden sonra düşmeye başladığı ve bakterilerin gelişim ve üreme evreleri boyunca düşüş gösterdiği görülmekte ve bakterilerin ölüm evresine girmesi ile birlikte pH değerlerinin de sabitlendiği görülmektedir. Deney başlangıcında 2 olan ortam pH'ı deney sonunda %1 katı oranı için 1.65, %3 katı oranı için 1.70 ve %5 katı oranı için 1.75 seviyelerine düşmüştür. Katı oranı arttıkça ortam pH'ındaki düşüş de azalmıştır. Şekil 6.9'da ise ortamdaki sıcaklık değerleri ölçülmüş ve ortam sıcaklığının bakterinin uygun yaşam sıcaklığı olan 25-30°C aralığında kalması sağlanmıştır. Şekil 6.9'dan da görüldüğü gibi ortam sıcaklığı deney süresi boyunca 26,5-27,5°C aralığında gözlenmiştir.

Şekil 6.10'da bakteri kültürünün kuluçka, çoğalma ve duraklama evrelerini hangi zamanlarda geçirdiği açıkça görülebilmektedir. Bakteri kültürünün kuluçka evresi yaklaşık 72 saat sürmüştür. Bundan dolayı ilk 72 saatlik süreçte bakteri sayılarında belirgin bir artış gözlenememiştir. 72. saatin sonunda bakteri kültürünün çoğalma ve aktifleşme evresi başlamış ve 360. saatin sonuna kadar devam etmiştir. Bu süre boyunca da bakteri sayıları hızlı bir şekilde artmıştır. 360. saatin sonunda duraklama ve ölüm evresi başlamış ve deney sonlandırılana kadar devam etmiştir. Bu evrede bakteri kültürleri artık sayıca sabit kalmışlar ve yavaş yavaş ölmeye başlamışlardır. Bu kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri süreci üç farklı katı oranları içinde aynı gerçekleşmiştir. Fakat Şekil 6.10'daki 1 ml'ye düşen hücre sayıları incelendiğinde başlangıçta bakteri sayısı 6.25×10^6 iken deney sonunda %1 katı oranında bakteri sayısı 2.65×10^8 'e, %3 katı oranında 2.58×10^8 'e ve %5 katı oranında ise 2.48×10^8 'e ulaştığı görülmektedir.

Tüm yukarıdaki değerlendirmelerin ışığında kaolen numunesi için *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneyinde uygun katı oranının belirlenmesi için A.A.S. cihazı ile numunelerin demir analizleri yapılarak %Fe₂O₃ giderimleri belirlenmiştir. Farklı katı oranlarında yapılan bu deneyde %Fe₂O₃ giderim değerleri Şekil 6.11'de verilmiştir.



Şekil 6.11. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen %Fe₂O₃ Giderimleri

Farklı katı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde katı oranı arttıkça demir giderim verimlerinin düştüğü gözlenmektedir. Bunun sebebi biyoliç çözeltisi içerisindeki toksik maddelerin ve bakterilerin metabolik atık miktarlarının artmasıdır. Mineral konsantrasyonu arttırılarak tanecik toplam yüzeyi büyütülür ve metal çözünme miktarlarının artması beklenir. Fakat bu durumda tanecik kütlesi de artmış olur. Böylece mineral konsantrasyonunun arttırılması belirli bileşiklerin konsantrasyonlarının artmasına neden olur ki bunların bazıları bakterilerin üremesi için toksik etki yapar, bundan dolayı metal çözünme verimleri düşer. Şekil 6.11'den de görüldüğü gibi en iyi %Fe₂O₃ giderimi **%56,11** ile %1 katı oranında gerçekleşmiştir.

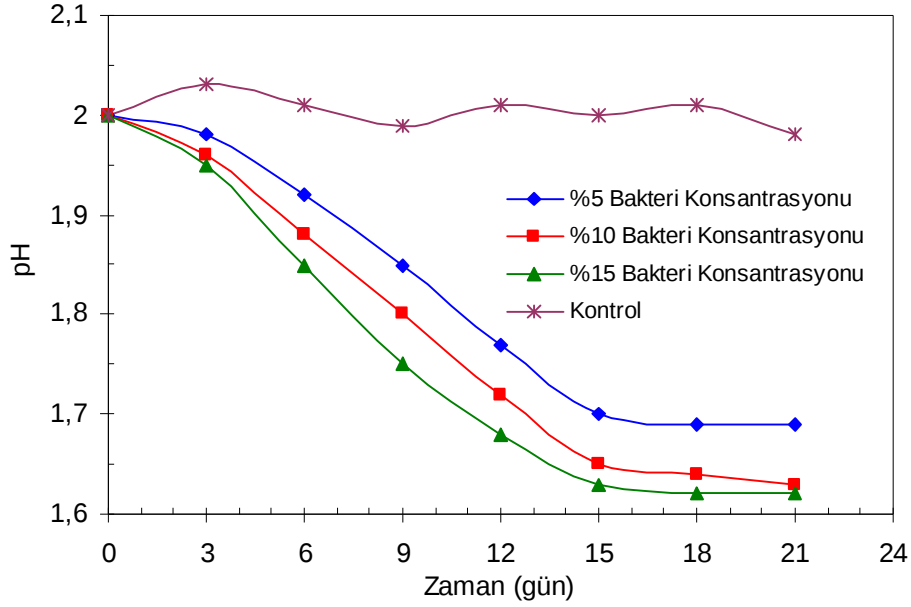
6.2.1.1.(3). Bakteri Konsantrasyonunun Etkisi

Kaolen numunesine *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile yapılan önceki biyoliç deneylerinde en uygun pH değeri ve katı oranı belirlenmiş ve bakteri konsantrasyonunun etkisinin araştırılmasına geçilmiştir. Önceki yapılan biyoliç deneylerinde en uygun pH değeri 2, katı oranı ise %1 olarak tespit edilmiştir. Bakteri konsantrasyonunun biyoliç deneyine etkisini araştırmak için yapılan deney şartları Çizelge 6.9'da verilmiştir.

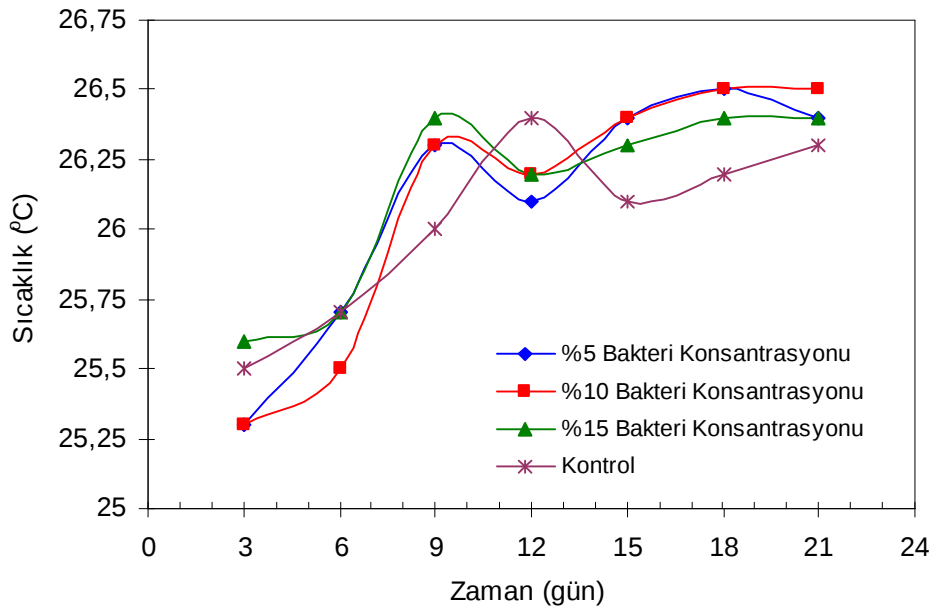
Çizelge 6.9. Bakteri Konsantrasyonunun Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Biyoliç Deney Şartları

Bakteri Konsantrasyonu (%)	5	10	15
Katı Oranı (%)	1	1	1
Başlangıç pH'ı	2	2	2
Sıcaklık (°C)	30	30	30
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21

Çizelge 6.9’da verilen şartlarda yapılan biyoliç deneyleri de iki tekrarlı, kontrollü olarak gerçekleştirilmiş ve her üç günde bir 5 ml’lik numune alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca her bir erlenmayerin ortam pH’ı ve ortam sıcaklığı ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu ölçüm değerleri Şekil 6.12 ve 6.13’de verilmiştir.

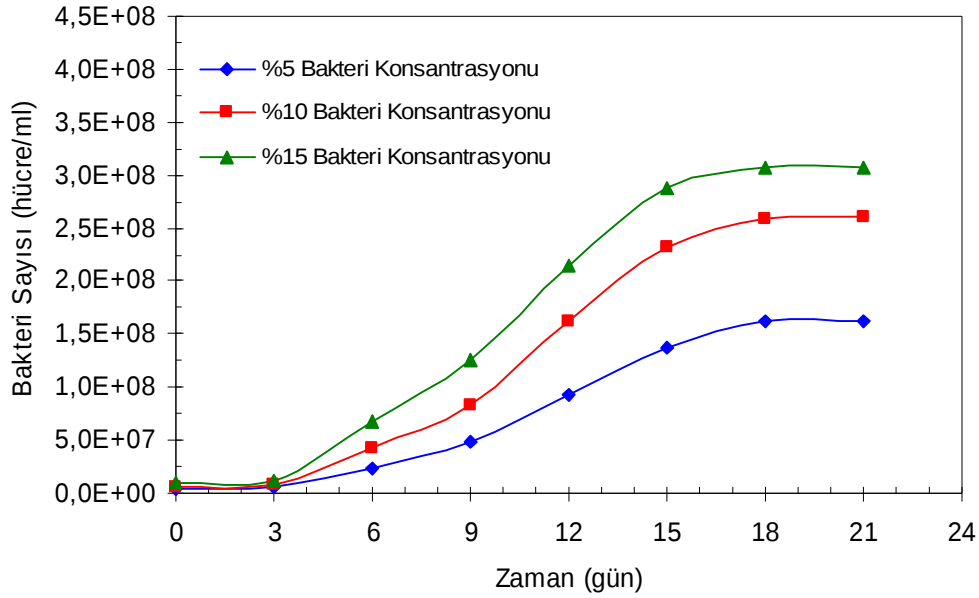


Şekil 6.12. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH’ındaki Değişimler



Şekil 6.13. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler

Şekil 6.12 incelendiğinde ortam pH'ının deney başladıktan 72 saat sonra düşmeye başladığı görülmektedir. pH değerindeki bu değişiklikler biyoliç işleminin sonlanmaya başladığı 360. saate kadar devam etmiştir. Bu saatten deneyin sonlandırıldığı 504. saate kadar pH değerleri sabit değerlerde kalmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ın deney başlangıcından hemen sonra aktifleşmeye başlamasıyla birlikte demir oksidasyonu da başlamıştır. Bakteri konsantrasyonu arttıkça ve çözeltiye geçen demir miktarının artmasıyla da ortam pH'ında düşüş gözlenmiştir. Bakteri konsantrasyonu arttıkça pH değerlerindeki düşüş de daha fazla olmuştur. %15'lik bakteri konsantrasyonunda ortam pH'ındaki düşüş en fazla Fe_2O_3 giderim veriminin bu değerde gerçekleşebileceğinin bir göstergesidir. Aynı zamanda ortamdaki sıcaklık değerleri de ölçülmüş ve ortam sıcaklığının bakterinin uygun yaşam sıcaklığı olan 25-30°C aralığında kalması sağlanmıştır. Şekil 6.13'den de görüldüğü gibi ortam sıcaklığı deney süresi boyunca 25-27°C aralığında kalmıştır. Ayrıca canlandırılıp, çoğaltılıp ve ortama adaptasyonu sağlanan *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583)'lar deney ortamına %5, %10 ve %15 bakteri konsantrasyonlarında ilave edilmiştir. Her üç güne bir alınan numuneden ortamdaki bakteri sayısını belirlemek için 1 ml örnek alınarak biyolojik mikroskopta Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakteri sayıları belirlenmiş ve bakterilerin deney süresindeki gelişimleri gözlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 6.14'de verilmiştir. Şekil 6.14 incelendiğinde bakterilerin kuluçka evrelerinin 72 saat olduğu görülmektedir. 72. saatin sonunda bakteriler yavaş yavaş aktifleşmeye başlamış ve sayıca da artış gözlenmeye başlamıştır. Bu artış ile başlayan aktifleşme (çoğalma) evresi 360. saate kadar devam etmiş ve 360. saatten sonra ölüm evresi başlamıştır. Deney başlangıcında ortama beslenen bakteri sayıları %5 bakteri konsantrasyonu için $3,75 \times 10^6$, %10 bakteri konsantrasyonu için $6,25 \times 10^6$ ve %15 bakteri konsantrasyonu için $8,75 \times 10^6$ kob/ml olarak tespit edilmiştir. Bununla beraber artış hızları da farklılık göstermiştir. Yani deney sonunda %5 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı 1.63×10^8 , %10 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı 2.6×10^8 ve %15 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı ise 3.1×10^8 'a yükselmiştir.

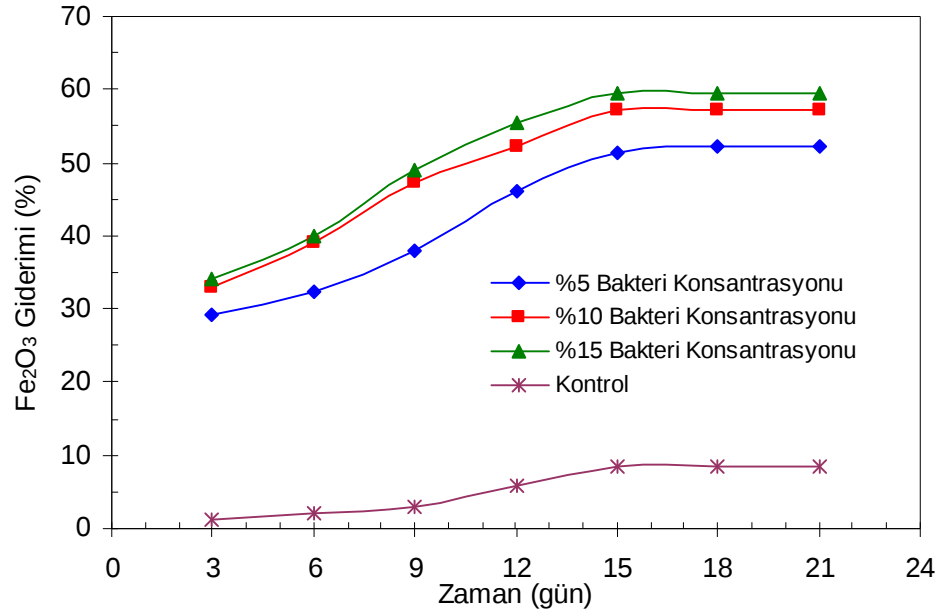


Şekil 6.14. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları

Kaolen numunesi için *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneyinde uygun bakteri konsantrasyonunun (hacimce) belirlenmesi için son olarak A.A.S. cihazı ile numunelerin demir analizleri yapılarak Fe_2O_3 giderim verimleri belirlenmiştir. Uygun bakteri konsantrasyonunun belirlenmesi için yapılan bu deneyde Fe_2O_3 giderim verimleri Şekil 6.15’de verilmiştir.

Farklı bakteri konsantrasyonlarında yapılan biyoliç deneylerinde bakteri konsantrasyonu arttıkça demir giderim verimlerinin arttığı gözlenmektedir. Fakat bu artış %10 ve %15 bakteri konsantrasyonlarında çok farklılık göstermemiştir. Bunun sebebi deney başlangıcında ortama beslenen bakteriler uygun şartlar olduğundan dolayı hızla çoğalmışlardır. Besi ortamı, deney hacmi, pH, sıcaklık gibi parametreler aynı olduğu için özellikle %10 ve %15 bakteri konsantrasyonlarındaki bakteri üreme oranı ve sayısı deney başlangıcında farklılık göstermesine rağmen süre ilerledikçe ve bakteriler üremeye başladıkça hemen hemen aynı sayıya ulaşmışlardır. Buna bağlı olarak Fe_2O_3 giderim verimleri de birbirlerine yakın gerçekleşmiştir. Bu durum göstermektedir ki **%59,44** Fe_2O_3 giderim verimi ile en uygun bakteri konsantrasyonu

%15 olarak gerçekleşmiştir. Fakat giderim verimleri birbirine çok yakın olduğu için %10'da tercih edilebilir.



Şekil 6.15. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe_2O_3 Giderim Verimleri

6.2.1.2. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mixed) Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri

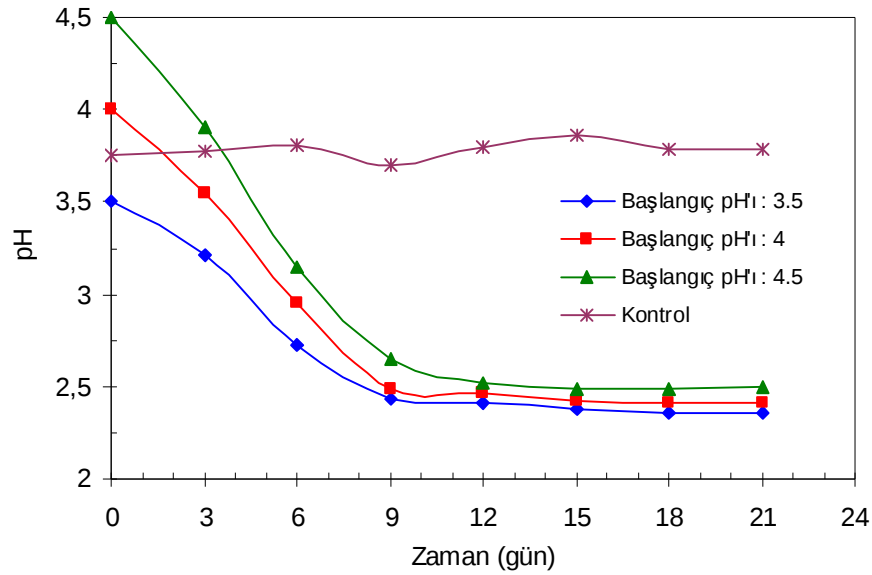
6.2.1.2.(1). pH'ın Etkisi

pH'ın etkisini belirlemek amacıyla eşit oranlarda *A. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans*'ın karıştırılması ile elde edilen karışım kullanılarak yapılan biyoliç deneylerinde Çizelge 6.10'daki deney şartları kullanılmıştır.

Çizelge 6.10'da verilen şartlarda iki tekrarlı yapılan biyoliç deneylerinde her üç günde bir 5 ml'lik numune örnekleri alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca her bir erlenmayerin ortam pH'ı ve ortam sıcaklığı ölçülerek kontrol edilmiştir (Şekil 6.16 ve 6.17).

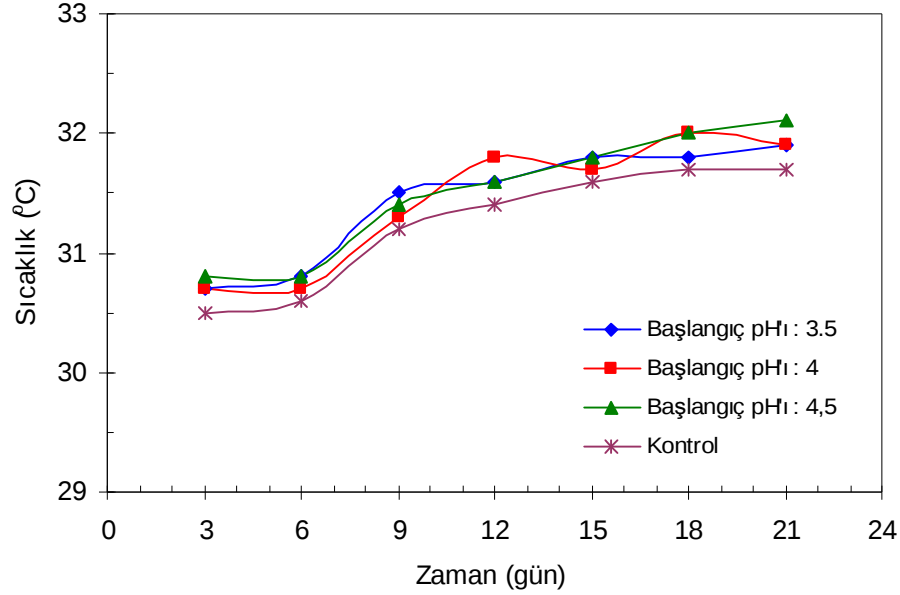
Çizelge 6.10. pH'ın Etkisini Belirlemek Amacıyla Yapılan Biyoliç Deney Şartları

Başlangıç pH'ı	3,5	4	4,5
Katı Oranı (%)	3	3	3
Bakteri Konsantrasyonu (%)	(5+5)	(5+5)	(5+5)
Sıcaklık (°C)	35	35	35
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21

Şekil 6.16. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler

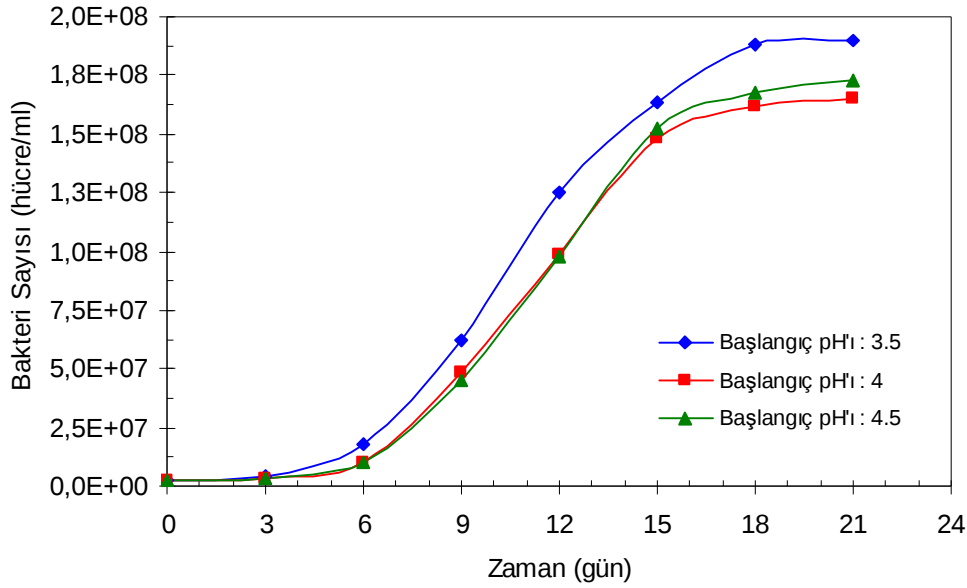
Şekil 6.16 incelendiğinde ortam pH'ının deney başladıktan 216. saate kadar hızla düştüğü görülmektedir. 216. saatten sonra pH'ın sabitlendiği ve ortalama 2,5 değerinde seyrettiği görülmektedir. Bunun sebebi ortamda *A. ferrooxidans*'ların olmasıdır. Çünkü bu bakteriler pH'ı yaşama ortamı olan 2,5-3 aralığına kadar düşürmüşlerdir. pH değerlerinden de görüldüğü gibi iki bakterinin karışımı ile gerçekleştirilen biyoliç deneylerinden istenilen verimin elde edilemeyeceği gözlemlenebilmektedir. *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ın deney başlangıcından

hemen sonra aktifleşmeye başlamasıyla birlikte demir oksidasyonu da başlamıştır. Fakat *A. thiooxidans* ortam pH'ını sürekli 3'ün üzerinde tutmak istemesinden dolayı demir oksidasyonu tam anlamıyla gerçekleşmemiştir.



Şekil 6.17. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler

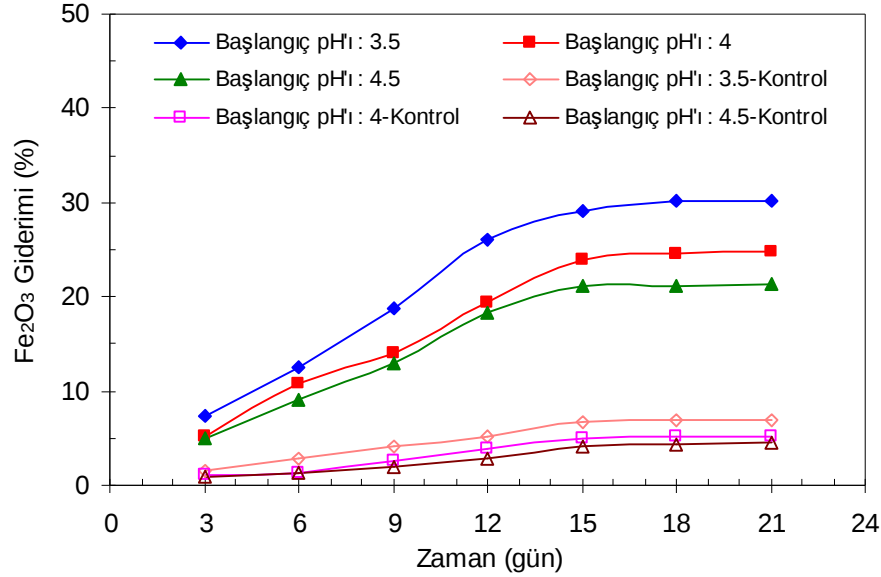
Aynı zamanda ortamdaki sıcaklık değerleri de ölçülmüş ve ortam sıcaklığının bakterinin uygun yaşam sıcaklığı olan 25-35°C aralığında kalması sağlanmıştır. Şekil 6.17'den de görüldüğü gibi ortam sıcaklığı deney süresi boyunca 30-32°C aralığında gözlenmiştir. Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) kültür koleksiyonundan temin edilen *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583) ve *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM-504) bakteri kültürleri uygun şartlarda canlandırılıp, çoğaltılıp ve ortama adaptasyonu sağlandıktan sonra deney ortamına eşit oranlarda ilave edilmiştir. Her üç günde bir alınan numuneden ortamdaki bakteri sayısını belirlemek için 1 ml örnek alınarak biyolojik mikroskopta Petroff-Hausser bakteri sayım lamı ile bakteri sayıları belirlenmiş ve bakterilerin deney süresindeki gelişimleri gözlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 6.18'de verilmiştir.



Şekil 6.18. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları

Şekil 6.18 incelendiğinde karışık bakteri kültürlerinin kuluçka, çoğalma ve duraklama evrelerini hangi zamanlarda geçirdiği görülmektedir. Yukarıdaki şekle göre karışık bakteri kültürünün kuluçka evresi yaklaşık 144 saat sürmüştür. Bundan dolayı bu süre boyunca bakteri sayılarında belirgin bir artış gözlenememiştir. 144. saatin sonunda karışık bakteri kültürünün çoğalma ve aktifleşme evresi başlamış ve 432. saatin sonuna kadar devam etmiştir. Bu süre boyunca da bakteri sayıları hızlı bir şekilde artmıştır. 432. saatin sonunda duraklama ve ölüm evresi başlamış ve deney sonlandırılana kadar devam etmiştir. Bu evrede karışık bakteri kültürleri sayıca sabit kalmışlar ve yavaş yavaş ölmeye başlamışlardır. Bu kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri süreci üç farklı pH değeri içinde aynı gerçekleşmiştir. Fakat Şekil 6.18'den de görüldüğü gibi sayıca en fazla üreme pH 3,5'de gerçekleşmiştir. Yukarıdaki şekiller ve elde edilen veriler ışığında kaolen numunesi için *Acidithiobacillus ferrooxidans* + *Acidithiobacillus thiooxidans* (Mix) karışım bakterileri ile yapılan biyoliç deneyinde uygun pH değerinin 3,5 olabileceği tahmin edilebilmektedir. Bu görüşün kesinleştirilebilmesi için A.A.S. cihazı ile numunelerin demir analizleri

yapılarak Fe_2O_3 giderim verimleri belirlenmiştir. Farklı pH değerlerinde yapılan bu deneyde Fe_2O_3 giderim verimi değerleri Şekil 6.19’da verilmiştir.



Şekil 6.19. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe_2O_3 Giderim Verimleri

A. ferrooxidans + *A. thiooxidans* (Mix) ile farklı pH değerlerinde (3,5; 4 ve 4,5) yapılan biyoliç deneylerinde Şekil 6.19’dan da görüldüğü gibi pH 3,5’de Fe_2O_3 giderim verimi % 30,13 olarak tespit edilmiştir. Bu karışım halindeki çözeltinin yeterince verimli olamamasının temel nedeni her iki bakterinin de farklı pH’larda etkin olmalarından kaynaklanmaktadır. Bundan sonraki deneylerde pH değeri 3,5 olarak alınmıştır.

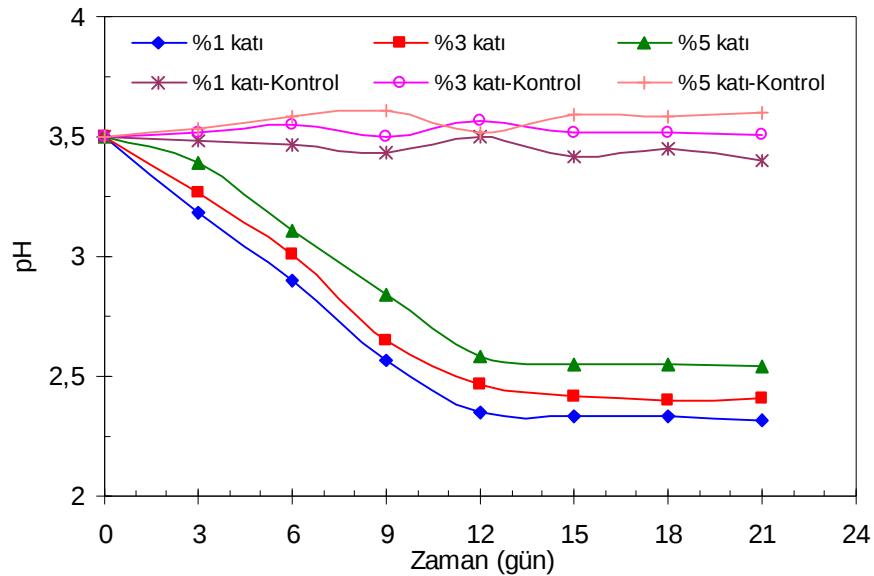
6.2.1.2.(2). Katı Oranının Etkisi

Katı oranının etkisini belirlemek amacıyla Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) şirketinden temin edilen saf *A. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans* bakterileri kullanılmıştır. Çizelge 6.11’deki deney şartlarında yapılan biyoliç deneylerinde kullanılan bakteri karışımı hazırlanırken ortama her iki bakteriden de eşit miktarlarda (5’er ml) ilave edilmiştir.

Çizelge 6.11. Katı Oranının Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları

Katı Oranı (%)	1	3	5
Başlangıç pH'ı	3,5	3,5	3,5
Bakteri Konsantrasyonu (%)	(5+5)	(5+5)	(5+5)
Sıcaklık (°C)	35	35	35
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21

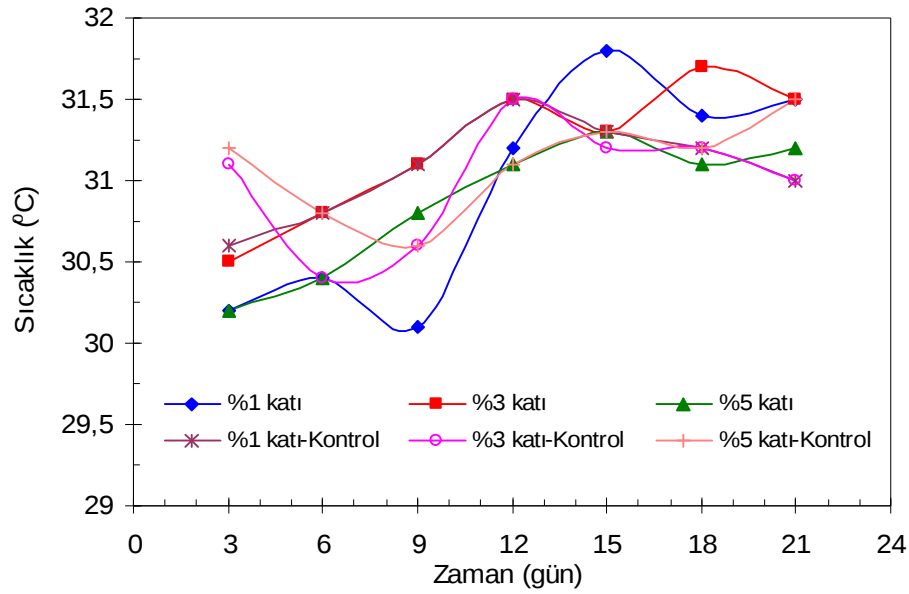
Tüm biyoliç deneyleri önceki deneylerde olduğu gibi iki tekrarlı ve kontrollü olarak gerçekleştirilmiş, her üç günde bir 5 ml'lik numune örnekleri alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Her bir erlenmayerin ortam pH'ı ve ortam sıcaklığı ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu ölçüm değerleri Şekil 6.20 ve 6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.20. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler

Şekil 6.20 incelendiğinde ortam pH'ının 72. saatten sonra hızla düşmeye başladığı ve bu düşüşün 288. saate kadar devam ettiği görülmektedir. Bu hızlı

düşüşün sebebi ortamdaki *A. ferrooxidans* bakterisidir. Çünkü bu bakteriler pH'ı kendi yaşam seviyelerine indirmeye çalışmaktadırlar. Fakat ortamda *A. thiooxidans*'ların bulunması nedeniyle pH ancak 2,5 seviyesine kadar düşmektedir. Deney başlangıcında 3,5 olan ortam pH'ı deney sonunda %1 katı oranı için 2,32, %3 katı oranı için 2,41 ve %5 katı oranı için 2,54 seviyelerine düşmüştür. Katı oranı arttıkça ortam pH'ındaki düşüş de azalmıştır.

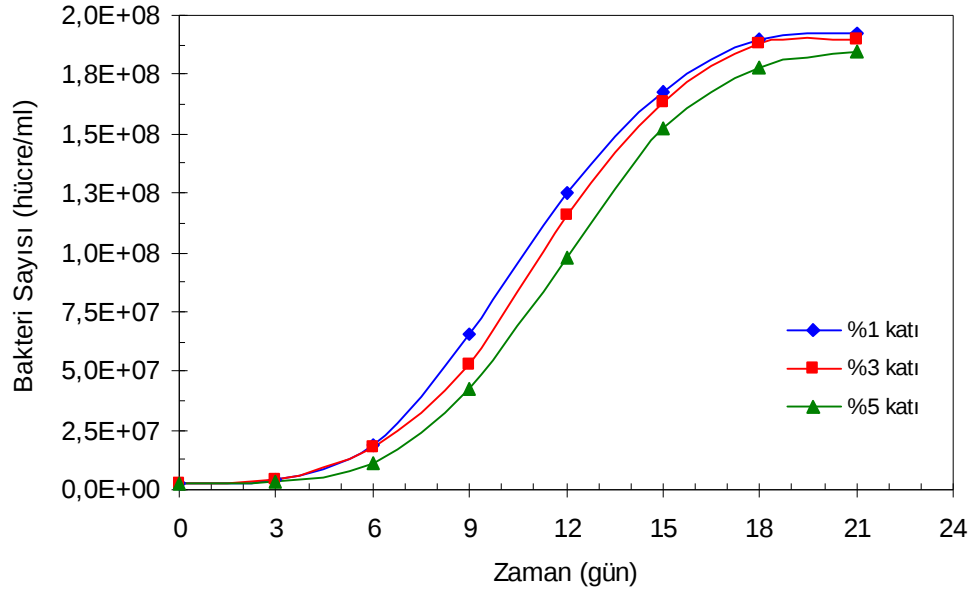


Şekil 6.21. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler

Şekil 6.21'de ise ortamdaki sıcaklık değerleri ölçülmüş ve ortam sıcaklığının her iki bakteri için de hemen hemen uygun yaşam sıcaklığı olan 25-35°C aralığında kalması sağlanmıştır. Şekil 6.21'den de görüldüğü gibi ortam sıcaklığı deney süresi boyunca 30-32°C aralığında gözlenmiştir.

Canlandırılıp, çoğaltılıp ve ortama adaptasyonları sağlanan *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583) ve *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM-504)'lardan eşit miktarlarda (5'er ml) alınarak deney ortamına ilave edilmiştir. Bu karışımdan her üç günde bir alınan numuneden ortamdaki bakteri sayısını belirlemek için 1 ml örnek alınarak biyolojik mikroskopta Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakteri

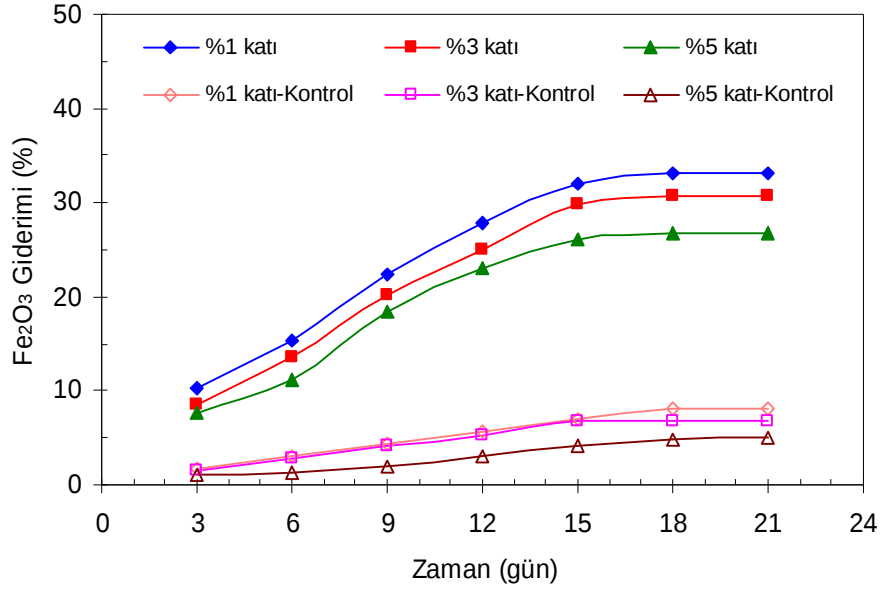
sayıları belirlenmiş ve bakterilerin deney süresindeki gelişimleri gözlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 6.22’de verilmiştir.



Şekil 6.22. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları

Şekil 6.22’de bakteri kültürünün kuluçka, çoğalma ve duraklama evrelerini hangi zamanlarda geçirdiği kolaylıkla görülebilmektedir. Bakteri kültürünün kuluçka evresi yaklaşık 144 saat sürmüştür. Bundan dolayı ilk 144 saatlik süreçte bakteri sayılarında belirgin bir artış gözlenememiştir. 144. saatin sonunda bakteri kültürünün çoğalma ve aktifleşme evresi başlamış ve 432. saatin sonuna kadar devam etmiştir. Bu süre boyunca da bakteri sayıları hızlı bir şekilde artmıştır. 432. saatin sonunda duraklama ve ölüm evresi başlamış ve deney sonlandırılana kadar devam etmiştir. Bu evrede bakteri kültürleri artık sayıca sabit kalmışlar ve yavaş yavaş ölmeye başlamışlardır. Bu kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri süreci üç farklı katı oranları içinde hemen hemen aynı gerçekleşmiştir. Şekil 6.22’deki 1 ml’ye düşen hücre sayıları incelendiğinde başlangıçta bakteri sayısı 2.50×10^6 kob/ml iken deney sonunda %1 katı oranında bakteri sayısı 1.92×10^8 kob/ml’ye, %3 katı oranında 1.90×10^8 kob/ml’ye ve %5 katı oranında ise 1.85×10^8 kob/ml’ye ulaştığı görülmektedir. Tüm bu tespitlerden sonra Fe_2O_3 giderim verimlerinin belirlenmesi

için A.A.S. cihazı ile numunelerin demir analizleri yapılarak Fe_2O_3 giderim verimleri belirlenmiştir. Farklı katı oranlarında yapılan bu deneyde Fe_2O_3 giderim verimi değerleri Şekil 6.23’de verilmiştir.



Şekil 6.23. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe_2O_3 Giderim Verimleri

A. ferrooxidans + *A. thiooxidans* (Mix) karışım ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde katı oranı arttıkça demir giderim verimlerinin düştüğü gözlenmektedir. Bunun sebeplerinden biri kaolen cevherinin sülfürlü olmayışından dolayı *A. thiooxidans* bakterisi etkin olamamış ve aynı zamanda *A. ferrooxidans*’ında etkisini azaltmıştır. İkinci etken ise; her iki bakteri için de uygun ortam pH’ının farklı olmasından dolayı karışımın pH’ı istenilen aralıkta olamamıştır. Son etken ise; katı oranı arttıkça biyoliç çözeltisi içerisindeki toksik maddelerin ve bakterilerin metabolik atık miktarlarının artmasıdır.

Mineral konsantrasyonu artırılarak tanecik toplam yüzeyi büyütülür ve metal çözünme miktarlarının artması beklenir. Fakat bu durumda tanecik kütlesi de artmış olur. Böylece mineral konsantrasyonunun artırılması belirli bileşiklerin konsantrasyonlarının artmasına neden olur ki bunların bazıları bakterilerin üremesi için toksik etki yapar, bundan dolayı metal çözünme verimleri düşer. Şekil 6.23’den

de görüldüğü gibi en iyi Fe_2O_3 giderim verimi %33,12 ile %1 katı oranında gerçekleşmiştir.

6.2.1.2.(3). Bakteri Konsantrasyonunun Etkisi

Kaolen numunesine *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) karışımı ile yapılan son aşama deneylerinde bakteri konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Önceki yapılan biyoliç deneylerinde en uygun pH değeri 3,5 ve en uygun katı oranı %1 olarak tespit edilmiştir. Bakteri konsantrasyonunun biyoliç deneyine etkisini araştırmak için yapılan deney şartları Çizelge 6.12’de verilmiştir.

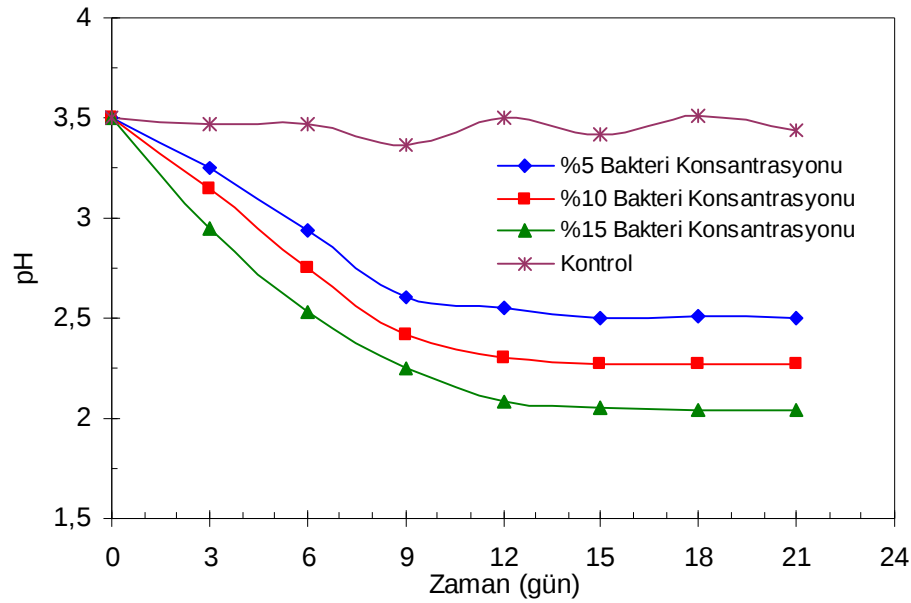
Çizelge 6.12. Bakteri Konsantrasyonunun Etkisini Belirlemek için Yapılan Deney Şartları

Bakteri Konsantrasyonu (%)	(2,5+2,5)	(5+5)	(7,5+7,5)
Katı Oranı (%)	1	1	1
Başlangıç pH’ı	3,5	3,5	3,5
Sıcaklık (°C)	35	35	35
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu d_{100} (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21

Çizelge 6.12’de verilen şartlarda yapılan biyoliç deneyleri de iki tekrarlı ve kontrollü olarak gerçekleştirilmiş, her üç günde bir 5 ml’lik numune alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca her bir erlenmayerin ortam pH’ı ve ortam sıcaklığı ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu ölçüm değerleri Şekil 6.24 ve 6.25’de verilmiştir.

Şekil 6.24 incelendiğinde ortam pH’ının deney başladıktan hemen sonra hızla düşmeye başladığı görülmektedir. Bu durum ortamdaki *Acidithiobacillus ferrooxidans*’ın varlığından kaynaklanmaktadır. Çünkü *A. ferrooxidans* 2,5 ve daha düşük pH değerlerinde etkinlik göstermektedir. Bu yüzden bu bakteri ortam pH’ını hızla düşürmektedir. Ancak ortamdaki *A. thiooxidans*’lardan dolayı pH 2,5’den daha düşük değerlere inememektedir. pH değerleri 288. saatten sonra sabitlenmeye

başlamıştır. Bu saatten deneyin sonlandırıldığı 504. saate kadar pH değerleri sabit değerlerde seyretmiştir. *A. ferrooxidans*'ın deney başlangıcından hemen sonra aktifleşmeye başlamasıyla birlikte demir oksidasyonu da başlamıştır. Bakteri konsantrasyonu arttıkça ve çözeltiye geçen demir miktarının artmasıyla da ortam pH'ında düşüş gözlenmiştir. Kaolen numunesi sülfürlü bir cevher olmadığı için *A. thiooxidans*'ın etkin olamadığı gözlenmiştir.

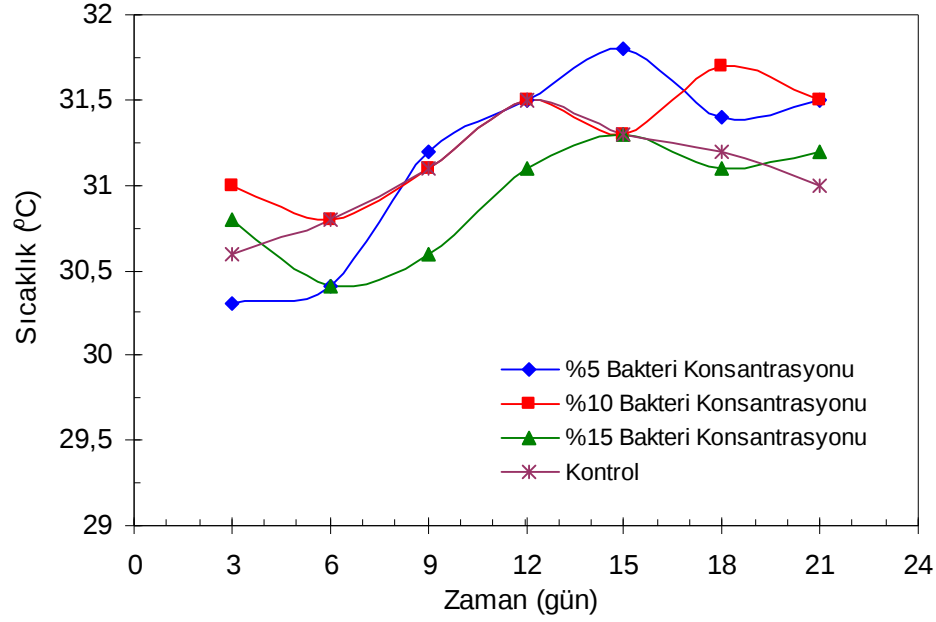


Şekil 6.24. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler

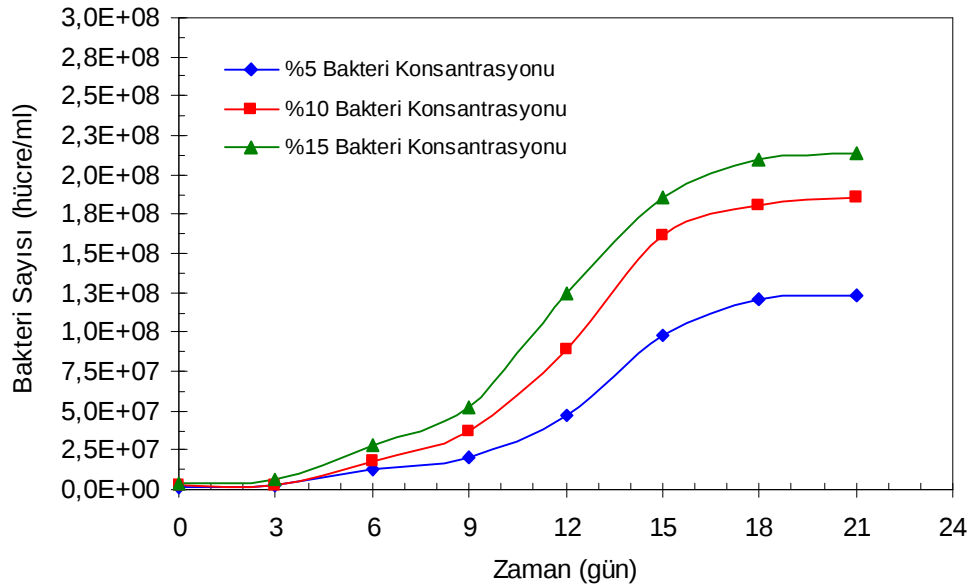
Aynı zamanda ortamdaki sıcaklık değerleri de ölçülmüş ve ortam sıcaklığının bakterinin uygun yaşam sıcaklığı olan 30-35°C aralığında kalması sağlanmıştır. Şekil 6.25'den de görüldüğü gibi ortam sıcaklığı deney süresi boyunca 30-32°C aralığında gözlenmiştir.

Ayrıca canlandırılıp, çoğaltılıp ve ortama adaptasyonu sağlanan *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583) ve *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM-504) bakterileri eşit oranlarda karışım halinde deney ortamına %5, %10 ve %15 bakteri konsantrasyonlarında ilave edilmiştir. Her üç günde bir alınan numuneden ortamdaki bakteri sayısını belirlemek için 1 ml örnek alınarak biyolojik mikroskopta Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakteri sayıları belirlenmiş ve bakterilerin

deney süresindeki gelişimleri gözlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 6.26’de verilmiştir.



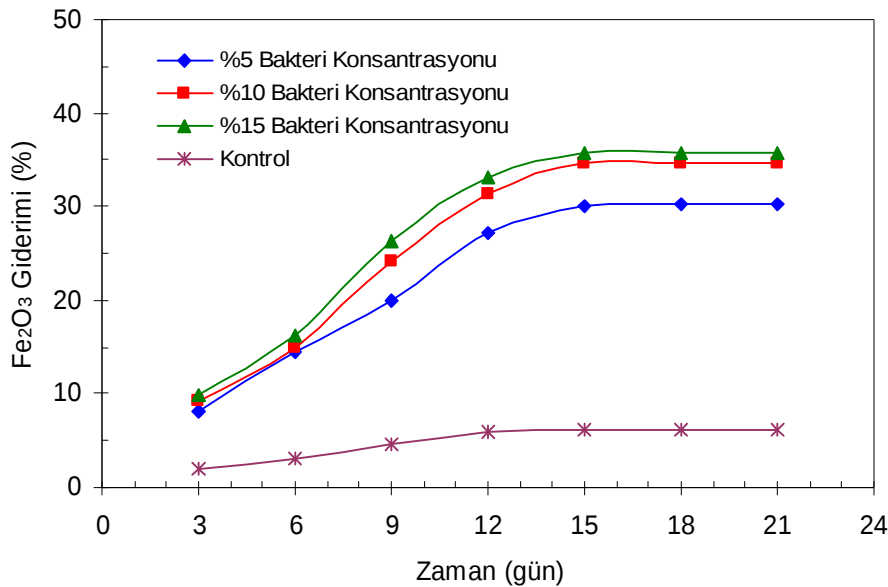
Şekil 6.25. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler



Şekil 6.26. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları

Şekil 6.26 incelendiğinde bakterilerin kuluçka evrelerinin 144 saat olduğu görülmektedir. 144. saatin sonunda bakteriler yavaş yavaş aktifleşmeye başlamış ve sayıca da artış gözlenmeye başlamıştır. Bu artış ile başlayan aktifleşme (çoğalma) evresi 432. saate kadar devam etmiş ve 432. saatten sonra ölüm evresi başlamıştır. Deney başlangıcında ortamdaki bakteri sayıları sırası ile %5 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı $1,25 \times 10^6$ kob/ml, %10 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı $2,5 \times 10^6$ kob/ml ve %15 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı ise $3,75 \times 10^6$ kob/ml olarak tespit edilmiştir. Deney başlangıcında ortama beslenen bakteri konsantrasyonu farklı olduğundan dolayı bakteri sayılarındaki artış hızı da farklılık göstermiştir. Yani deney sonunda %5 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı $1,23 \times 10^8$ kob/ml'ye, %10 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı $1,86 \times 10^8$ kob/ml'ye ve %15 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı ise $2,14 \times 10^8$ kob/ml'ye yükselmiştir.

Kaolen numunesine *A. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans* bakterilerinden deney ortamına eşit oranlarda karıştırılarak yapılan biyoliç deneyinde uygun bakteri konsantrasyonunun belirlenmesi için son olarak A.A.S. cihazı ile numunelerin demir analizleri yapılarak Fe_2O_3 giderimleri belirlenmiş ve Şekil 6.27'de verilmiştir.



Şekil 6.27. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe_2O_3 Giderim Verimleri

Farklı bakteri konsantrasyonlarında yapılan biyoliç deneylerinde bakteri konsantrasyonu arttıkça demir giderim verimlerinin arttığı gözlenmektedir. Fakat bu artış %10 ve %15 bakteri konsantrasyonlarında çok farklılık göstermemiştir. Bunun sebebi deney başlangıcında ortama beslenen bakteriler uygun şartlar oluştuğundan dolayı hızla çoğalmışlardır. Besi ortamı, deney hacmi, pH, sıcaklık, karıştırma hızı, liç süresi gibi parametreler aynı olduğu için %10 ve %15 bakteri konsantrasyonlarındaki bakteri üreme oranı ve sayısı deney başlangıcında farklılık göstermesine rağmen süre ilerledikçe ve bakteriler üremeye başladıkça hemen hemen aynı sayıya ulaşmışlardır. Buna bağlı olarak Fe_2O_3 giderim verimleri de birbirlerine yakın gerçekleşmiştir. Bu durum göstermektedir ki en uygun bakteri konsantrasyonu %35,79 Fe_2O_3 giderim verimi ile %15 olarak gerçekleşmiştir. Fakat giderim verimleri birbirine çok yakın olduğu için %10'da tercih edilebilir.

6.2.1.3. *Aspergillus niger* Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri

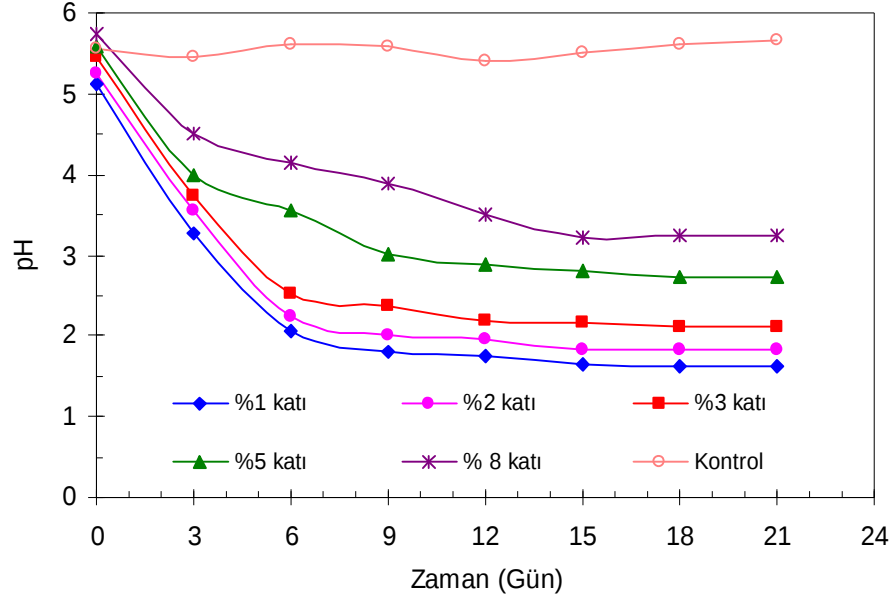
Kaolen numunesine *Aspergillus niger* ile yapılan biyoliç deneyleri 250 ml'lik erlenmayerlerde 150 ml hacimde gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler Çizelge 6.13'deki deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.13. Katı Oranının Etkisini Belirlemek için Yapılan Deney Şartları

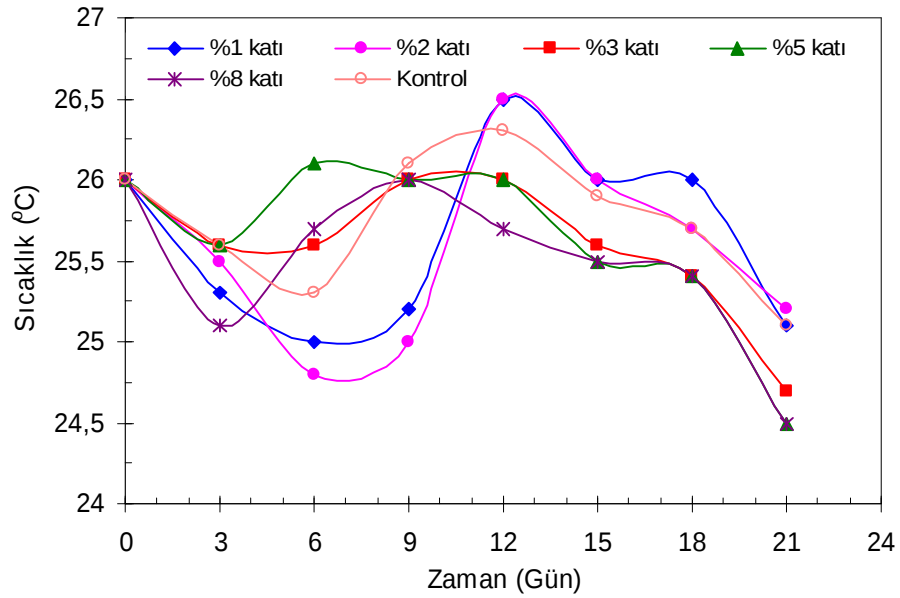
Katı Oranı (%)	1	2	3	5	8
Başlangıç pH'ı	5-5,5	5-5,5	5-5,5	5-5,5	5-5,5
Sıcaklık (°C)	30	30	30	30	30
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150	150	150
Tane Boyutu d_{100} (µm)	-63	-63	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21	21	21

Biyoliç deneylerinde sadece katı oranının etkisi incelenmiş ve bu amaçla 5 farklı katı oranı (%1, %2, %3, %5 ve %8) denenmiştir. Her üç günde bir 5 ml'lik numune örnekleri alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca her bir erlenmayerin

ortam pH'ı ve ortam sıcaklığı (°C) ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu ölçüm değerleri Şekil 6.28 ve 6.29'da verilmiştir. *Aspergillus niger* ile yapılan biyoliç deneyleri 2 tekrarlı ve kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir.

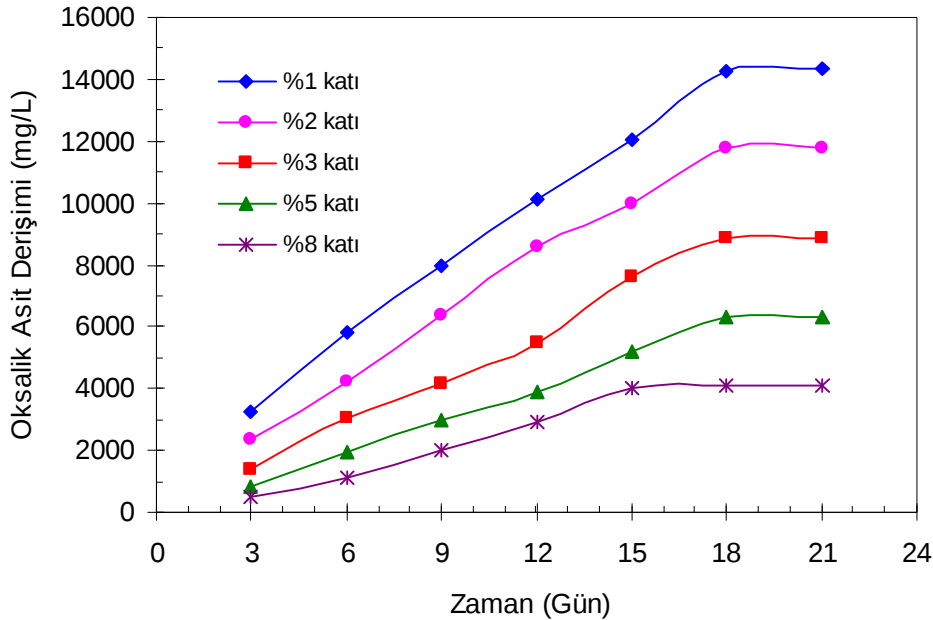


Şekil 6.28. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler

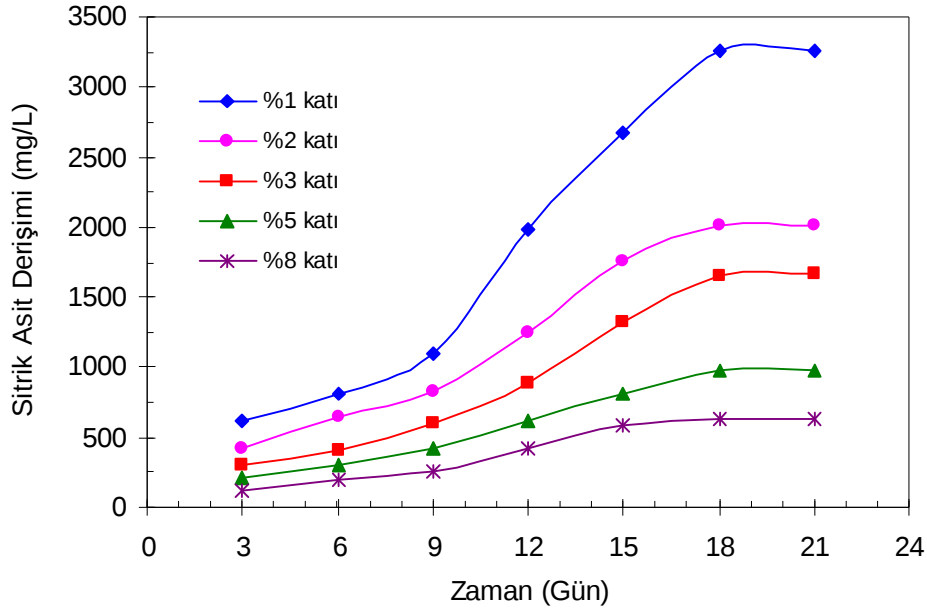


Şekil 6.29. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri

Aspergillus niger ile yapılan biyoliç deneylerinde deneyin yapıldığı her bir erlenmayere eşit miktarlarda ilave edilen mantarlar 24. saatten itibaren üremeye başlamıştır. Üreme çok hızlı gerçekleşmiştir. Şekil 6.28 incelendiğinde *Aspergillus niger*'ların enzim olarak salgıladıkları organik asitlerden dolayı ortam asidik olmaya başlamış ve ortam pH'ı hızla düşmüştür. Bu düşüş mantarların üreme evresi boyunca devam etmiş ve mantarların ölüm evresinin başlangıcı olan 360. saate kadar devam etmiştir. pH'daki hızlı düşüş 216. saatten sonra yavaşlamıştır. Bu saatten 360. saate kadar geçen süre de duraklama evresi olarak görülmektedir. Şekil 6.29'dan da görüldüğü gibi ortam sıcaklığı *Aspergillus niger*'lar için en uygun sıcaklık olan 25-30°C aralığında kontrollü bir şekilde tutulmuştur. *Aspergillus niger*'ler ile yapılan biyoliç deneylerinde kaolen numunesindeki istenmeyen safsızlıklardan Fe_2O_3 'ün çözünerek çözeltiye alınmasında mantarlar direkt olarak etkili olmamakla birlikte ortama salgıladıkları organik asitler (oksalik ve sitrik asit) Fe_2O_3 'ü çözeltiye alarak kaolen'deki Fe_2O_3 oranının düşmesine yardımcı olmaktadır. Biyoliç deneylerinde ayrıca deney süresince *Aspergillus niger*'ların salgıladıkları organik asitlerin (oksalik ve sitrik asit) çözeltideki konsantrasyonları da ölçülmüştür (Şekil 6.30 ve 6.31).

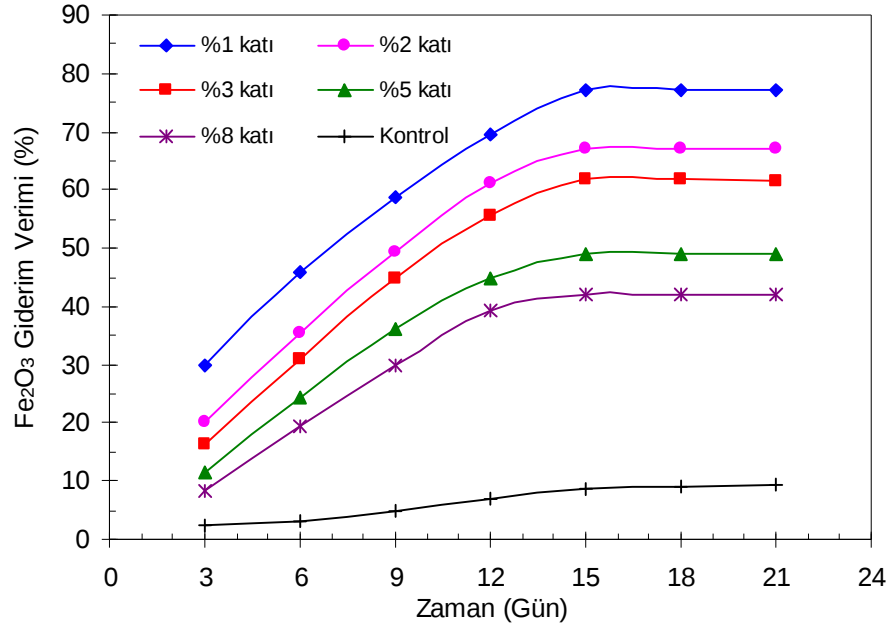


Şekil 6.30. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Oksalik Asit Derişimleri



Şekil 6.31. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Bilyo-
Deneylerinde Ortamdaki Sitrik Asit Derişimleri

Şekil 6.30 incelendiğinde mantarların üremesiyle birlikte hızlı bir şekilde ortama oksalik asit salgıladıkları görülmektedir. Bu asit derişimindeki artış mantarların ölüm evresine kadar devam etmiştir. Mantarların ölüm evresinin başlangıcı olan 432 saatlik bir süreç sonunda *Aspergillus niger*'in ortama salgıladığı oksalik asit derişimi en fazla %1 katı oranında gerçekleşmiş ve yaklaşık 14 g/L olarak tespit edilmiştir. Şekilden de açıkça görülebildiği gibi katı oranı arttıkça ortamdaki asit derişimi azalmaktadır. Bu durumun en önemli nedeni de katı oranı arttıkça ortamdaki mantarların üreme kabiliyeti ve aktivasyonu azalmaktadır. Şekil 6.31'de de ortamdaki sitrik asit derişimleri görülmektedir ve asit derişimindeki artış mantarların ölüm evresine kadar devam etmiştir. Mantarların ölüm evresinin başlangıcı olan 432 saatlik bir süreç sonunda *Aspergillus niger*'in ortama salgıladığı sitrik asit derişimi de yine en fazla %1 katı oranında, yaklaşık 3,5 g/L olarak gerçekleşmiştir. Kimyasal liç deneylerinde 20 g/L oksalik asit kullanıldığı göz önüne alınırsa mantarların %1 katı oranında salgıladıkları oksalik ve sitrik asit derişiminin oldukça iyi konsantrasyonda olduğu görülmektedir. Son olarak *Aspergillus niger* kullanılarak en uygun katı oranının belirlenmesi için yapılan bilyo-
Deneylerinde elde edilen Fe_2O_3 giderim verimleri Şekil 6.32'de verilmiştir.



Şekil 6.32. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe_2O_3 Giderim Verimleri

Kaolen numunesine *Aspergillus niger* kullanılarak yapılan biyoliç deneylerinde en uygun katı oranı %1 olarak belirlenmiş ve bu katı oranında elde edilen % Fe_2O_3 giderimi %77,13 olarak tespit edilmiştir.

6.2.2. Feldspat Numunesine Biyoliç Deneyleri

Kaltun Madencilik A.Ş.'den (Çine/Aydın) temin edilen feldspat seramik bilyalı değirmende tamamı $-63 \mu\text{m}$ 'ye öğütüldükten sonra biyoliç deneylerinde kullanıma hazır hale getirilmiştir. Biyoliç deneylerinde *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* bakterileri ile *Aspergillus niger* kullanılmıştır. Bakteriler ile yapılan deneylerde pH, katı oranı ve bakteri konsantrasyon miktarı olmak üzere 3 farklı parametrenin biyoliç işlemine etkisi, mantar ile yapılan deneylerde ise sadece katı oranının biyoliç işlemine etkisi incelenmiştir.

6.2.2.1. *Acidithiobacillus ferrooxidans* Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri

6.2.2.1.(1). pH'ın Etkisi

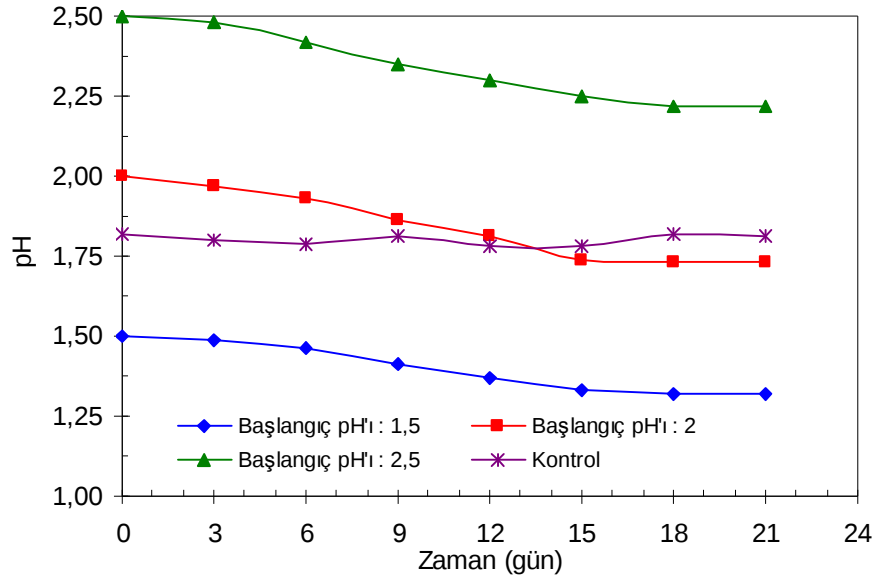
Feldspat numunesine *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile pH'ın etkisini belirlemek amacıyla yapılan biyoliç deneylerinde Çizelge 6.14'deki deney şartları kullanılmıştır.

Çizelge 6.14. pH'ın Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları

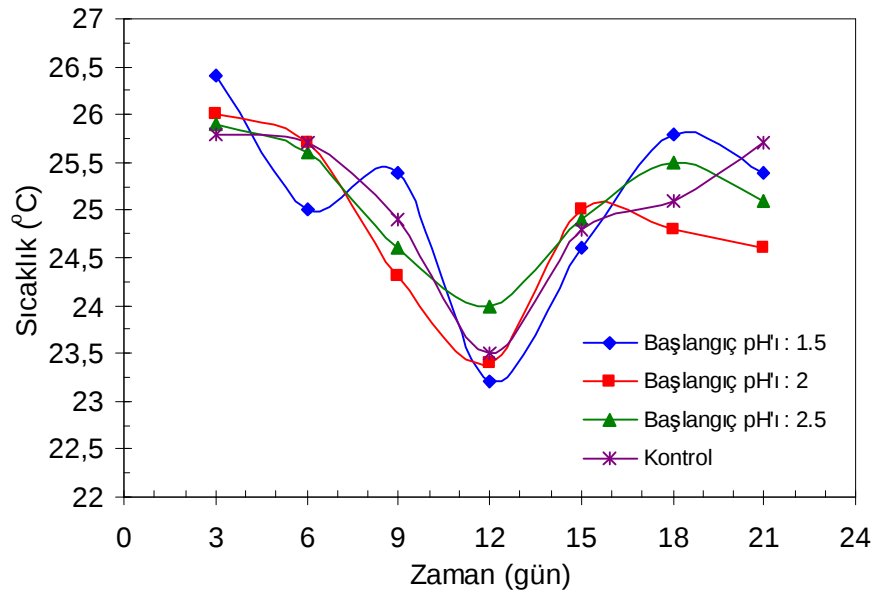
Başlangıç pH'ı	1,5	2	2,5
Katı Oranı (%)	3	3	3
Bakteri Konsantrasyonu (%)	10	10	10
Sıcaklık (°C)	30	30	30
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21

Çizelge 6.14'de verilen şartlarda yapılan biyoliç deneyleri iki tekrarlı ve kontrollü olarak gerçekleştirilmiş, her üç günde bir 5 ml'lik numune örnekleri alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca her bir erlenmayerin ortam pH'ı ve ortam sıcaklığı ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu ölçüm değerleri Şekil 6.33 ve 6.34'de verilmiştir.

Şekil 6.33 incelendiğinde ortam pH'ının deney başladıktan 144 saat sonra düşmeye başlamıştır. pH değerindeki bu değişiklikler biyoliç işleminin sonlanmaya başladığı 360. saate kadar devam etmiştir. Bu saatten deneyin sonlandırıldığı 504. saate kadar pH değerleri sabit değerlerde seyretmiştir. *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ın deney başlangıcından sonra yavaş yavaş aktifleşmeye başlamasıyla birlikte demir oksidasyonu da başlamıştır ve çözeltiye geçen demir miktarının artmasıyla da ortam pH'ında düşüş gözlenmiştir.



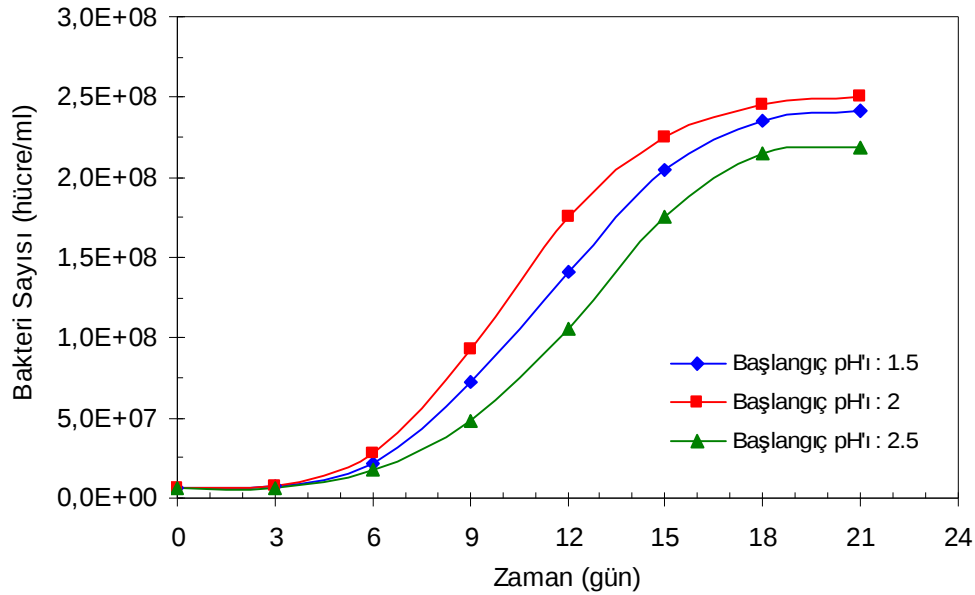
Şekil 6.33. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler



Şekil 6.34. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri

Diğer taraftan ortam sıcaklığının da kontrol altında tutulması amacıyla her üç günde bir ortamdaki sıcaklık değerleri de ölçülmüş ve ortam sıcaklığının bakterinin

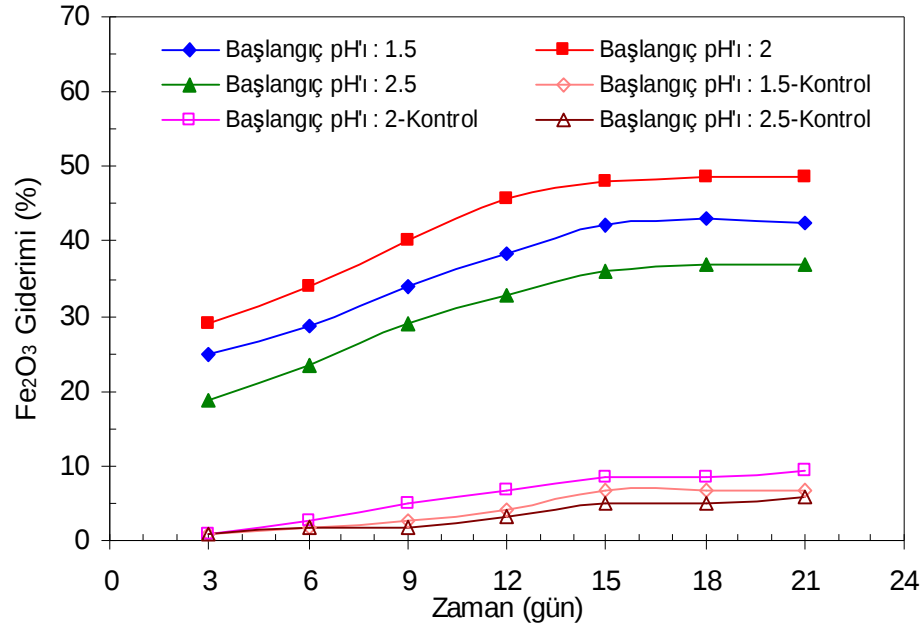
uygun yaşam sıcaklığı olan 20-30°C aralığında kalması sağlanmıştır. Şekil 6.34'den de görüldüğü gibi ortam sıcaklığı deney süresi boyunca 23-27°C aralığında tutulmuştur. Ayrıca Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) kültür koleksiyonundan temin edilen *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583) saf bakteri kültürlerinin deney süresi boyunca çoğalma hızı ve sayılarını belirlemek amacıyla her üç günde bir alınan numuneden 1 ml örnek alınarak biyolojik mikroskopta Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakteri sayıları belirlenmiş ve bakterilerin deney süresindeki gelişimleri gözlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 6.35'de verilmiştir.



Şekil 6.35. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyolojik Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları

Şekil 6.35'deki verilere göre bakteri kültürünün kuluçka, çoğalma ve duraklama evrelerini hangi zamanlarda geçirdiği belirlenmiştir. Buna göre bakteri kültürünün kuluçka evresi yaklaşık 144 saat sürmüştür. Bundan dolayı bakteri sayılarında artış gözlenmemiştir. 144. saatin sonunda bakteri kültürünün çoğalma ve aktifleşme evresi başlamış ve 432. saatin sonuna kadar devam etmiştir. 144. saatten 432. saatin sonuna kadar ortamdaki bakteri sayıları hızlı bir şekilde artmıştır. 432. saatin sonunda duraklama evresi başlamış ve deneyin sonlandırıldığı 504. saate kadar

devam etmiştir. Bu evrede ortamdaki bakteri sayılarında önemli bir artış gözlenmemiş ve bakteriler yavaş yavaş ölmeye başlamışlardır. Bu kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri süreci üç farklı pH değeri içinde aynı gerçekleşmiştir. Ayrıca ortamdaki bakterilerin 1 ml'ye düşen hücre sayıları incelendiğinde pH 2'de bakterilerin daha fazla sayıda üredikleri gözlenmiştir. Son olarak her üç günde bir alınan numunelerde A.A.S. cihazı ile demir analizleri yapılarak %Fe₂O₃ giderim değerleri belirlenmiştir. Feldspat numunesi kullanılarak farklı pH değerlerinde yapılan bu deneyde %Fe₂O₃ giderimleri Şekil 6.36'da verilmiştir.



Şekil 6.36. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe₂O₃ Giderim Verimleri

Feldspat numunesi kullanılarak *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile 1,5; 2 ve 2,5 pH değerlerinde yapılan biyoliç deneylerinde Şekil 6.36'dan da görüldüğü gibi en yüksek %Fe₂O₃ giderim verimi pH 2 değerinde % 48,72 olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki deneylerde pH değeri 2 olarak alınmıştır.

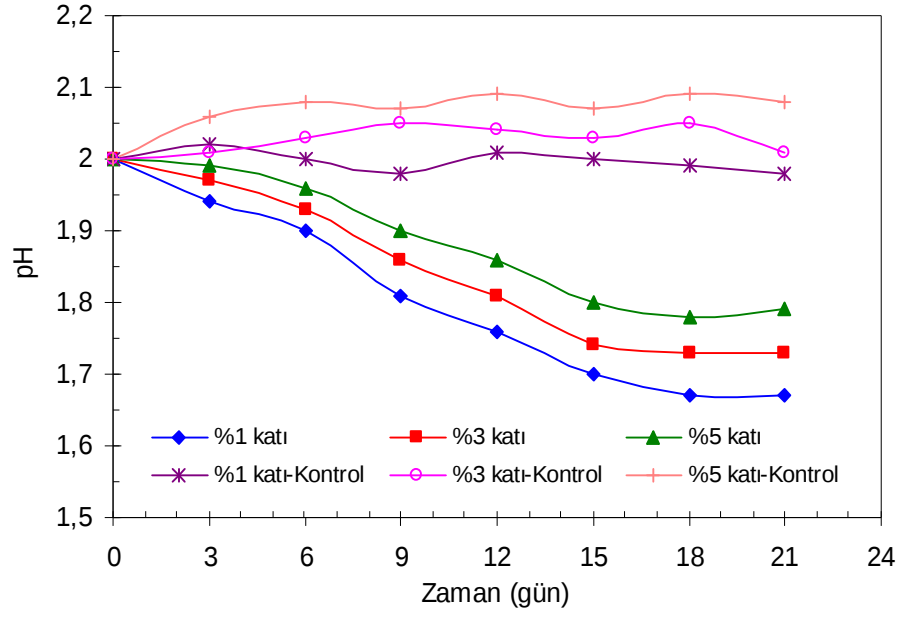
6.2.2.1.(2). Katı Oranının Etkisi

İlk deneyde en uygun pH değeri 2 olarak belirlendikten sonra ikinci aşama deneyde katı oranının etkisi belirlenmeye çalışılmış ve bu amaçla bir önceki deneyde olduğu gibi *Acidithiobacillus ferrooxidans* kullanılmıştır. Feldspat numunesi kullanılarak en uygun katı oranını belirlemek için yapılan biyoliç deney şartları Çizelge 6.15’de verilmiştir.

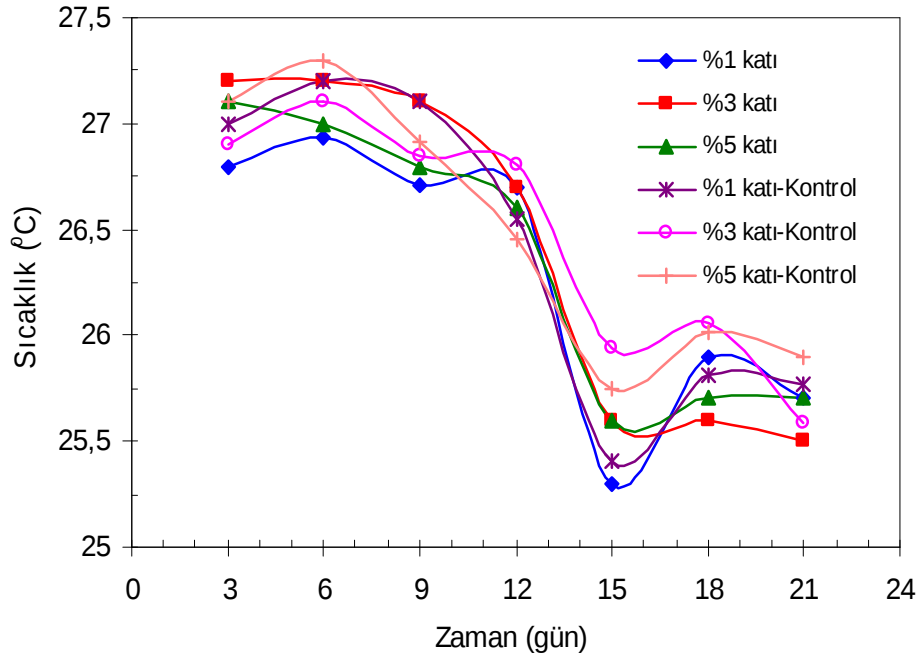
Çizelge 6.15. Katı Oranının Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları

Katı Oranı (%)	1	3	5
Başlangıç pH’ı	2	2	2
Bakteri Konsantrasyonu (%)	10	10	10
Sıcaklık (°C)	30	30	30
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21

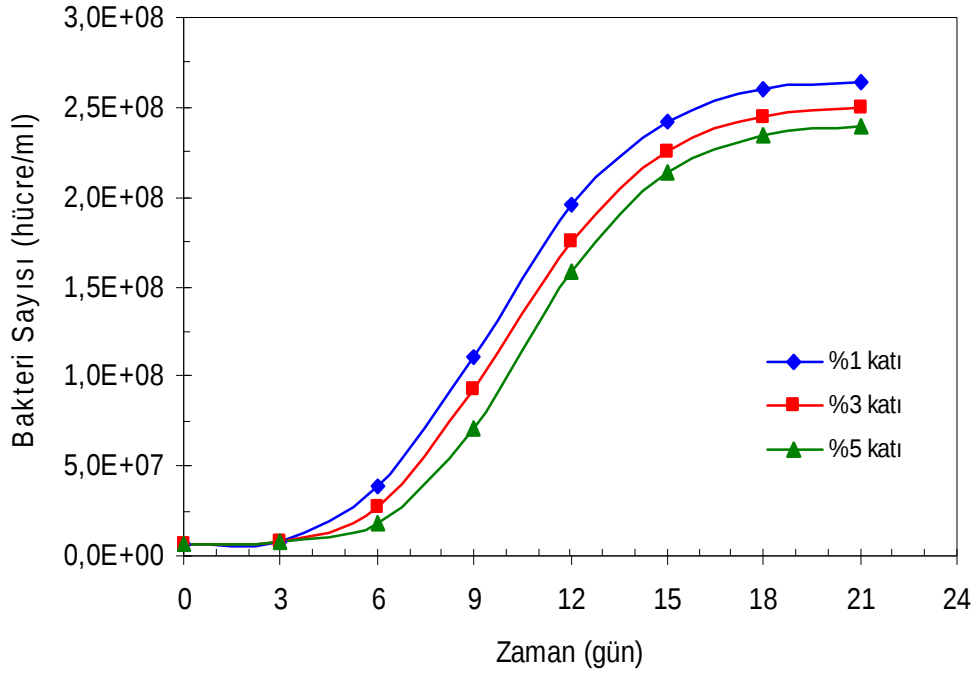
Çizelge 6.15’de verilen şartlarda yapılan biyoliç deneyleri aynı bir önceki deneyde olduğu gibi iki tekrarlı ve kontrollü olarak gerçekleştirilmiş ve her üç günde bir 5 ml’lik numune örnekleri alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca her bir erlenmayerin ortam pH’ı ve ortam sıcaklığı ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu ölçüm değerleri Şekil 6.37 ve 6.38’de verilmiştir. Ortamdaki bakteri sayılarını belirlemek için deney ortamına ilave edilen *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583)’lardan her üç günde bir alınan 5 ml’lik numuneden 1 ml örnek alınarak biyolojik mikroskopta Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakteri sayıları belirlenmiş ve bakterilerin deney süresindeki gelişimleri gözlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 6.39’da verilmiştir.



Şekil 6.37. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler



Şekil 6.38. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler



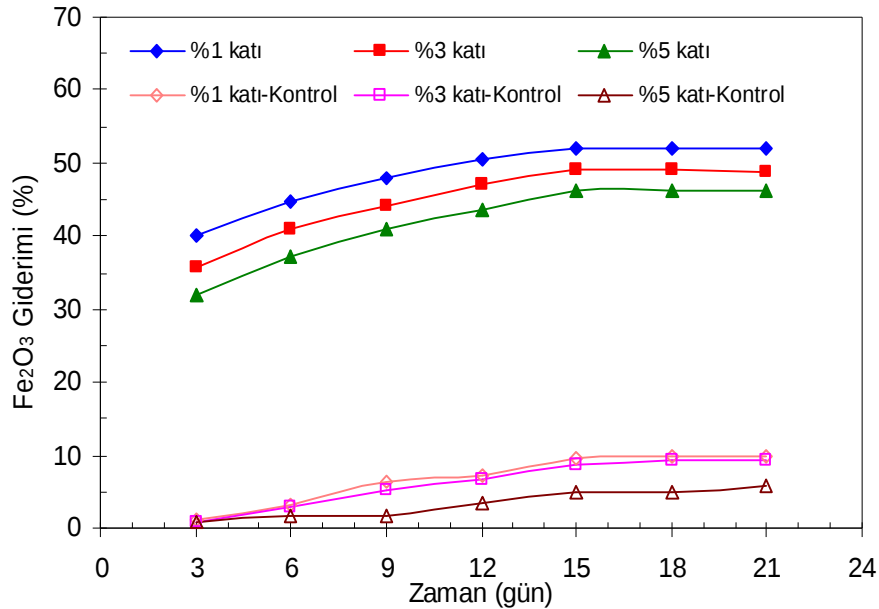
Şekil 6.39. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları

Şekil 6.37 incelendiğinde ortam pH'nın bakterilerin kuluçka evresinin bitimi olan 144. saatten sonra düşmeye başladığı, gelişim ve üreme evreleri boyunca düşüş gösterdiği ve bakterilerin duraklama ve ölüm evresine girmesi ile birlikte pH değerlerinin de sabitlendiği görülmektedir. Deney başlangıcında 2 olan ortam pH'ı zamanla düşerek deney sonunda %1 katı oranı için 1,67'e, %3 katı oranı için 1,73'e ve %5 katı oranı için 1,79'a kadar düşmüştür. Katı oranı arttıkça ortam pH'ındaki düşüş de azalmıştır. Şekil 6.38'de ise ortamdaki sıcaklık değerleri ölçülmüş ve ortam sıcaklığının bakterinin uygun yaşam sıcaklığı olan 25-30°C aralığında kalması sağlanmıştır. Kontrol altında tutulan sıcaklık değerlerinin periyodik olarak ölçümü sonucunda ortam sıcaklığı deney süresi boyunca 25-27,5°C aralığında olduğu görülmüştür.

Son olarak Şekil 6.39'da deney süresi boyunca hem bakterileri kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri belirlenmiş hem de 1 ml'ye düşen bakteri sayıları tespit edilmiştir. Bakteri kültürlerinin kuluçka evresi yaklaşık 144 saat sürmüştür. Bu yüzden ilk 144 saatlik süreçte bakteri sayılarında belirgin bir artış gözlenememiştir.

144. saatin sonunda bakteri kültürünün çoğalma ve aktifleşme evresi başlamış ve 432. saatin sonuna kadar devam etmiştir. Bu süre boyunca da bakteri sayıları hızlı bir şekilde artmıştır. Aktifleşme evresinin sonu olan 432. saatin sonunda duraklama ve ölüm evresi başlamış ve deney sonlandırıldığı 504. saate kadar devam etmiştir. Bu evrede bakteri kültürleri artık sayıca sabit kalmışlar ve yavaş yavaş ölmeye başlamışlardır. Bu kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri süreci üç farklı katı oranları içinde aynı gerçekleşmiştir. Fakat Şekil 6.39'daki 1 ml'ye düşen hücre sayıları incelendiğinde başlangıçta bakteri sayısı $6,25 \times 10^6$ kob/ml iken deney sonunda %1 katı oranında bakteri sayısı $2,64 \times 10^8$ kob/ml'ye, %3 katı oranında $2,50 \times 10^8$ kob/ml'ye ve %5 katı oranında ise $2,40 \times 10^8$ kob/ml'ye ulaştığı görülmektedir.

Sonuç olarak, feldspat numunesinin *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneyinde uygun katı oranının belirlenebilmesi için son olarak AAS cihazı ile numunelerin demir analizleri yapılarak Fe_2O_3 giderim verimleri belirlenmiştir. Farklı katı oranlarında yapılan bu deneyde Fe_2O_3 giderim verimi değerleri Şekil 6.40'da verilmiştir.



Şekil 6.40. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen % Fe_2O_3 Giderimleri

Feldspat numunesine *Acidithiobacillus ferrooxidans* kullanılarak en uygun katı oranının belirlenmesi için yapılan biyoliç deneylerinde katı oranı arttıkça demir giderim verimlerinin düştüğü gözlenmektedir. Bunun sebebi katı oranı arttıkça ortamdaki feldspat yoğunluğunun artması ve buna bağlı olarak da biyoliç çözeltisi içerisindeki toksik maddelerin ve bakterilerin ölüm evresinden sonra metabolik atık miktarlarının artmasıdır. Ortamdaki katı oranının artması ile mineral konsantrasyonu da artar ve tanecik toplam yüzeyi artmış olur. Buna bağlı olarak da metal çözünme miktarlarının artması beklenir. Fakat bu durumda ortamdaki feldspat kütlesi de arttığından dolayı belirli bileşiklerin konsantrasyonları da artmıştır ve bunların bazıları bakterilerin üremesi için toksik etki yapar, bundan dolayı metal çözünme verimleri düşer. Şekil 6.40'dan da görüldüğü gibi en iyi %Fe₂O₃ giderim verimi %52,10 ile %1 katı oranında gerçekleşmiştir.

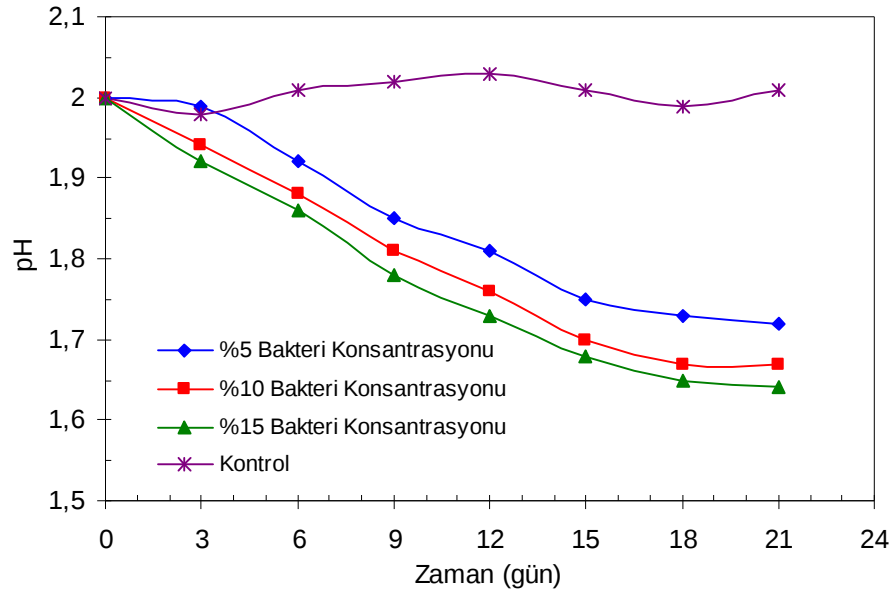
6.2.2.1.(3). Bakteri Konsantrasyonunun Etkisi

En uygun pH ve katı oranları belirlendikten sonra son parametre olarak bakteri konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla feldspat numunesine *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneylerinde deney şartları Çizelge 6.16'da verilmiştir.

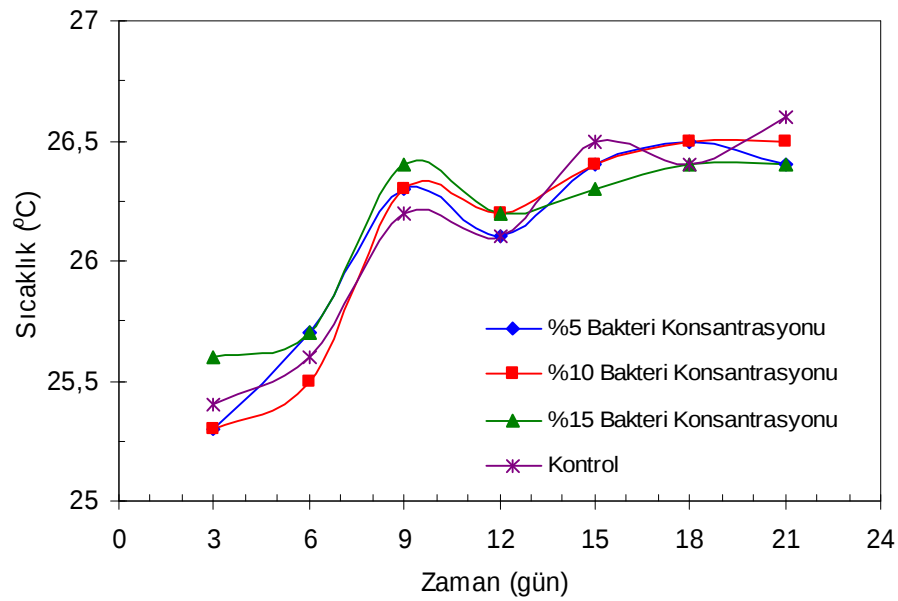
Çizelge 6.16. Bakteri Konsantrasyonunun Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliç Deney Şartları

Bakteri Konsantrasyonu (%)	5	10	15
Katı Oranı (%)	1	1	1
Başlangıç pH'ı	2	2	2
Sıcaklık (°C)	30	30	30
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21

Çizelge 6.16’da verilen şartlarda yapılan biyoliç deneyleri iki tekrarlı ve kontrollü olarak gerçekleştirilmiş ve her üç günde bir 5 ml’lik numune alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca her bir erlenmayerin ortam pH’ı ve ortam sıcaklığı ölçülerek kontrol edilmiş ve ölçüm değerleri Şekil 6.41 ve 6.42’de verilmiştir.

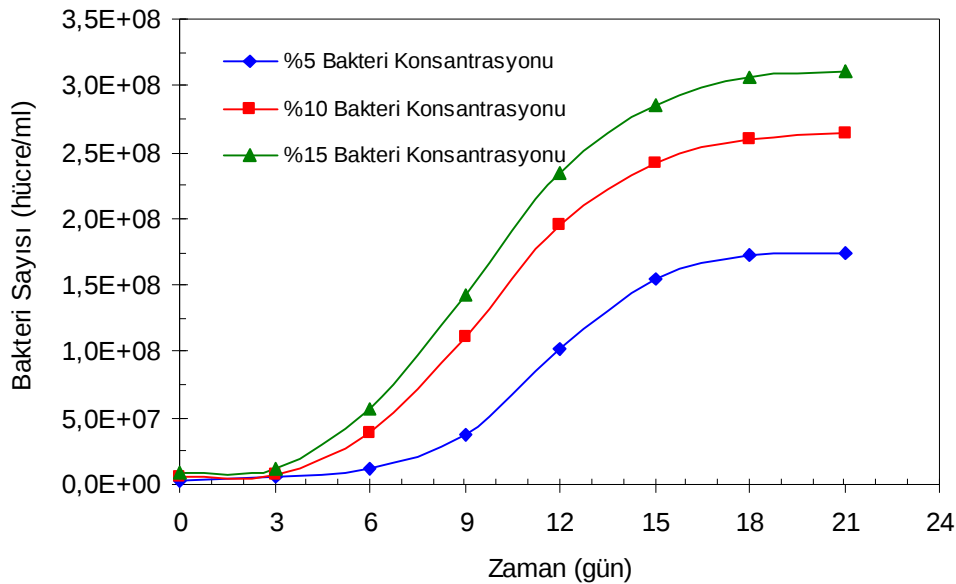


Şekil 6.41. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH’ındaki Değişimler



Şekil 6.42. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler

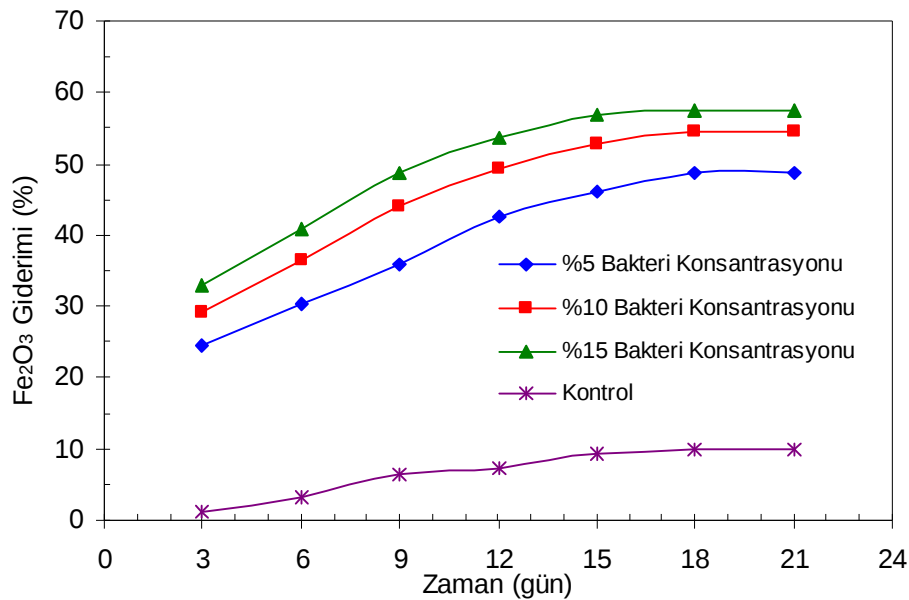
Şekil 6.41 incelendiğinde ortam pH'ının bakterilerin kuluçka evresinin bitip, çoğalma (gelişme) evresinin başlangıcı olan 72. saatten sonra düşmeye başladığı görülmektedir. pH değerlerindeki bu değişiklikler bakterilerin ölüm evresine girdiği 360. saate kadar devam etmiştir. Ölüm evresinin başlaması ile birlikte deneyin sonlandırıldığı 504. saate kadar pH değerlerinde kayda değer bir artış gözlenmemiştir. Bakteri konsantrasyonu arttıkça çözeltiye geçen demir miktarı artmış ve buna bağlı olarak ortam pH'ında düşüş gözlenmiştir. Ortamdaki sıcaklık değerleri de ölçülmüş ve ortam sıcaklığının bakterinin uygun yaşam sıcaklığı olan 25-30°C aralığında kalması sağlanmıştır. Şekil 6.42'den de görüldüğü gibi ortam sıcaklığı deney süresi boyunca 25-27°C aralığında sabit tutulmuştur. Ayrıca canlandırılıp, çoğaltılıp ve ortama adaptasyonu sağlanan *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583)'lar deney ortamına %5, %10 ve %15 bakteri konsantrasyonlarında ilave edilmiştir. Her üç günde bir alınan numuneden ortamdaki bakteri sayısını belirlemek için 1 ml örnek alınarak biyolojik mikroskopta Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakteri sayıları belirlenmiş ve bakterilerin deney süresindeki gelişimleri gözlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 6.43'de verilmiştir.



Şekil 6.43. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyolojik Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları

Şekil 6.43'den de açıkça görüldüğü gibi bakteri konsantrasyon miktarı arttıkça ml'ye düşen canlı hücre sayısı da artmıştır. Deney başlangıcında ortama ilave edilen bakteri konsantrasyonlarının başlangıç bakteri sayıları sırası ile %5 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı $3,75 \times 10^6$ kob/ml, %10 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı $6,25 \times 10^6$ kob/ml ve %15 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı ise $8,75 \times 10^6$ kob/ml olarak tespit edilmiştir. Bakterilerin kuluçka evrelerinin 144 saat olduğu görülmektedir. 144. saatin sonunda bakteriler hızlı bir şekilde aktifleşmeye başlamış ve sayıca da artmışlardır. Bu artış ile başlayan aktifleşme (çoğalma) evresi 432. saate kadar devam etmiş ve 432. saatten sonra ölüm evresi başlamıştır. Deney başlangıcında ortama beslenen bakteri yoğunluğu farklı olmakla beraber artış hızları da farklılık göstermiştir. Yani deney sonunda %5 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı $1,75 \times 10^8$ kob/ml'ye, %10 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı $2,64 \times 10^8$ kob/ml'ye ve %15 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı ise $3,11 \times 10^8$ kob/ml'ye yükselmiştir.

Feldspat numunesine *A. ferrooxidans* kullanılarak yapılan deneyde uygun bakteri konsantrasyonunun belirlenmesi için son olarak AAS cihazı ile numunelerin demir analizleri yapılarak %Fe₂O₃ giderim verimleri belirlenmiştir (Şekil 6.44).



Şekil 6.44. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen %Fe₂O₃ Giderim Verimleri

Feldspat numunesinde en uygun bakteri konsantrasyonunun belirlenmesi için yapılan biyoliç deneylerinde bakteri konsantrasyonu arttıkça demir giderim verimlerinin arttığı gözlenmektedir. Ortamdaki bakteri konsantrasyonu arttıkça bakteriler ortamdaki demirleri besi kaynağı olarak kullanmış ve çözeltiyi geçmelerini sağlamıştır. %15 bakteri konsantrasyonlarındaki bakteri sayıları fazla olduğu için de ortamdaki demir daha fazla çözülmüştür. Bu durum göstermektedir ki %57,5 ile en iyi %Fe₂O₃ giderimi %15 bakteri konsantrasyonunda gerçekleşmiştir.

6.2.2.2. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mixed) Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri

6.2.2.2.(1). pH'ın Etkisi

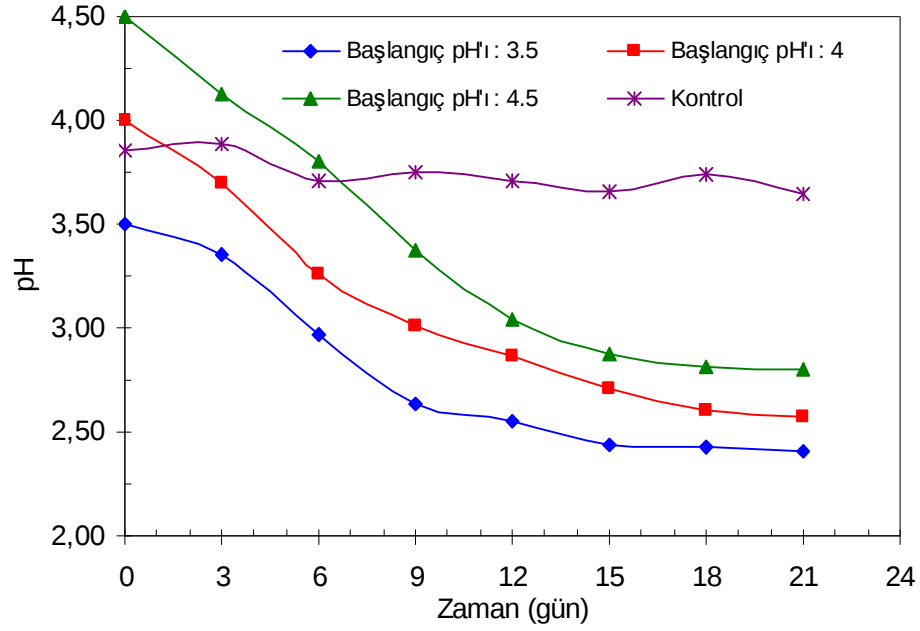
Feldspat numunesini ikinci aşama biyoliç deneylerinde, pH'ın etkisini belirlemek amacıyla eşit oranlarda *A. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans*'in karıştırılması ile elde edilen karışım kullanılmış ve deneyler Çizelge 6.17'deki deney şartlarında yapılmıştır.

Çizelge 6.17. pH'ın Etkisini Belirlemek Amacıyla Yapılan Biyoliç Deney Şartları

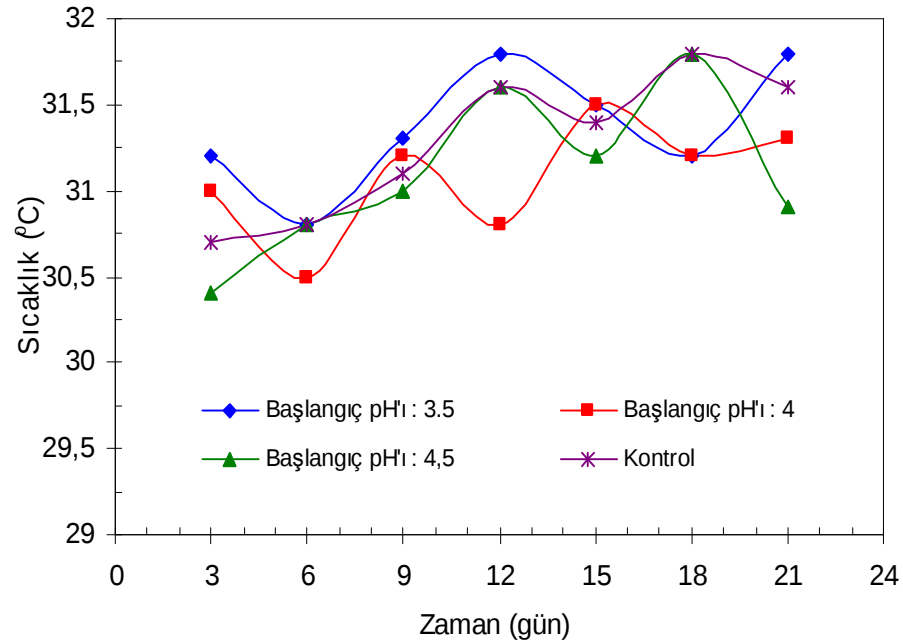
Başlangıç pH'ı	3,5	4	4,5
Katı Oranı (%)	3	3	3
Bakteri Konsantrasyonu (%)	(5+5)	(5+5)	(5+5)
Sıcaklık (°C)	35	35	35
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21

Çizelge 6.17'de verilen şartlarda iki tekrarlı yapılan biyoliç deneylerinde her üç günde bir 5 ml'lik numune örnekleri alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca

her bir erlenmayerin ortam pH'ı ve ortam sıcaklığı ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu değerler Şekil 6.45 ve 6.46'da verilmiştir.



Şekil 6.45. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler



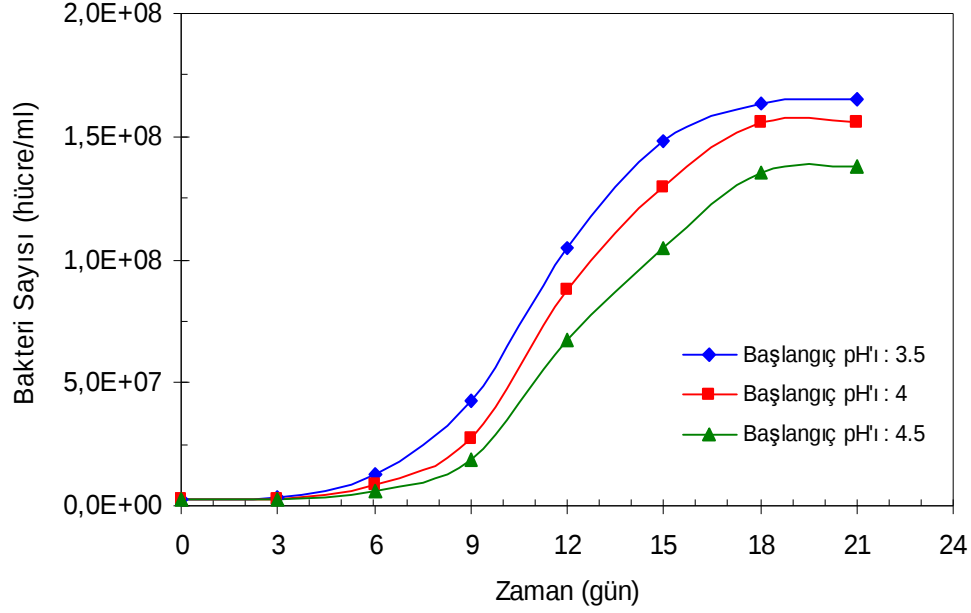
Şekil 6.46. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimi

Şekil 6.45 incelendiğinde ortam pH'ının deney başladıktan hemen sonra düşmeye başladığı ve 360. saatin sonunda ortam pH'larının 2,5-3 aralığında seyrettiği görülmektedir. Bunun sebebi ortamdaki *A. ferrooxidans*'lardır. Çünkü bu bakteriler pH'ı yaşama ortamı olan 2,5-3 aralığına kadar düşürmüşlerdir. Fakat bu seferde ortam pH'ının düşük olmasından dolayı *A. thiooxidans*'lar ortam pH'ını 3,5'in üzerine çekmeye çalışmaktadırlar. Bütün bunlardan dolayı biyoliç verimi düşmektedir. pH değerlerinden de görüldüğü gibi iki bakterinin karışımı ile gerçekleştirilen biyoliç deneylerinden istenilen verimin elde edilemeyeceği görülebilmektedir. Ayrıca bunlara ek olarak ortamdaki sıcaklık değerleri de ölçülmüş ve ortam sıcaklığının bakterinin uygun yaşam sıcaklığı olan 25-35°C aralığında kalması sağlanmıştır. Şekil 6.46'dan da görüldüğü gibi ortam sıcaklığı deney süresi boyunca 30-32°C aralığında gözlenmiştir.

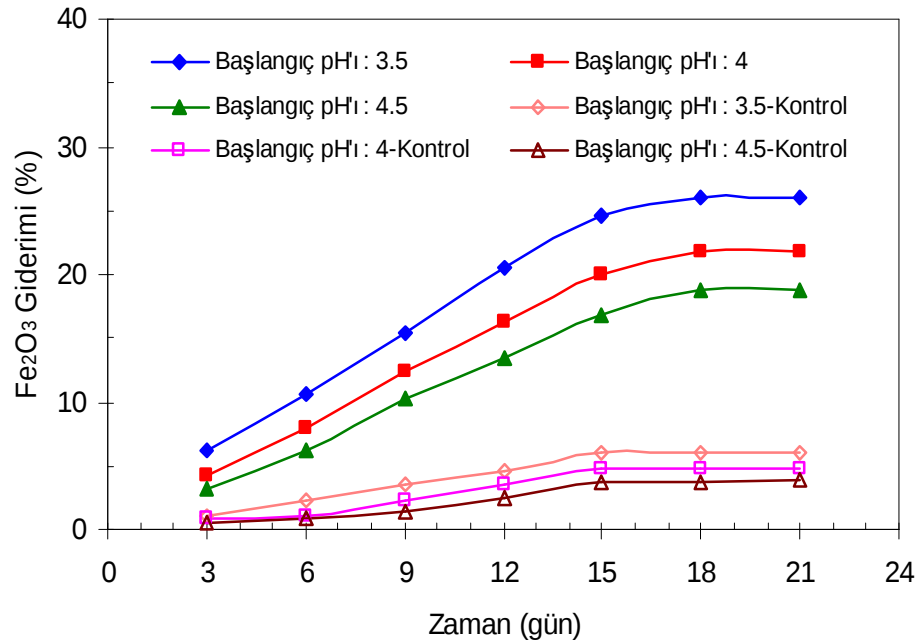
Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) kültür koleksiyonundan temin edilen *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583) ve *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM-504) bakteri kültürleri deney ortamına eşit oranlarda ilave edilmiştir. Her üç günde bir alınan numuneden ortamdaki bakteri sayısını belirlemek için 1 ml örnek alınarak biyolojik mikroskopta Petroff-Hausser bakteri sayım lamı ile bakteri sayıları belirlenmiş ve bakterilerin deney süresindeki gelişimleri gözlenmiştir (Şekil 6.47). Karışık bakteri kültürlerinin kuluçka evresi yaklaşık 144 saat sürmüştür. Bundan dolayı bu süre boyunca bakteri sayılarında belirgin bir artış gözlenememiştir. 144. saatin sonunda karışık bakteri kültürünün çoğalma ve aktifleşme evresi başlamış ve 432. saatin sonuna kadar devam etmiştir. Bu süre boyunca da bakteri sayıları hızlı bir şekilde artmıştır. 432. saatin sonunda duraklama ve ölüm evresi başlamış ve deney sonlandırıldığı 504. saatin sonuna kadar devam etmiştir. Bu evrede karışık bakteri kültürleri sayıca sabit kalmışlar ve yavaş yavaş ölmeye başlamışlardır. Bu kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri süreci üç farklı pH değeri içinde aynı gerçekleşmiştir. Şekil 6.47'den de görüldüğü gibi sayıca en fazla üreme pH 3,5'de gerçekleşmiştir.

Son olarak A.A.S. cihazı ile numunelerin demir analizleri yapılarak %Fe₂O₃ giderimleri belirlenmiştir. Feldspat numunesi ile yapılan ve en uygun pH'ın

belirlenmesi için gerçekleştirilen bu deneylerde elde edilen %Fe₂O₃ giderim verimi değerleri Şekil 6.48’de verilmiştir.



Şekil 6.47. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyolojik Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları



Şekil 6.48. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı pH Değerlerinde Yapılan Biyolojik Deneylerinde Elde Edilen Fe₂O₃ Giderim Verimleri

A. ferrooxidans + *A. thiooxidans* (Mix) ile üç farklı pH değerinde (3,5; 4 ve 4,5) yapılan biyoliçi deneylerinde Şekil 6.48'deki veriler incelendiğinde en iyi %Fe₂O₃ giderim verimi pH 3,5'de gerçekleşmiş ve % **26,05** olarak tespit edilmiştir. Bundan sonraki deneylerde pH değeri 3,5 olarak alınmıştır.

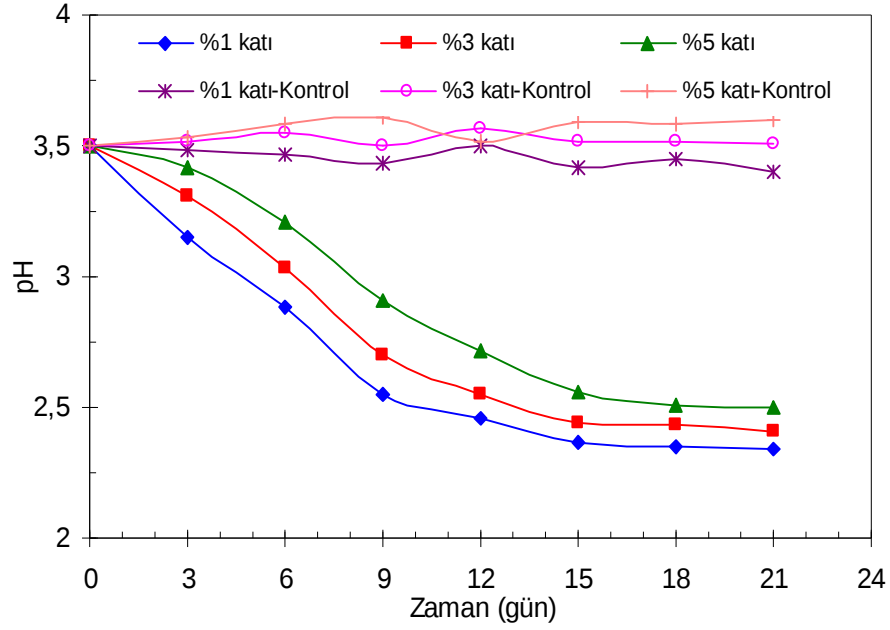
6.2.2.2.(2). Katı Oranının Etkisi

Katı oranının etkisini belirlemek amacıyla Almanya'daki Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) şirketinden temin edilen saf *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583) ve *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM-504) bakterileri kullanılmıştır. Bakterilerin karışımı hazırlanırken ortama her iki bakteriden de eşit miktarlarda ilave edilmiştir. Uygun katı oranını belirlemek için Çizelge 6.18'deki deney şartları kullanılmıştır.

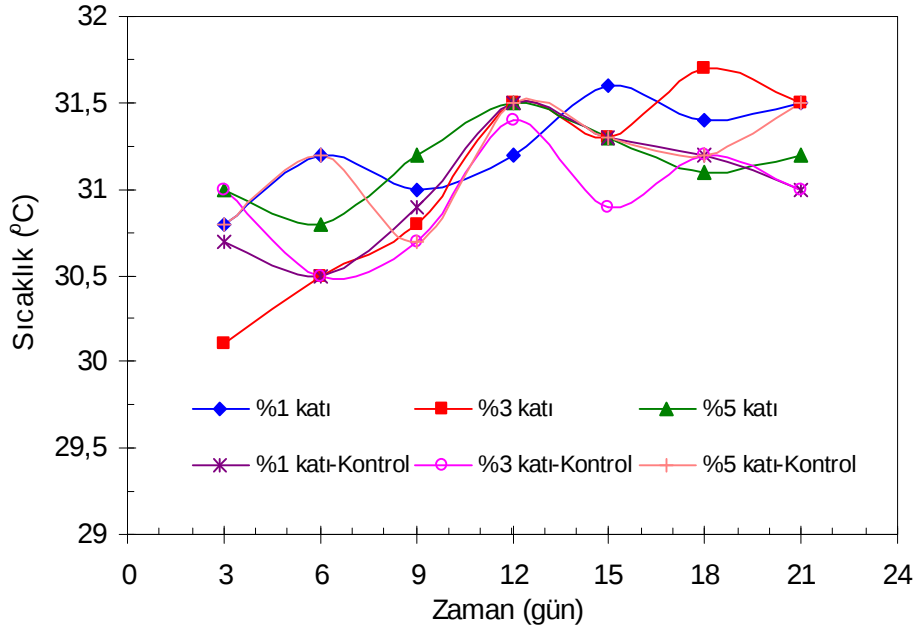
Çizelge 6.18. Katı Oranının Etkisini Belirlemek için Yapılan Biyoliçi Deney Şartları

Katı Oranı (%)	1	3	5
Başlangıç pH'ı	3,5	3,5	3,5
Bakteri Konsantrasyonu (%)	(5+5)	(5+5)	(5+5)
Sıcaklık (°C)	35	35	35
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21

Çizelge 6.18'deki şartlarda yapılan biyoliçi deneyleri bundan önceki deneylerde olduğu gibi iki tekrarlı ve kontrollü olarak gerçekleştirilmiş ve her üç günde bir 5 ml'lik numune örnekleri alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Her bir erlenmayerin ortam pH'ı ve ortam sıcaklığı ölçülerek kontrol edilmiştir. Ölçüm değerleri Şekil 6.49 ve 6.50'de verilmiştir.



Şekil 6.49. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyolojik Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler



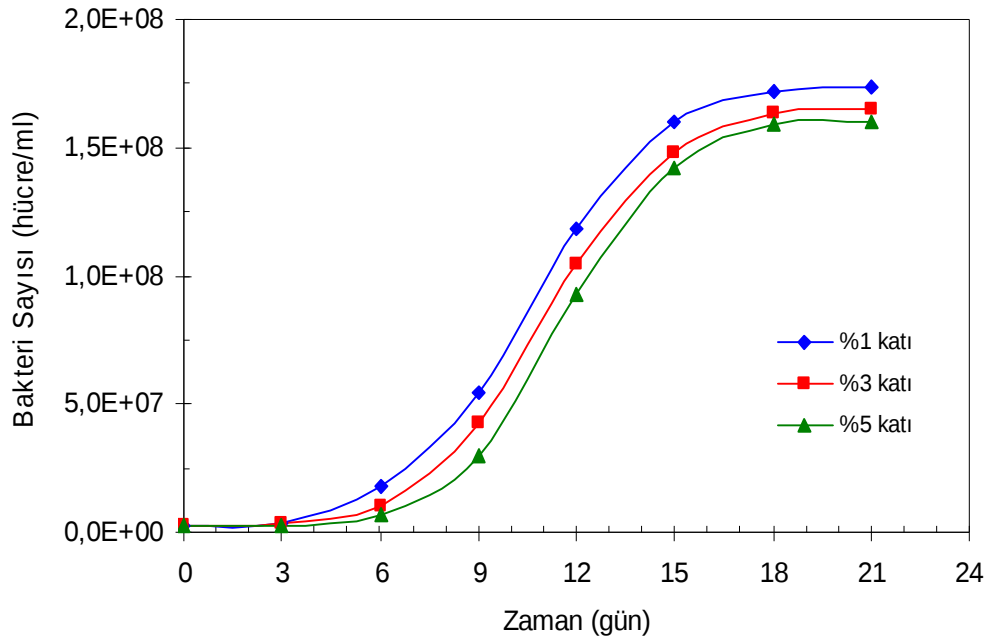
Şekil 6.50. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyolojik Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler

Şekil 6.49 incelendiğinde ortam pH'nın 72 saatten sonra hızla düşmeye başladığı ve bu düşüşün 360. saate kadar devam ettiği görülmektedir. Bu hızlı düşüşün sebebi ortamdaki *A. ferrooxidans* bakterileridir. Çünkü bu bakteriler pH'ı hızla kendileri için en uygun yaşam pH'ı olan 1,5-2 aralığına indirmeye çalışmaktadırlar. Fakat ortamdaki *A. thiooxidans*'lar pH'ın 2'den daha aşağıya düşmesini önlemişlerdir. Çünkü eğer ortam pH'ı 2'nin altına düşerse ortamdaki *A. thiooxidans*'lar aktifliğini kaybederler ve yavaş yavaş ölmeye başlarlar. Deney başlangıcında 3,5 olan ortam pH'ı deney sonunda %1 katı oranı için 2,34, %3 katı oranı için 2,41 ve %5 katı oranı için 2,50 seviyelerine düşmüştür. Katı oranı arttıkça ortam pH'ındaki düşüş de azalmıştır. Bu da bize *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) karışımı ile yapılan biyoliç deneyinin sadece *A. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneyine oranla daha az başarılı olduğu konusunda bir fikir vermektedir. Şekil 6.50'de ise ortamdaki sıcaklık değerleri ölçülmüş ve ortam sıcaklığının her iki bakteri için de hemen hemen uygun yaşam sıcaklığı olan 30-35°C aralığında kalması sağlanmıştır. Deney süresi boyunca ortam sıcaklığı 30-32°C aralığında gözlenmiştir.

Canlandırılıp, çoğaltılıp ve ortama adaptasyonları sağlanan *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583) ve *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM-504)'lardan 5'er ml alınarak deney ortamına ilave edilmiştir. Bu karışımdan her üç güne bir 1 ml örnek alınarak biyolojik mikroskopta Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakteri sayıları belirlenmiş ve bakterilerin deney süresindeki gelişimleri gözlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 6.51'de verilmiştir.

Şekil 6.51 incelenerek deney süresi boyunca bakteri kültürlerinin kuluçka, çoğalma ve duraklama evrelerini hangi zamanlarda geçirdiği belirlenmiştir. Bakteri kültürlerinin kuluçka evresi yaklaşık 144 saat sürmüştür. Bundan dolayı ilk 144 saatlik süreçte bakteri sayılarında belirgin bir artış gözlenememiştir. 144. saatin sonunda bakteri kültürünün çoğalma ve aktifleşme evresi başlamış ve 432. saatin sonuna kadar devam etmiştir. Bu süre boyunca da bakteri sayıları hızlı bir şekilde artmıştır. 432. saatin sonunda duraklama ve ölüm evresi başlamış ve deneyin sonlandırıldığı 504. saate kadar devam etmiştir. Bu evrede bakteri kültürleri artık sayıca sabit kalmışlar ve yavaş yavaş ölmeye başlamışlardır. Bu kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri süreci üç farklı katı oranları içinde hemen hemen aynı

gerçekleşmiştir. Ayrıca Petroff-Hausser bakteri sayım lamı ile üç farklı katı oranında da 1 ml'ye düşen hücre sayıları belirlenmiştir. Deney başlangıcında bakteri sayıları $2,50 \times 10^6$ kob/ml iken deney sonunda %1 katı oranında bakteri sayısı $1,74 \times 10^8$ kob/ml'ye, %3 katı oranında $1,65 \times 10^8$ kob/ml'ye ve %5 katı oranında ise $1,60 \times 10^8$ kob/ml'ye ulaşmıştır.

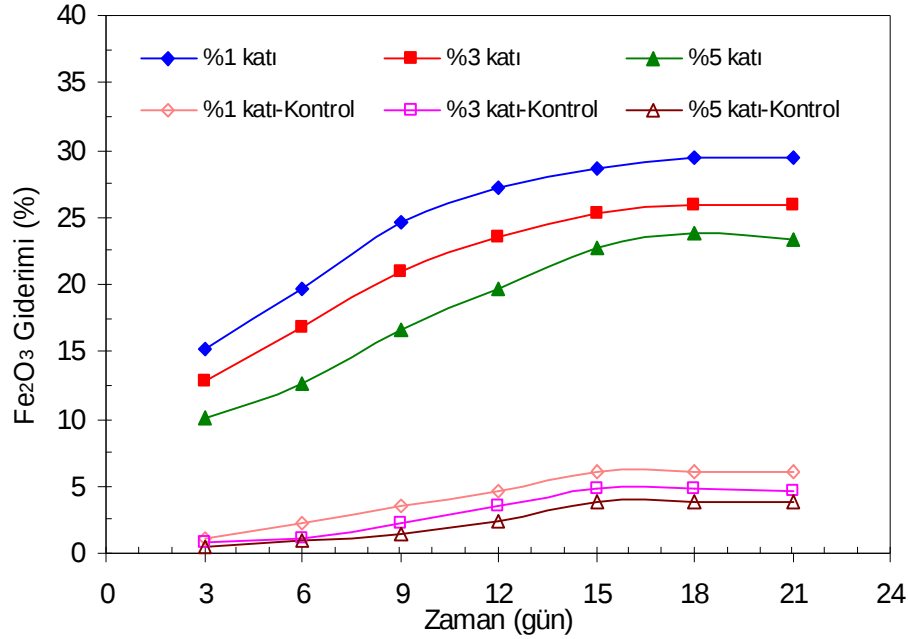


Şekil 6.51. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları

Tüm bu tespitlerden sonra feldspat numunesine *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) bakterileri kullanılarak en uygun katı oranının belirlenmesi için yapılan biyoliç deneyinde %Fe₂O₃ giderimlerinin belirlenmesi için A.A.S. cihazı ile numunelerin demir analizleri yapılmış ve %Fe₂O₃ giderim verimi değerleri Şekil 6.52'de verilmiştir.

A. ferrooxidans + *A. thiooxidans* (Mix) karışım ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde katı oranı arttıkça demir giderim verimlerinin düştüğü gözlenmektedir. Ayrıca demir giderim verimi istenilen seviyede gerçekleşmemiştir. Bunun sebeplerinden ilki feldspat cevherinin sülfürlü olmayışıdır. İkinci etken ise; her iki bakteri için de uygun ortam pH'ının farklı olmasından dolayı karışımın pH'ı

istenilen aralıkta gerçekleşmemiştir. Üçüncü ve son etken ise; katı oranı arttıkça biyoliç çözeltisi içerisindeki toksik maddelerin ve bakterilerin metabolik atık miktarlarının artmasıdır.



Şekil 6.52. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen %Fe₂O₃ Giderimleri

Ayrıca mineral konsantrasyonu artırılarak tanecik toplam yüzeyi büyütülerek metal çözünme miktarlarının artması beklenir. Fakat bu durumda tanecik kütlesi de artmış olur. Böylece mineral konsantrasyonunun artırılması biyoliç işlemini negatif yönde etkileyen ve bakterilerin üreme hızını azaltan belirli bileşiklerin konsantrasyonlarının artmasına neden olur. Bundan dolayı metal çözünme verimleri düşer. Şekil 6.52'den de görüldüğü gibi en iyi %Fe₂O₃ giderimi **%29,41** ile %1 katı oranında gerçekleşmiştir.

6.2.2.2.(3). Bakteri Konsantrasyonunun Etkisi

Feldspat numunesine *A. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans* bakterilerinin deney ortamına eşit oranda karıştırılarak ilave edilmesi ile yapılan son aşama deneylerinde

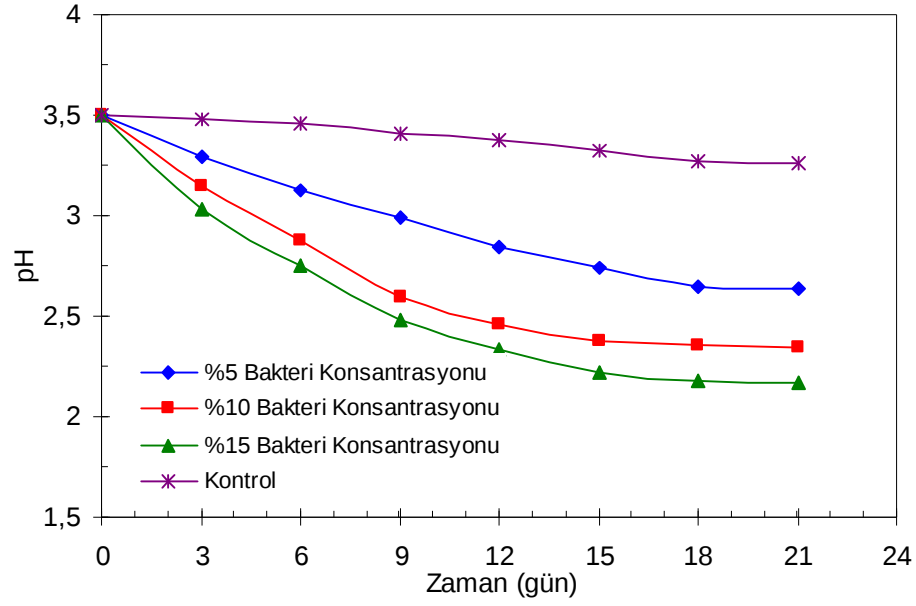
bakteri konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Önceki yapılan biyoliç deneylerinde en uygun pH değeri 3,5 ve en uygun katı oranı %1 olarak tespit edilmiştir. Bakteri konsantrasyonunun biyoliç deneyine etkisini araştırmak için yapılan biyoliç deneyinin şartları Çizelge 6.19’da verilmiştir.

Çizelge 6.19. Bakteri Konsantrasyonunun Etkisini Belirlemek için Yapılan Deney Şartları

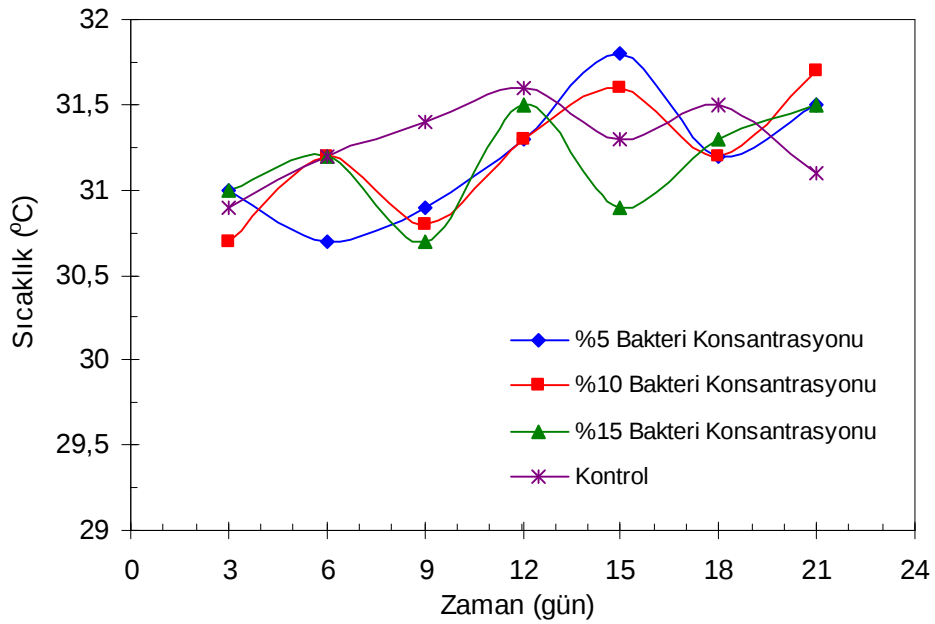
Bakteri Konsantrasyonu (%)	(2,5+2,5)	(5+5)	(7,5+7,5)
Katı Oranı (%)	1	1	1
Başlangıç pH’ı	3.5	3.5	3.5
Sıcaklık (°C)	35	35	35
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21

Çizelge 6.19’da verilen şartlarda yapılan biyoliç deneyleri bundan önceki yapılan tüm deneylerde olduğu gibi iki tekrarlı ve kontrollü olarak gerçekleştirilmiş ve her üç günde bir 5 ml’lik numune örnekleri alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca her bir erlenmayerin ortam pH’ı ve ortam sıcaklığı ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu ölçüm değerleri Şekil 6.53 ve 6.54’de verilmiştir.

Şekil 6.53 incelendiğinde ortam pH’ının deney başladıktan hemen sonra düşmeye başladığı görülmektedir. Bu durum ortamdaki *Acidithiobacillus ferrooxidans*’ın varlığından kaynaklanmaktadır. *A. ferrooxidans* 1,5-2 pH değerlerinde oldukça etkindirler. Bu yüzden bu bakteri ortam pH’ını hızla düşürmektedir. Fakat ortamdaki *A. thiooxidans*’lar pH’ın 2’nin altına düşmesini engellemektedirler. Bundan dolayı *A. ferrooxidans*’lar yeterince verimli olamamaktadır.



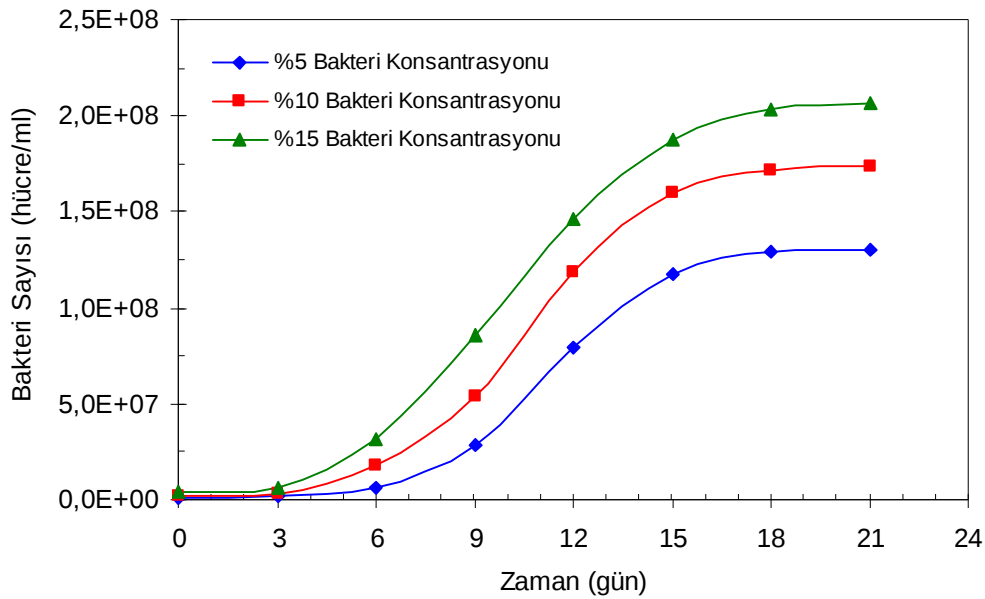
Şekil 6.53. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyolojik Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler



Şekil 6.54. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyolojik Deneylerinde Ortam Sıcaklığındaki Değişimler

Son olarak ortamdaki sıcaklık değerleri de ölçülmüş ve ortam sıcaklığının bakterinin uygun yaşam sıcaklığı olan 30-35°C aralığında kalması sağlanmıştır. Şekil 6.54'den de görüldüğü gibi ortam sıcaklığı deney süresi boyunca 30-32°C aralığında gözlenmiştir.

Ayrıca canlandırılıp, çoğaltılıp ve ortama adaptasyonu sağlanan *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583) ve *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM-504) bakterileri eşit oranlarda karışım halinde deney ortamına %5, %10 ve %15 bakteri konsantrasyonlarında ilave edilmiştir. Her üç günde bir alınan numuneden ortamdaki bakteri sayısını belirlemek için 1 ml örnek alınarak biyolojik mikroskopta Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakteri sayıları belirlenmiş ve bakterilerin deney süresindeki gelişimleri gözlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 6.55'de verilmiştir.

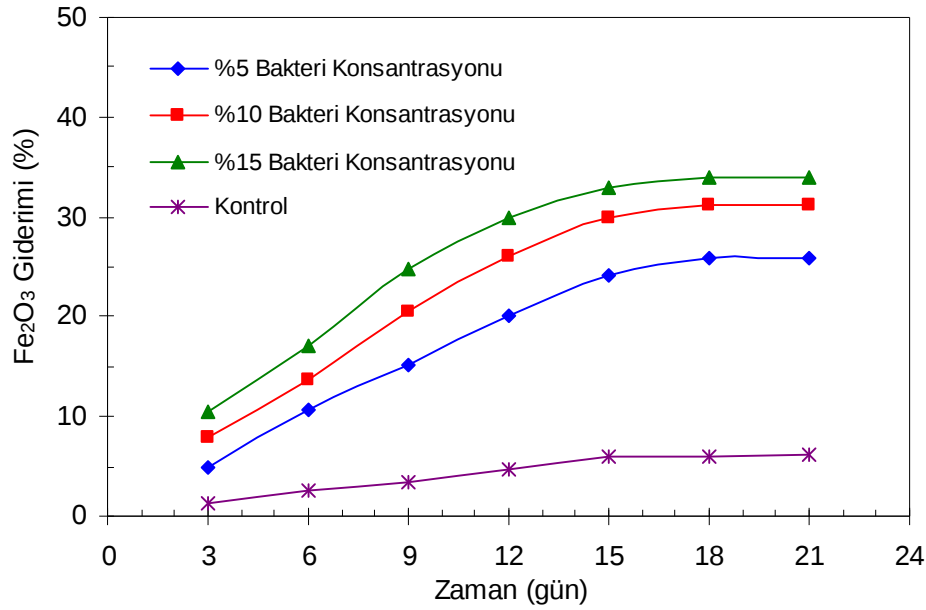


Şekil 6.55. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyolojik Deneylerinde Elde Edilen Bakteri Sayıları

Şekil 6.55'den de görüldüğü gibi bakterilerin kuluçka evreleri 144 saat sürmüştür. 144. saatin sonunda bakteriler yavaş yavaş aktifleşmeye başlamış ve sayıca da artış gözlenmeye başlamıştır. Bu artış ile başlayan aktifleşme (çoğalma) evresi 432. saate kadar devam etmiş ve 432. saatten sonra ölüm evresi başlamış ve

deneyin sonlandırıldığı 504. saate kadar devam etmiştir. Deney başlangıcında ortama beslenen bakteri konsantrasyonu farklı olduğundan dolayı bakteri sayılarındaki artış hızı da farklılık göstermiştir. Deney başlangıcında bakteri sayıları sırasıyla %5 bakteri konsantrasyonu için $1,25 \times 10^6$ kob/ml, %10 bakteri konsantrasyonu için $2,5 \times 10^6$ kob/ml ve %15 bakteri konsantrasyonu için $3,75 \times 10^6$ kob/ml iken deney sonunda %5 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı $1,30 \times 10^8$ kob/ml'ye, %10 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı $1,74 \times 10^8$ kob/ml'ye ve %15 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı ise $2,07 \times 10^8$ kob/ml'ye yükselmiştir.

Feldspat numunesi için *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile yapılan biyoliç deneyinde uygun bakteri konsantrasyonunun belirlenmesi için son olarak A.A.S. cihazı ile numunelerin demir analizleri yapılarak %Fe₂O₃ giderim değerleri belirlenmiştir. Uygun bakteri konsantrasyonunun belirlenmesi için yapılan bu deneyde %Fe₂O₃ giderim değerleri Şekil 6.56'da verilmiştir.



Şekil 6.56. *A. ferrooxidans* + *A. thiooxidans* (Mix) ile Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen %Fe₂O₃ Giderim Verimleri

Farklı bakteri konsantrasyonlarında yapılan biyoliç deneylerinde bakteri konsantrasyonu arttıkça demir giderim verimlerinin arttığı gözlenmektedir. Fakat bu

artış istenen düzeyde gerçekleşmemiştir. Bunun temel nedenlerinden biri numunenin sülfürlü cevher olmayışıdır. Bir diğer neden de bakterilerin karışık kültür olmasından dolayı *A. ferrooxidans*'lar demiri çözeltiye istenilen verimde alamamışlardır. Şekil 6.56 incelendiğinde %10 ve %15 bakteri konsantrasyonlarında %Fe₂O₃ giderimleri çok farklılık göstermemiştir. Bunun sebebi deney başlangıcında ortama beslenen bakterilerin sayısı farklı olmasına rağmen ortamdaki katı oranı aynı olduğundan dolayı %10 bakteri konsantrasyonundaki bakteri sayısı doygunluk seviyesi biyoliç işlemi için yeterli olmuştur. Buna bağlı olarak %Fe₂O₃ giderimleri de her iki bakteri konsantrasyonunda da birbirlerine yakın gerçekleşmiştir. Bu durum göstermektedir ki en uygun bakteri konsantrasyonu **%33,90** Fe₂O₃ giderimi ile %15 olarak tespit edilmiştir. Fakat %10 bakteri konsantrasyonundaki %Fe₂O₃ giderimi **%31,30** ile %15'e çok yakın çıktığı için tercih edilebilir.

6.2.2.3. *Aspergillus niger* Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri

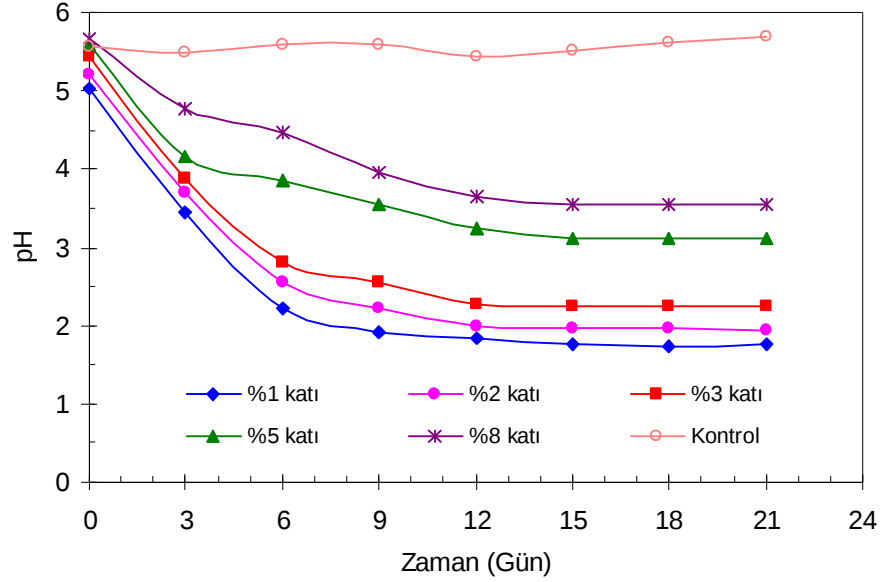
Feldspat numunesine *Aspergillus niger* kullanılarak yapılan biyoliç deneyleri de 250 ml'lik erlenmayerlerde 150 ml hacimde gerçekleştirilmiştir. Bu aşamadaki tüm deneyler Çizelge 6.20'deki deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.20. Katı Oranının Etkisini Belirlemek için Yapılan Deney Şartları

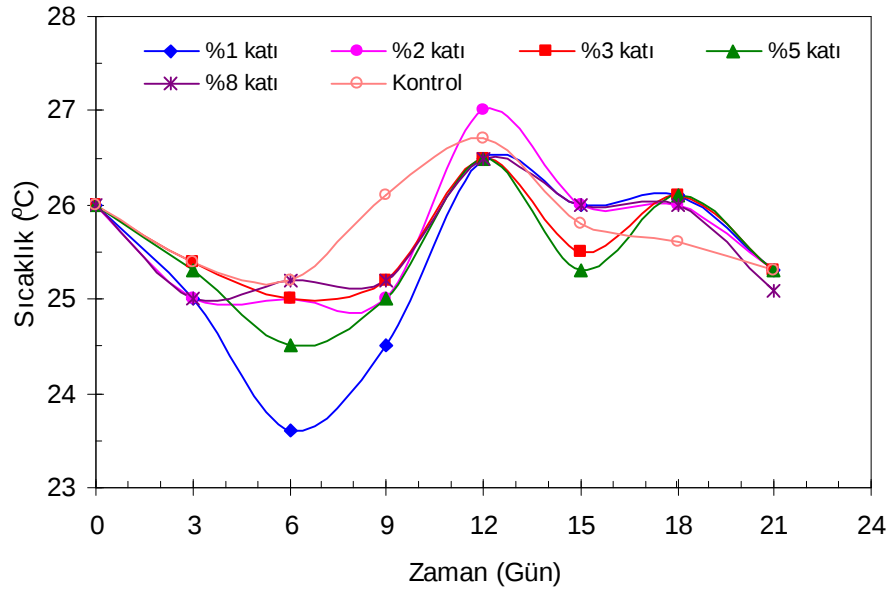
Katı Oranı (%)	1	2	3	5	8
Başlangıç pH'ı	5-5,5	5-5,5	5-5,5	5-5,5	5-5,5
Sıcaklık (°C)	30	30	30	30	30
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-63	-63	-63	-63	-63
Liç Süresi (gün)	21	21	21	21	21

Bu aşamadaki biyoliç deneylerinde kaolen numunesinde olduğu gibi feldspat numunesinde de sadece katı oranının etkisi incelenmiş ve bu amaçla 5 farklı katı oranı (%1, %2, %3, %5 ve %8) denenmiştir. Her üç günde bir 5 ml'lik numune örnekleri alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca her bir erlenmayerin ortam

pH'ı ve ortam sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu ölçüm değerleri Şekil 6.57 ve 6.58'de verilmiştir. Tüm bu deneyler 2 tekrarlı ve kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir.

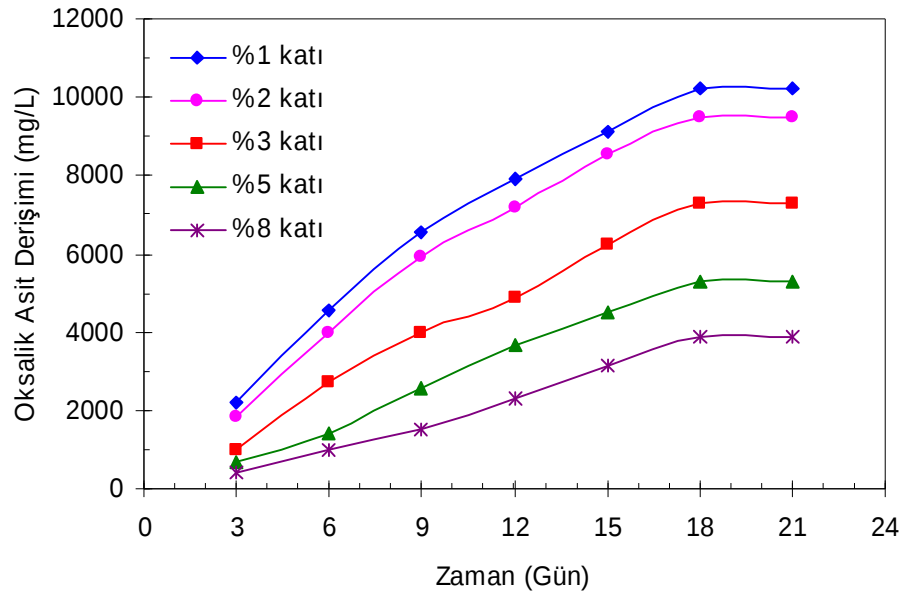


Şekil 6.57. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler

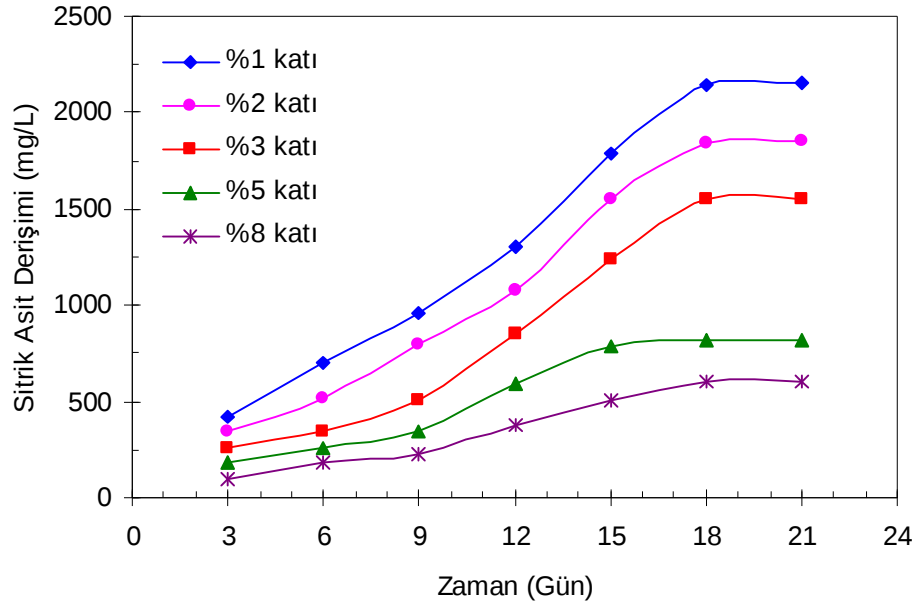


Şekil 6.58. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri

Feldspat numunesine *Aspergillus niger* kullanılarak yapılan biyoliç deneyleri 250 ml'lik erlenmayerlerde 150 ml'lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiş ve her bir erlenmayere eşit miktarda *Aspergillus niger* ilave edilmiştir. Mantarlar 24. saatten itibaren üremeye başlamış ve üreme çok hızlı gerçekleşmiştir. Şekil 6.57 incelendiğinde ortamın asidikleştiği ve ortam pH'nın hızla düştüğü görülmektedir. Bu düşüş *Aspergillus niger*'ların enzim olarak salgıladıkları organik asitlerden kaynaklanmaktadır. Bu organik asitler deney ortamını asidik hale getirmiş ve böylece ortam pH'nın düşmesine sebep olmuştur. Bu düşüş mantarların üreme evresinin sonuna (360.saate) kadar devam etmiş ve bu saatten sonra sabitleşen pH değerleri deney sonlandırılana kadar sabit kalmıştır. Ayrıca, ortam sıcaklığı *Aspergillus niger*'lar için en uygun sıcaklık olan 25-30°C aralığında kontrollü bir şekilde tutulmuştur (Şekil 6.58). *Aspergillus niger* kullanılarak yapılan biyoliç deneylerinde feldspat numunesindeki istenmeyen safsızlıklardan Fe_2O_3 'ün çözünerek çözeltiye alınmasında mantarlar direkt olarak etkili olmamaktadır. Fakat ortama salgıladıkları organik asitler (oksalik ve sitrik asit) Fe_2O_3 'ü çözeltiye alarak feldspat'taki Fe_2O_3 oranının düşmesini sağlamaktadırlar. Biyoliç deneyleri esnasında deney süresince *Aspergillus niger*'ların salgıladıkları organik asitlerin (oksalik ve sitrik asit) çözeltideki konsantrasyonları da ölçülmüştür (Şekil 6.59 ve 6.60).



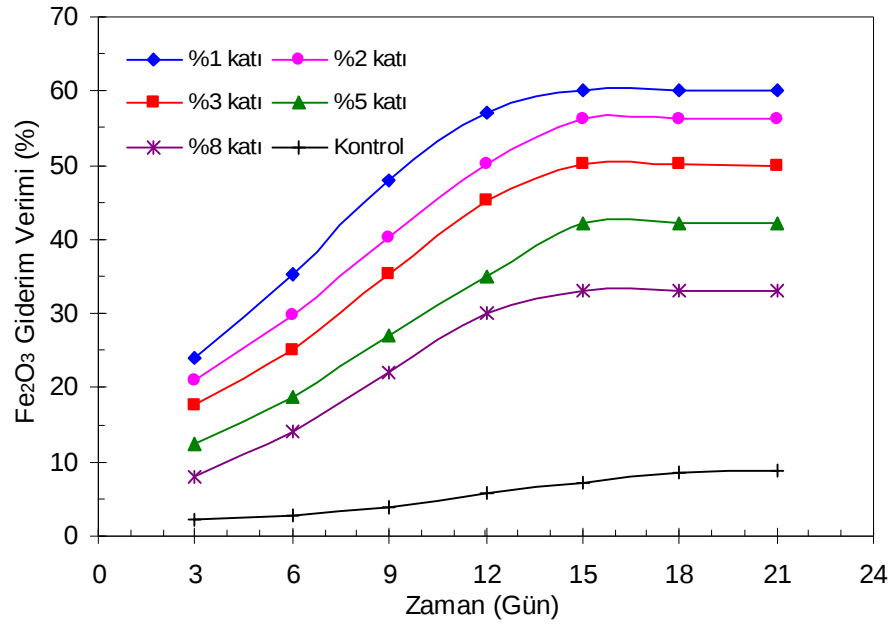
Şekil 6.59. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Oksalik Asit Derişimleri



Şekil 6.60. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Sitrik Asit Derişimleri

Şekil 6.59 incelendiğinde mantarların üremesiyle birlikte hızlı bir şekilde ortama oksalik asit salgıladıkları görülmektedir. Bu asit derişimindeki artış mantarların ölüm evresine kadar devam etmiştir. *Aspergillus niger*'ların duraklama ve ölüm evresinin başlangıcı olan 360. saatten sonra ortama salgıladıkları oksalik asit derişimi en fazla %1 katı oranında gerçekleşmiş ve yaklaşık 11 g/L olarak tespit edilmiştir. Şekil 6.59'dan da görüldüğü gibi katı oranı arttıkça ortamdaki asit derişimi azalmıştır. Bu durumun en önemli nedeni de katı oranı arttıkça ortamdaki mantarların üreme kabiliyeti ve aktivasyonunun azalmasıdır. Aynı şekilde, Şekil 6.60'da da ortamdaki sitrik asit derişimleri görülmektedir. Burada da asit derişimindeki artış mantarların ölüm evresine kadar devam etmiştir. Mantarların ölüm evresinin başlangıcı olan 360. saatten sonra ortama salgıladıkları sitrik asit derişimi de yine en fazla %1 katı oranında gerçekleşmiş ve yaklaşık 2,3 g/L olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde burada da katı oranı arttıkça ortamdaki asit derişiminin azaldığı görülmektedir. Kimyasal liç deneylerinde kullanılan oksalik asit derişiminin 20 g/L olduğu göz önüne alınırsa mantarların %1 katı oranında salgıladıkları oksalik ve sitrik asit derişiminin oldukça iyi olduğu görülmektedir.

Feldspat numunesine *Aspergillus niger* kullanılarak yapılan biyoliç deneylerinde en uygun katı oranı belirlenmeye çalışılmış ve bu amaçla her bir erlenmayerden her üç günde bir alınan 5 ml'lik numunelere A.A.S. cihazı kullanılarak yapılan demir analizlerinde elde edilen Fe_2O_3 giderim verimleri Şekil 6.61'de verilmiştir.



Şekil 6.61. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe_2O_3 Giderim Verimleri

Feldspat numunesine *Aspergillus niger* kullanılarak yapılan biyoliç deneylerinde en uygun katı oranı %1 olarak belirlenmiş ve bu katı oranında elde edilen Fe_2O_3 giderim verimi **%60,05** olarak tespit edilmiştir.

6.2.3. Kuvars Kumu Numunesine Biyoliç Deneyleri

Camiş Madencilik A.Ş.'ne ait Adana/Feke kuvarsit ocağından temin edilen kuvars kumu seramik bilyalı değirmende tamamı 106 μm 'nin altına öğütüldükten sonra biyoliç deneylerinde kullanıma hazır hale getirilmiştir. *Aspergillus niger* türü mantar kullanılarak yapılan biyoliç deneylerinde katı oranının etkisi incelenmiştir.

6.2.3.1. *Aspergillus niger* Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyleri

Kuvars kumu numunesine *Aspergillus niger* kullanılarak yapılan biyoliç deneyleri 250 ml'lik erlenmayerlerde 150 ml hacimde gerçekleştirilmiştir. Bu aşamadaki tüm deneyler Çizelge 6.21'deki deney şartlarında gerçekleştirilmiştir.

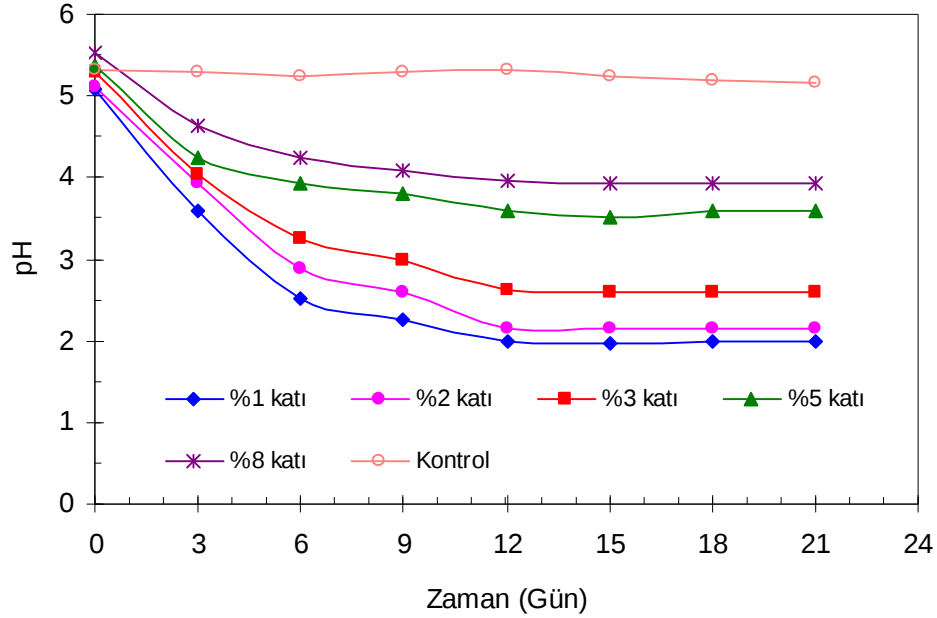
Çizelge 6.21. Katı Oranın Etkisini Belirlemek için Yapılan Deney Şartları

Katı Oranı (%)	1	2	3	5	8
pH	5-5.5	5-5.5	5-5.5	5-5.5	5-5.5
Sıcaklık (°C)	30	30	30	30	30
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150	150	150
Tane Boyutu d ₁₀₀ (µm)	-106	-106	-106	-106	-106
Liç Süresi (gün)	21	21	21	21	21

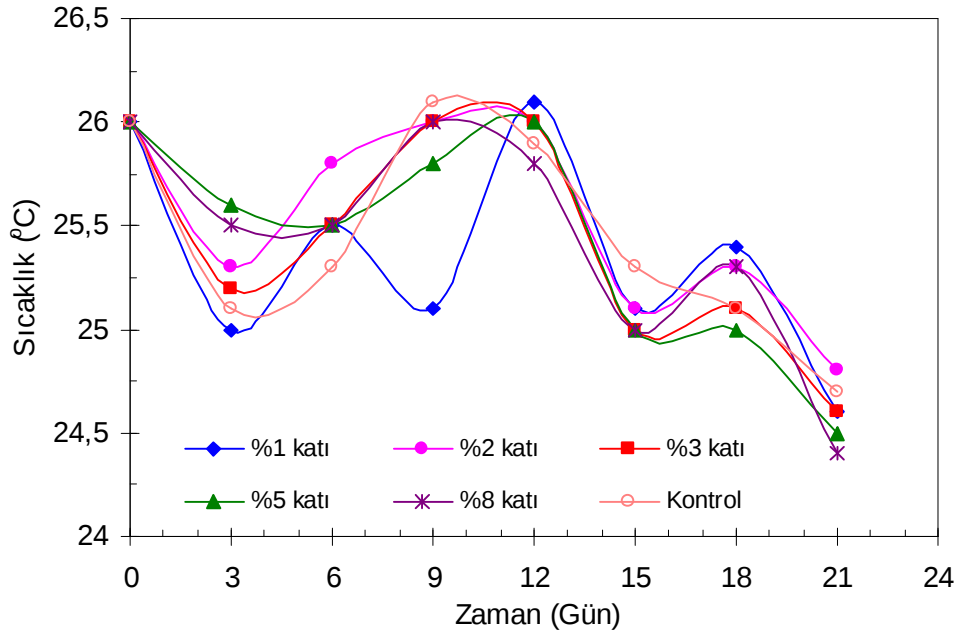
Bu aşamadaki biyoliç deneylerinde diğer iki numunede olduğu gibi sadece katı oranının etkisi incelenmiş ve bu amaçla %1, %2, %3, %5 ve %8 olmak üzere 5 farklı katı oranı denenmiştir. Her üç günde bir 5 ml'lik numune örnekleri alınarak steril şişelerde saklanmıştır. Ayrıca her bir erlenmayerin ortam pH'ı ve ortam sıcaklığı (°C) ölçülerek kontrol edilmiştir. Bu ölçüm değerleri Şekil 6.62 ve 6.63'de verilmiştir. Tüm bu deneyler 2 tekrarlı ve kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir.

Kuvars kumu numunesine *Aspergillus niger* kullanılarak yapılan biyoliç deneylerinde her bir erlenmayere eşit miktarda *Aspergillus niger* ilave edilmiştir. Mantarlar 24. saatten itibaren üremeye başlamış ve üreme çok hızlı gerçekleşmiştir. Şekil 6.62 incelendiğinde ortamın asidikleştiği ve ortam pH'ının hızla düştüğü görülmektedir. Bu düşüş *Aspergillus niger*'lerin ortama enzim olarak salgıladıkları organik asitlerden kaynaklanmaktadır. Bu organik asitler deney ortamını asidik hale getirmiş ve böylece ortam pH'ının düşmesine sebep olmuştur. Fakat bu düşüş katı oranı arttıkça yavaşlamış ve özellikle %5 ve %8 katı oranlarında oldukça yavaş gerçekleşmiştir. Bu durumun iki nedeninden ilki özellikle kuvars kumu numunesi için yüksek katı oranlarında *Aspergillus niger* mantarlarının yeterince üreyememesidir. İkinci nedeni ise deneyde kullanılan tane boyutunun biyoliç

deneyleri için iri olmasındandır. Son olarak, ortam sıcaklığı *Aspergillus niger*'lar için en uygun sıcaklık olan 25-30°C aralığında kontrollü bir şekilde tutulmuştur (Şekil 6.63).



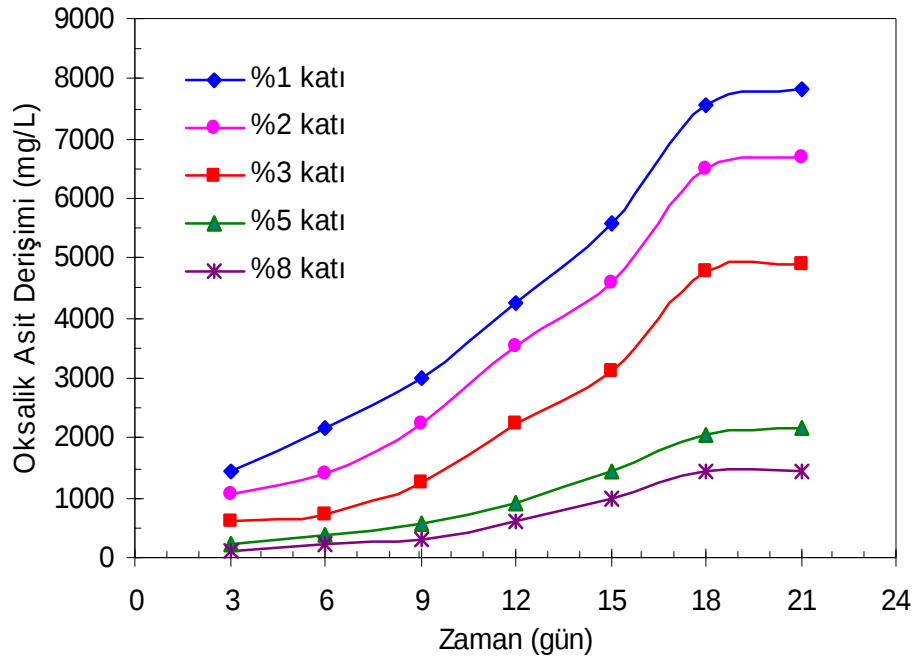
Şekil 6.62. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortam pH'ındaki Değişimler



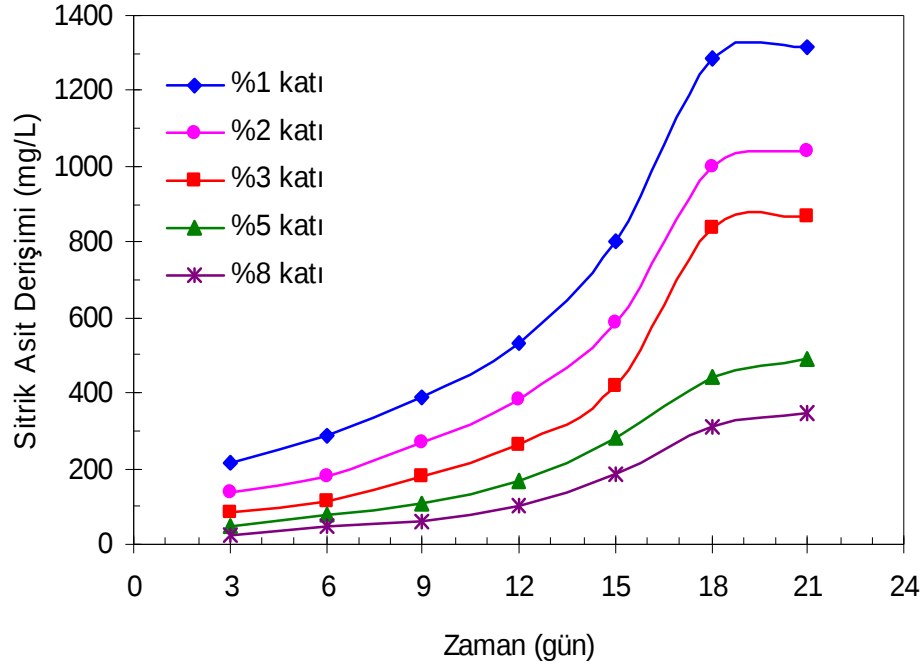
Şekil 6.63. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Sıcaklık Değişimleri

Aspergillus niger kullanılarak yapılan biyoliç deneylerinde kuvars kumu numunesindeki istenmeyen safsızlıkların başında gelen Fe_2O_3 'ün çözünerek çözeltiye alınmasında mantarlar direkt olarak etkili olmamaktadır. Fakat ortama salgıladıkları organik asitler (oksalik ve sitrik asit) Fe_2O_3 'ü çözeltiye alarak kuvars kumundaki Fe_2O_3 oranının düşmesini sağlamaktadırlar. Biyoliç deneyleri esnasında deney süresince *Aspergillus niger*'lerin salgıladıkları organik asitlerin (oksalik ve sitrik asit) çözeltideki konsantrasyonları da ölçülmüştür (Şekil 6.64 ve 6.65).

Şekil 6.64 ve 6.65 incelendiğinde ortamdaki oksalik asit ve sitrik asit oranının mantarların üremesine bağlı olarak hızla arttığı görülmektedir. Bu asit derişimindeki artış mantarların ölüm evresine kadar devam etmiştir. Hem oksalik asit hem de sitrik asit derişimleri en fazla %1 katı oranında gerçekleşmiş ve oksalik asit için 8,5 g/L, sitrik asit için ise 1,4 g/L olarak tespit edilmiştir. Katı oranı arttıkça ortamdaki mantarların üreme kabiliyeti ve aktivasyonu da azalmış ve buna bağlı olarak oksalik ve sitrik asit derişimleri de azalmıştır. Kimyasal liç deneylerinde kullanılan oksalik asit derişiminin 20 g/L olduğu göz önüne alınırsa mantarların %1 katı oranında salgıladıkları oksalik ve sitrik asit derişiminin iyi olduğu görülmektedir.



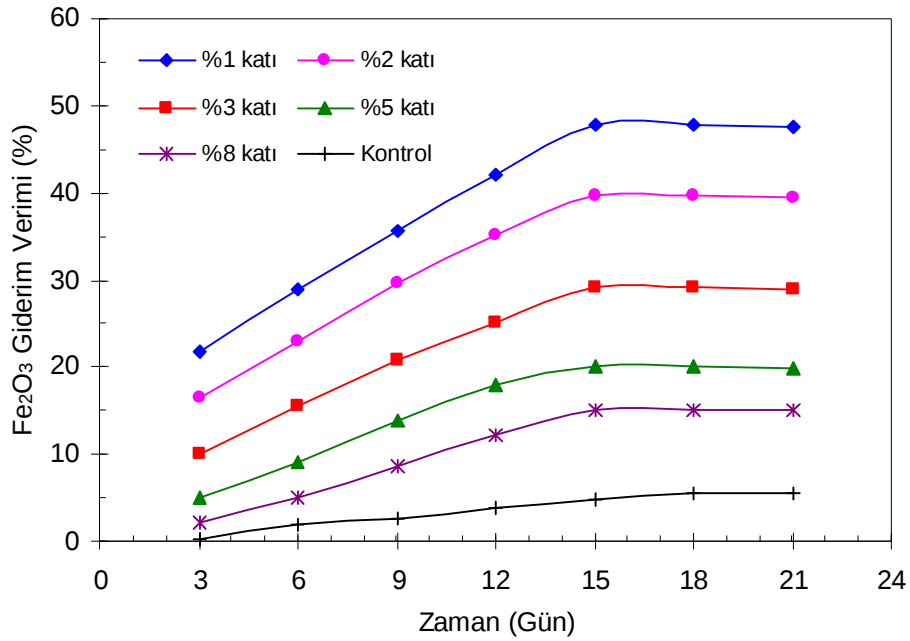
Şekil 6.64. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Oksalik Asit Derişimleri



Şekil 6.65. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Ortamdaki Sitrik Asit Derişimleri

Kuvars kumu numunesinde en uygun katı oranının belirlenmeye çalışıldığı bu deneyde her bir erlenmayerden her üç günde bir alınan 5 ml'lik numunelere A.A.S. cihazı kullanılarak yapılan demir analizlerinde elde edilen Fe_2O_3 giderim verimleri Şekil 6.66'da verilmiştir.

Şekil 6.66 incelendiğinde, kuvars kumu numunesine *Aspergillus niger* kullanılarak en uygun katı oranının belirlenmesi için yapılan biyoliç deneylerinde en uygun katı oranı %1 olarak belirlenmiş ve bu katı oranında elde edilen Fe_2O_3 giderim verimi %47,70 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.66. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneylerinde Elde Edilen Fe_2O_3 Giderim Verimleri

6.3. Kinetik Değerlendirme

Çeşitli endüstriyel minerallere uygulanan biyoliç yöntemlerinde, ağır metallerin çözünme hızları I. derece reaksiyon kinetiği ile ifade edilerek Eşitlik 6.6'da gösterilmiştir (Chen ve Lin, 2000; Chen ve Lin, 2001b; Gomez ve ark., 1999).

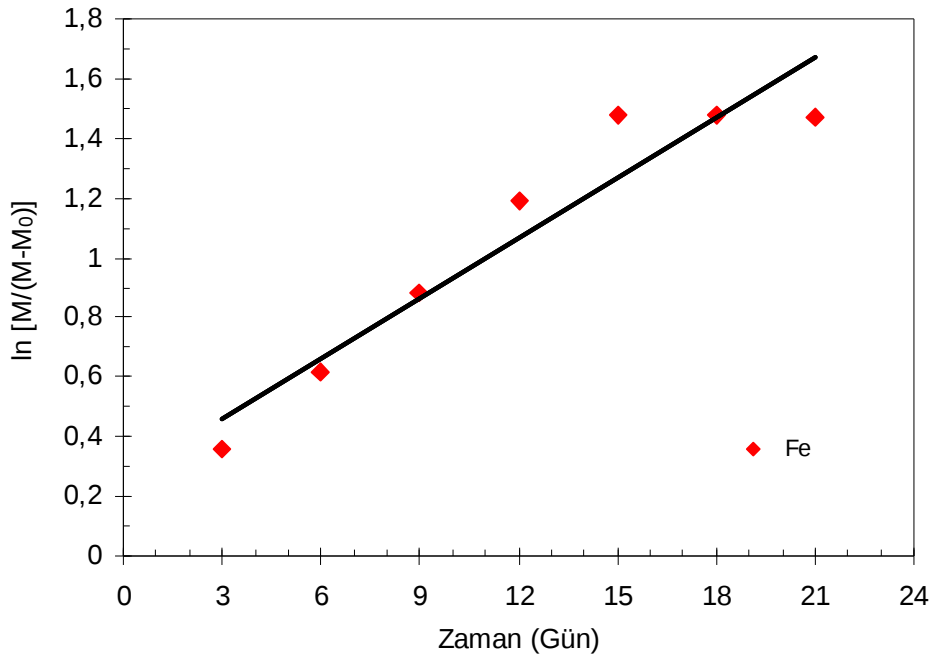
$$-\frac{dM}{dt} = k(M - M_0) \quad (6.6)$$

Bu eşitlikte; k , hız sabitini (gün^{-1}); M cevherdeki başlangıç metal konsantrasyonunu (mg); M_0 ise liç çözeltisindeki metal konsantrasyonunu (mg) ifade etmektedir. Eşitlik 6.6, $M=M_0$ 'den $M=M'$ 'ye ve $t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye sınır şartları içinde integre edilirse;

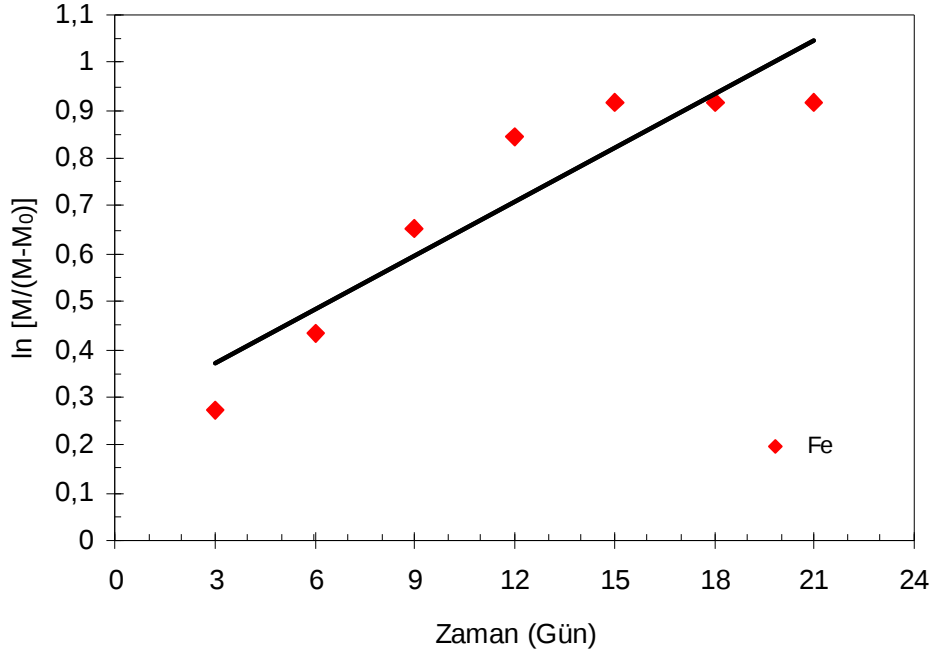
$$\ln \left[\frac{M}{M - M_0} \right] = kt \quad (6.7)$$

Eşitlik 6.7 elde edilir. $\ln [M/(M-M_0)]$ ifadesi zamana karşı (t) grafiğine geçirildiğinde, eğimi k'ya eşit olan bir doğru elde edilir.

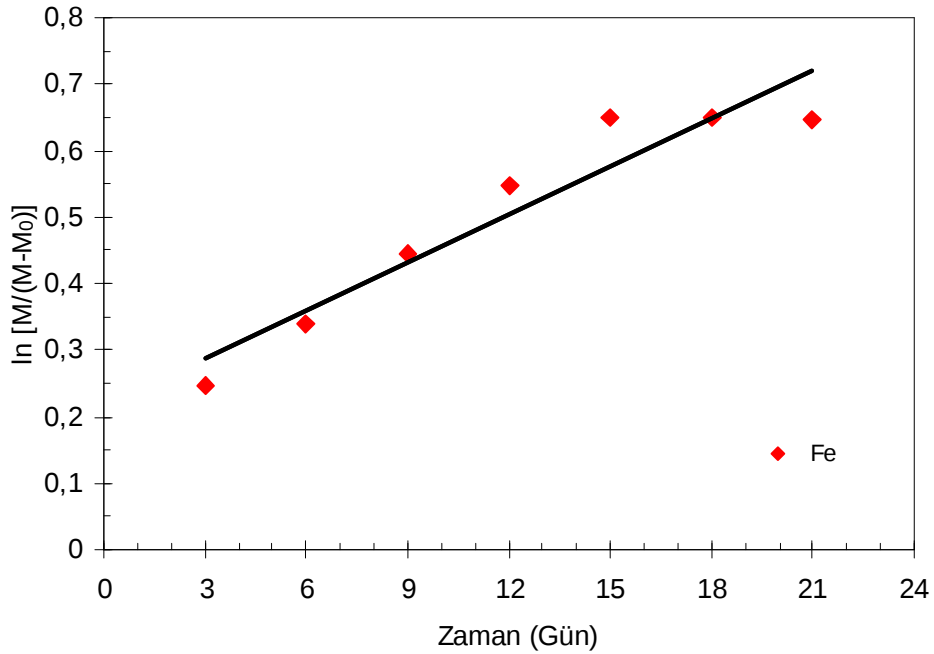
Bu çalışmada; kaolen, feldspat ve kuvars kumu numunelerine iki farklı bakteri ve bir adet mantar kullanılarak biyoliç işlemi yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda en iyi demir giderim verimi her üç numune için de *Aspergillus niger* mantarında elde edilmiştir. Bu kapsamda kinetik değerlendirmelerde bu sonuçlar üzerinden gerçekleştirilmiştir. En uygun biyoliç deney şartlarında (%1 katı oranında, 5-5,5 ortam pH'ında, 30°C ortam sıcaklığında, 150 dev/dak. karıştırma hızında, 21 gün liç süresinde ve kaolen ve feldspat için -63 µm ve kuvars kumu için -106 µm tane boyutunda) elde edilen demir çözünürlüklerinin zamana karşı değişimi Eşitlik 6.6 ve 6.7'ye göre incelenmiş ve elde edilen değerler Şekil 6.67, 6.68 ve 6.69'da verilmiştir.



Şekil 6.67. Kaolen Numunesine *Aspergillus niger* ile Biyoliç Deneyinde Fe Çözünme Hızının Zamana Karşı Değişimi



Şekil 6.68. Feldspat Numunesine *Aspergillus niger* ile Biyoliç Deneyinde Fe Çözünme Hızının Zamana Karşı Değişimi



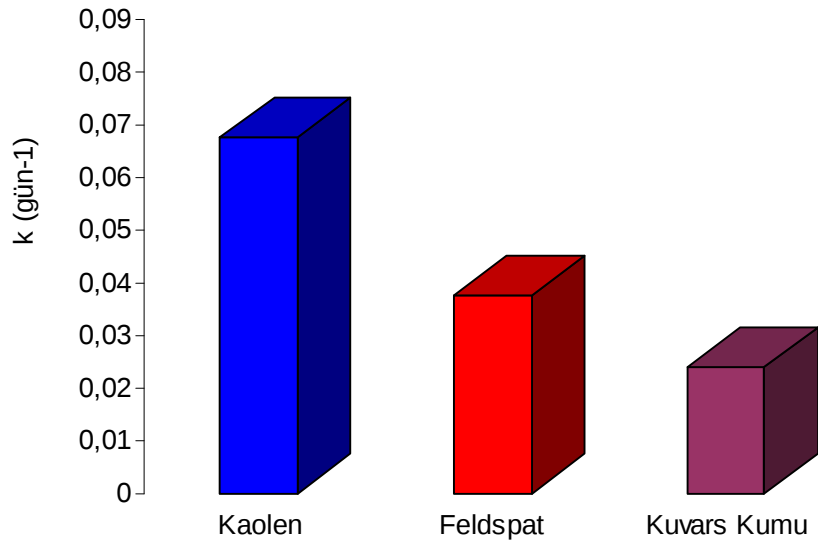
Şekil 6.69. Kuvars Kumu Numunesine *Aspergillus niger* ile Biyoliç Deneyinde Fe Çözünme Hızının Zamana Karşı Değişimi

Bu çalışmada, yukarıda belirtilen en uygun şartlarda yapılan biyoliç deneylerindeki Fe çözünürlüklerine göre çizilen üç grafikten (Şekil 6.67, 6.68 ve 6.69) elde edilen hız sabitleri (k) ve lineer regresyon katsayıları (R^2) Çizelge 6.22’de verilmiştir.

Çizelge 6.22. Üç Farklı Numuneye *Aspergillus niger* Kullanılarak Yapılan Biyoliç Deneyinde Demirin Çözünme Hız Sabitleri (k) ve Lineer Regresyon Katsayıları (R^2)

Deney Numunesi	k (gün ⁻¹)	R^2
Kaolen	0,0675	0,9103
Feldspat	0,0375	0,8538
Kuvars Kumu	0,0240	0,9059

Kaolen, feldspat ve kuvars kumu numunelerine uygulanan biyoliç işlemlerinde en iyi sonuç *Aspergillus niger* ile elde edildiğinden dolayı kinetik değerlendirme kısmında da bu deneyin verileri kullanılmıştır. Çizelge 6.22’deki sonuçlara göre her üç numunenin de demir çözünme hızlarının şematik olarak karşılaştırılması Şekil 6.70’de verilmiştir.



Şekil 6.70. Kaolen, Feldspat ve Kuvars Kumunun Kinetik Değerlendirmesinde Demir Çözünme Hızlarının Şematik Olarak Karşılaştırılması

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında; Kaltun Madencilikten (Çine-Aydın) temin edilen feldspat, Kale Maden A.Ş.'den (Çan-Çanakkale) temin edilen kaolen ve Camış Madencilik A.Ş.'ne ait Adana/Feke kuvarsit ocağından temin edilen kuvars kumu numunelerine kimyasal liç ve biyoliç işlemleri uygulanmıştır. Kimyasal liç deneylerinde oksalik asit kullanılmış ve deney sıralaması Yates-ANOVA deneysel düzen tekniğine göre yapılmıştır. Kimyasal liç deneylerinde oksalik asit derişimi, sıcaklık ve katı oranı parametreleri irdelenmiştir. Biyoliç deneylerinde ise, kaolen ve feldspat numunelerine *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* ve *A. niger*, kuvars kumu numunesinde ise sadece *A. Niger* kullanılmıştır. Biyoliç deneylerinde de başlangıç pH'ı, bakteri konsantrasyonu ve katı oranı parametreleri kinetik olarak irdelenmiştir. Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Kimyasal liç deneyleri sonucunda kaolen için en uygun deney şartı; katı oranı %15, oksalik asit derişimi 0,2 M, sıcaklık 80°C, tane boyutu -63 µm, liç süresi 120 dk.; feldspat için en uygun deney şartı; katı oranı %5, oksalik asit derişimi 0,2 M, sıcaklık 80°C, tane boyutu -63 µm, liç süresi 120 dk. ve kuvars kumu için en uygun deney şartı; katı oranı %15, oksalik asit derişimi 0,2 M, sıcaklık 80°C, tane boyutu -106 µm, liç süresi 120 dk. olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu kimyasal liç şartlarında kontrol amaçlı 3 tekrarlı deneyler yapılmış ve yapılan deneyler sonucunda elde edilen konsantreler kurutularak A.A.S. cihazında demir analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda %Fe₂O₃ giderimleri kaolen numunesi için %94,89, feldspat numunesi için %67,23 ve kuvars kumu numunesi için %97,02 olarak tespit edilmiştir.

- Kaolen numunesine *A. ferrooxidans* kullanılarak yapılan biyoliç en uygun deney şartı; başlangıç pH'ı 2, sıcaklık 30°C, bakteri konsantrasyonu %10 ve katı oranı %1 olarak belirlenmiş ve bu şartlarda kaolendeki demirin %59,44'ü giderilmiştir. Bu deneylerde ayrıca ortamdaki bakteri sayıları 6,25x10⁶'dan 3,1x10⁸'e yükselmiştir. İkinci aşama kaolen deneylerinde *A. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans*

bakterileri eşit miktarlarda karıştırılmıştır. Bu deneylerde ise en uygun deney şartı; başlangıç pH'ı 3,5, sıcaklık 35°C, bakteri konsantrasyonu %10 ve katı oranı %1 olarak belirlenmiş ve bu şartlarda kaolendeki demirin %35,79'u giderilmiştir. Bu deneylerde ayrıca ortamdaki bakteri sayıları $6,25 \times 10^6$ 'dan $2,14 \times 10^8$ 'e yükselmiştir. Son aşama kaolen deneylerinde ise, *A. niger* kullanılarak biyoliç deneyleri yapılmış ve sadece katı oranının etkisi irdelenmiştir. *A. niger* kullanılarak yapılan biyoliç en uygun deney şartı; başlangıç pH'ı 5-5,5, sıcaklık 30°C, karıştırma hızı 150 dev/dk, tane boyutu -63 µm ve katı oranı %1 olarak belirlenmiş ve bu şartlarda yapılan biyoliç deneylerinde kaolendeki demirin %77,13'ü giderilmiştir. Ayrıca deney sırasında ortamdaki oksalik ve sitrik asit derişimleri de ölçülmüş 14 g/L oksalik asit ve 3,5 g/L sitrik asit derişimi tespit edilmiştir. Kimyasal liç deneylerinde 20 g/L oksalik asit kullanıldığı göz önüne alınırsa mantarların %1 katı oranında salgıladıkları oksalik ve sitrik asit derişiminin oldukça iyi konsantrasyonda olduğu görülmektedir.

- Feldspat numunesine *A. ferrooxidans* kullanılarak yapılan biyoliç en uygun deney şartı; başlangıç pH'ı 2, sıcaklık 30°C, bakteri konsantrasyonu %15 ve katı oranı %1 olarak belirlenmiş ve bu şartlarda feldspattaki demirin %57,50'si giderilmiştir. Bu deneylerde ayrıca ortamdaki bakteri sayıları $6,25 \times 10^6$ 'dan $3,11 \times 10^8$ 'e yükselmiştir. İkinci aşama feldspat deneylerinde *A. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans* bakterileri eşit miktarlarda karıştırılmıştır. Bu deneylerde ise en uygun deney şartı; başlangıç pH'ı 3,5, sıcaklık 35°C, bakteri konsantrasyonu %10 ve katı oranı %1 olarak belirlenmiş ve bu şartlarda feldspattaki demirin %31,30'u giderilmiştir. Bu deneylerde ayrıca ortamdaki bakteri sayıları $6,25 \times 10^6$ 'dan $2,07 \times 10^8$ 'e yükselmiştir. Son aşama feldspat deneylerinde ise, *A. niger* kullanılarak biyoliç deneyleri yapılmış ve sadece katı oranının etkisi irdelenmiştir. *A. niger* kullanılarak yapılan biyoliç en uygun deney şartı; başlangıç pH'ı 5-5,5, sıcaklık 30°C, karıştırma hızı 150 dev/dk, tane boyutu -63 µm ve katı oranı %1 olarak belirlenmiş ve bu şartlarda yapılan biyoliç deneylerinde feldspattaki demirin %60,05'i giderilmiştir. Ayrıca deney sırasında ortamdaki oksalik ve sitrik asit derişimleri de ölçülmüş 11 g/L oksalik asit ve 2,3 g/L sitrik asit derişimi tespit edilmiştir. Kimyasal liç deneylerinde 20 g/L oksalik asit kullanıldığı göz önüne

alınırsa mantarların %1 katı oranında salgıladıkları oksalik ve sitrik asit derişiminin yeterli konsantrasyonda olduğu görölmektedir.

- Kuvars kumu deneylerinde, *A. niger* kullanılarak biyoliç deneyleri yapılmış ve sadece katı oranının etkisi irdelenmiştir. *A. niger* kullanılarak yapılan biyoliç en uygun deney şartı; başlangıç pH'ı 5-5,5, sıcaklık 30°C, karıştırma hızı 150 dev/dk., tane boyutu -106 µm ve katı oranı %1 olarak belirlenmiş ve bu şartlarda yapılan biyoliç deneylerinde kuvars kumundaki demirin %47,70'i giderilmiştir. Ayrıca deney sırasında ortamdaki oksalik ve sitrik asit derişimleri de ölçülmüş 8,5 g/L oksalik asit ve 1,4 g/L sitrik asit derişimi tespit edilmiştir. Kuvars kumuna yapılan biyoliç deneylerinde tane boyutu iri olduğu için yeterli verim elde edilememiştir.

- Bu çalışmada; kaolen, feldspat ve kuvars kumu numunelerine iki farklı bakteri ve bir adet mantar kullanılarak biyoliç işlemleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda en iyi demir giderim verimi her üç numune için de *Aspergillus niger* mantarında elde edilmiştir. Bu kapsamda kinetik değerlendirmelerde bu sonuçlar üzerinden gerçekleştirilmiştir. En uygun biyoliç deney şartlarında (%1 katı oranında, 5-5,5 ortam pH'ında, 30°C ortam sıcaklığında, 150 dev/dk. karıştırma hızında, 21 gün liç süresinde ve kaolen ve feldspat için -63 µm ve kuvars kumu için -300+106 µm tane boyutunda) elde edilen zamana karşı derimin çözünme hız sabitleri (k) ve lineer regresyon katsayıları sırasıyla kaolen için 0,0675 gün⁻¹ ve 0,9103, feldspat için 0,0375 gün⁻¹ ve 0,8538, kuvars kumu için ise 0,0240 gün⁻¹ ve 0,9059 olarak tespit edilmiştir.

- Ekonomik olarak kimyasal liç ve biyoliç yöntemleri irdelenecek olursa kimyasal liç deneylerinde kullanılan oksalik asidin tonu 540\$ olduğu göz önüne alındığında kimyasal liç yönteminin klasik flotasyon ile zenginleştirme yöntemine göre çok daha ekonomik olduğu görölmektedir. Biyoliç yönteminde ise mantarı üretmek için gerekli olan kimyasal maddeler dışında fazladan kimyasal kullanılmamaktadır. Ayrıca çevresel açıdan biyoliç yöntemi diğer zenginleştirme yöntemlerine göre oldukça avantajlı bir yöntemdir.

- Son olarak kaolen ve feldspatın seramik endüstrisinde kullanımında en etkili parametrelerden biri olan beyazlık testi de yapılmış ve nihai ürünlerin beyazlık değerleri tespit edilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Kaolen ve Feldspat Numunelerinin Beyazlık Değerleri

Ürünler	Besleme Malı (%)	Biyoliç Sonrası (%)	Kimyasal Liç Sonrası (%)
Kaolen	47.20	81.10	90.60
Feldspat	70.10	85.80	94.70

Çizelge 7.1'deki beyazlık değerleri ve deneyler sonucu elde edilen %Fe₂O₃ değerleri TS-5396'ya göre seramik endüstrisi için uygun değerlerde olduğu görülmektedir.

• Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneyler sonucunda her üç numunenin de deney öncesi ve deneyler sonrası kimyasal analizleri yapılarak endüstrideki kullanım standartlarına uygun olup olmadıkları incelenmiştir. Ham cevherin, kimyasal liç sonrası numunenin ve biyoliç sonrası numunenin kimyasal analiz sonuçları ve bu numunelerin endüstrideki kullanım standart değerleri sırasıyla Çizelge 7.2, 7.3 ve 7.4'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Kaolen Numunesinin Kimyasal Analizi ve Endüstrideki Standart Değerleri

Numune	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Beyazlık
Ham Kaolen	18,06	77,12	0,23	0,58	1,72	0,21	47,20
Biyoliç	20,54	71,23	eser	0,35	0,39	0,20	81,10
Kimyasal Liç	23,66	70,08	eser	0,21	0,09	0,19	90,60
Dolgu	≥20	≥45	≤1	≤0,5	≤0,5	-	≥80
Kaplama	≥30	≥45	≤1	≤0,5	≤0,5	-	≥80
Seramik	19-28	59-73	≤0,1	≤0,4	≤0,5	≤0,3	≥80
Boya	≥39	≥45	0,02	≤0,6	≤0,9	≤0,2	-
Çimento	≥20	51-75	≤0,1	≤0,5	≤0,4	≤0,5	-

Çizelge 7.3. Feldspat Numunesinin Kimyasal Analizi ve Endüstrideki Standart Değerleri

Numune	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Beyazlık
Ham Feldspat	21,87	66,59	1,10	0,39	0,12	7,97	0,45	70,10
Biyoliç	21,41	66,50	1,00	0,22	0,04	8,62	0,30	85,80
Kimyasal Liç	21,26	66,22	0,98	0,12	0,03	9,35	0,25	94,70
Seramik	20-22	≥75	≤1	≤0,2	≤0,5	≥8,5	≤0,3	≥80

Çizelge 7.4. Kuvars Kumu Numunesinin Kimyasal Analizi ve Endüstrideki Standart Değerleri

Numune	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
Ham Kuvars	2,49	92,83	1,85	0,13	0,32	1,03
Biyoliç	1,79	95,30	1,23	0,06	0,16	0,76
Kimyasal Liç	0,17	98,60	0,44	0,02	0,01	0,20
Cam Üretimi	≤0,2	≥99	-	-	≤0,1	-
Seramik Sanayi	≤8,0	≥90	-	-	≤0,5	-
Silikon Üretimi	≤0,2	≥96	-	-	≤0,2	-
Cüruf Yapıcı	≤2,0	≥90	-	-	≤1,5	-
Silika Tuğla Üretimi	≤2,8	≥95	-	-	≤1,3	-
Gaz Beton Üretimi	≤2,0	≥80	-	-	≤1,5	-
Döküm Sanayi	≤1,2	≥97	-	-	≤1,4	-

7.2. Öneriler

- Kimyasal liç deneylerinde kaolen, feldspat ve kuvars kumu için elde edilen giderim verimleri oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Her üç numune için de kimyasal liç yöntemi klasik zenginleştirme yöntemlerinin yerine kullanılabilir. Ancak tek dezavantajı çevresel açıdan sakıncalarının bulunmasıdır.

- Biyoliç deneylerinin ise feldspat ve kaolen için etkili olduğu söylenebilmektedir. Bu yöntemin kontrolü ve kullanımı zor olmakla beraber çevre

dostu bir yöntem olması ve ekonomik açıdan uygun olması kullanılabilirliğini arttırmaktadır.

- Kuvars kumu için tane boyutu çok iri olduğundan dolayı biyoliç yöntemi yeterince etkili olamamıştır. Tane boyutu azaltılarak (örneğin -45µm) optimum biyoliç şartlarında tekrar denenmelidir.

- Ayrıca biyoliç deneylerinde kullanılan *Aspergillus niger* yerine aynı organik asitleri üreten *Bacillus sp.*, *Agrobacter sp.*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas mendocina*, *Bacillus pumilus* gibi mikroorganizmalarda denenmelidir.

- Son olarak işletme bazında pilot tesis çalışmaları yapılmalı ve devamlı (continue) kolon biyoliçi, tank karıştırma liçi ya da ıyğın liçi tekniklerinden biri denenerek işletme bazında elde edilecek sonuçlara göre üretime geçilip geçilmeyeceğine karar verilmelidir. Fakat laboratuvar ortamında elde edilen sonuçlar kimyasal liç yönteminin her üç numune için de uygun olduğunu, biyoliç yönteminin ise özellikle kaolen ve feldspat için uygun olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- AKÇIL, A. ve ÇİFTÇİ, H., 2003. "Küre Bakır Cevherinin Bakteriyel Liçi" Madencilik Dergisi, 42, 4, 15-25.
- AKCIL, A., CİFTCI, H. and DEVECI, H., 2007. "Role and Contribution of Pure and Mixed Cultures of Mesophiles in Bioleaching of a Pyritic Chalcopyrite Concentrate" Minerals Engineering, 20, pp. 310-318.
- ARDA, M., 1978. "Genel Bakteriyoloji" Ankara Üniversitesi, Veterinerlik Fak. Yayınları, No: 342, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara.
- AYDOĞAN, S., 2000. "Bakteriyel ve Kostik Liç Yöntemiyle Linyitlerden Kükürt Gideriminin Araştırılması" Yüksek Lisans Tezi
- BARRETT, J. and HUGHES, M.N., 1993. "The Mechanisms of The Bacterial Oxidation of Arsenopyrite-Pyrite Mixtures: The Identification of Plant Control Parameters" Minerals Engineering, 6, pp. 969-975.
- BILLITON, A., 2000. "Recent Bioleaching Developments: Creating Value Through Innovation" Biotechnology in Mining, pp. 1-11.
- BOJINOVA, D.Y., VELKOVA, R.G., 2001. "Bioleaching of Metals from Mineral Waste Product" Acta Biotechnology, 21, 3, pp. 275-282.
- BOSECKER, K., 1997. "Bioleaching: Metal Solubilization by Microorganisms" FEMS Microbiology Reviews, 20, pp. 591-604.
- BRIERLEY, C.L., 1982. "Microbiological Mining" Scientific American, 247, 2, pp. 42-51.
- BRIERLEY, J.A. and LOCKWOOD, S.J., 1977. "The Occurrence of Thermophilic Iron-Oxidizing Bacteria in A Copper Leaching System" FEMS Letters, 2, pp. 163-165.
- BRIERLY, J.A., 1978. "Termophilic Iron-Oxidizing Bacteria Found in Copper Leaching Dumps" Applied and Environmental Microbiology, 36, pp. 523-525.
- BRINCKMAN, F.E. and OLSAN, G.J., 1986. "Chemical Principles Underlying Bioleaching of Metals from Ores and Solid Wastes and Bioaccumulation of Metals from Solutions" Biotechnology and Bioengineering Symp., 16, pp. 35-43.

- BROCK, T.D. and GUSTAFSON, J., 1976. "Ferric Iron Reduction by Sulphur and Iron Oxidizing Bacteria" *Applied and Environmental Microbiology*, 32, 4, pp. 567-571.
- BROMBACHER, C., BACHOFEN, R., BRANDL, H., 1997. "Biohydrometallurgical Processing of Solids: A Patent Review" *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48, pp. 577-587.
- CAMESELLE, C., NUNEZ, M.J. and LEMA, J.M., 1997. Leaching of Kaolin Iron-Oxides with Organic Acids" *J. Chem. Tech. Biotech.*, 70, pp. 349-354.
- CAMESELLE, C., RICART, M.T., NUNEZ, M.J. and LEMA, J.M., 2003. "Iron Removal from Kaolin: Comparison Between In Situ and Two-Stage Bioleaching Processes" *Hydrometallurgy*, 68, pp. 97-105.
- CANBAŞ, A., 1996. "Endüstriyel Mikrobiyoloji Ders Kitabı" Adana.
- CANBAZOĞLU, M., BINGOL, D. and GULER, H., 1994. "Copper Extraction from Oxide Ore by Mining Leaching Processes" 16. World Mining Congress, B-18, pp 114-124, Sofia-Bulgaria.
- CARAM, N.J., 2002. "American Society for Microbiology" and *Environmental Microbiology*, 68, 2, pp. 838-845.
- CHEN, S.Y. and LIN, J.G., 2000. "Influence of Solid Content on Bioleaching of Heavy Metals from Contaminated Sediment by *Thiobacillus spp.*" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, pp. 649-656.
- CHEN, S.Y. and LIN, J.G., 2001. "Effect of Substrate Concentration on Bioleaching of Metal-Contaminated Sediment" *Journal of Hazardous Materials*, 82, pp. 77-89.
- COLMER, A.R., and HINKLE, M.E., 1947. "The Role of Microorganisms in Acid Mine Drainage" *A Preliminary Report Science*, 106, pp. 253-266.
- CORNELIUS, S. and HURLBUT, J.R., 1982. "Mineraloji" (Çeviren: İnan, K. ve Tanyolu, E.) Cilt 2, Doyuran Matbaası, 315 s., İstanbul.
- ÇAKMAKÇI, L., KARAHAN, A. G., 1995. "Mikrobiyolojiye Giriş Kitabı" Ankara.
- ÇETİN, E.T. ve ERARSLAN, A., 1983. "Mikroorganizmaların Beslenme Gereksinimleri ve Fermentasyonda Kullanılan Besiyerlerinin Bileşimi" *Endüstriyel Mikrobiyoloji*, (Ed. E.T.Çetin), syf. 71-82.

- DAS, T., AYYAPPAN, S. and CHAUDHURY, G.R., 1999. "Factors Affecting Bioleaching Kinetics of Sulfide Ores Using Acidophilic Microorganisms" *Biometals*, 12, pp. 1-10.
- DEVECI, H., AKCIL, A. and ALP, I., 2004. "Bioleaching of Complex Zinc Sulphides Using Mesophilic and Thermophilic Bacteria: Comparative Importance of pH and Iron" *Hydrometallurgy*, 73, pp. 293-303.
- DEVECI, H., JORDAN, M.A. and POWELL, N., 2003. "Bioleaching of A Complex Sulphide Ore by Mesophilic and Extremely Thermophilic Bacteria: Statistical Analysis of Data Using Ergun's Test" 18th International Mining Congress and Exhibition of Turkey, Antalya, pp. 471-477.
- D'HUGUES, P., FOUCHER, S., CAVALLONI, P.G. and MORIN, D., 2002. "Continuous Bioleaching of Chalcopyrite Using A Novel Extremely Thermophilic Mixed Culture" *Int. J. Miner. Process.*, 66, pp. 107-119.
- DOGAN, M.Z. and OZBAYOGLU, G., 1985. "Bacterial Leaching, Bacterial Conditioning and Flotation on Desulphurization of Coal" XV. International Mineral Processing Congress, Cannes, pp. 304-314.
- DPT, 2005. "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu" DPT: 2611 - ÖİK: 622, 224 s., Ankara.
- DURUSOY, T., BOZDEMİR, T.O., ERINCIN, E. and YURUM, Y., 1997. "Biodesulfurization of Turkish Coals: Microbial Desulfurization of Mengen Lignite by The Mesophilic Microorganism *Rhodococcus Rhodochrous*" *Fuel*, 76, 4, pp. 341-344.
- DUTRIZAC, J.E. and MACDONALD, R.J.C., 1974. "Ferric Iron as A Leaching Medium" *Miner. Sci. Eng.*, 6, 2, pp. 59-100.
- EBNER, H.G., 1980. "Bacterial Leaching in an Airlift Reactor" In: *Proceedings of The International Conference on Use of Microorganisms in Hydrometallurgy*. pp: 211-217.

- EHRlich, H.L., 1986. "What Types of Microorganisms are Effective in Bioleaching, Bioaccumulation of Metals, Ore Beneficiation and Desulphurization of Fossil Fuels" *Biotechnology and Bioengineering Symp*, 16, pp. 227-237.
- EHRlich, H.L., 1991. "Microbes for Biohydrometallurgy Mineral Bioprocessing" *The Minerals Metals & Materials Society*, pp. 27-41.
- EHRlich, H.L., 1997. "Microbes and Metals" *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48, pp. 687-692.
- ERTUGAY, Z., CERTEL, M., 1992. "Biyoteknoloji I" Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Erzurum.
- GARCIA, F.J., 1998. "Bacterial Leaching of Minerals Processing and The Environment. (Gallios, G.P., Matis, K.A., eds)" *Kluwer Academic Publishers*, pp. 43-72.
- GOMEZ, C., BLAZQUEZ, M.L., BALLASTER, A., 1999. "Bioleaching of Spanish Complex Sulphide Ore Bulk Concentrate" *Minerals Engineering*, 12, 1, pp. 93-106.
- GOKCAY, C., 1983. "Microbial Metal Extraction and Recycling of Mineral Wastes" *Industrial Microbiology*, Istanbul Bayda Publication, pp. 381-396.
- GOKTEPE, F. and POOLEY, F.D., 1998. "Recovery of Copper from A Sulphide Tailings by Bacterial Leaching" *Innovations in Mineral and Coal Processing*, pp. 483-487, Balkema, Rotterdam.
- GOKTEPE, F. and POOLEY, F.D., 2003. "Bacterial Leaching of Pyrite" 18th International Mining Congress and Exhibition of Turkey (IMCET), pp. 461-464.
- HADDADIN, J., DAGOT, C. and FICK, M., 1995. "Models of Bacterial Leaching" *Enzyme and Microbial Technology*, 17, pp. 290-305.
- HANSFORD, G.S. and VARGAS, T., 2001. "Chemical and Electrochemical Basis of Bioleaching Process" *Hydrometallurgy*, 59, pp. 135-145.
- HARRISON, A.P., 1984. "The Acidophilic *Thiobacillus* and Other Acidophilic Bacteria that Share Their Habitat" *Ann. Rev. Microbiol.*, 38, pp. 265-292.
- HARTMANNOVA A. and KUHR, I., 1974. "Copper Leaching by Lower Fungi" *Rudy*, 22, pp.234-238.

- HİÇDÖNMEZ, S. ve ÇIRALI, B., 1986. “Küre Pirit Cevherinden Biyoliç Yöntemi ile Bakır Kazanımı” MTA Raporu, 38syf., Ankara.
- HOLT, J.G., KRIEG, N.R., SNEATH, P.H.A., STALEY, J.T. and WILLIAMS, S.T., 1994. “Bergey’s Manual of Determinative Bacteriology” Williams&Wilkins Publication, 9th, 754 pp.
- HOSSEINI, M.R., KOLAHDOOZAN, M., TABATABAEI, Y.S.M., OLIAZADEH, M., NOAPARAST, M., ESLAMI, A., MANAFI, Z. and ALFANTAZI, A., 2004. “Bioflotation of Sarcheshmeh Copper Ore Using *Thiobacillus Ferrooxidans* Bacteria” Minerals Engineering, 18, pp. 371-374.
- HOSSEINI, M.R., PAZOUKI, M., RANJBAR, M. and HABIBIAN, M., 2007. “Bioleaching of Iron from Highly Contaminated Kaolin Clay by *Aspergillus Niger*” Applied Clay Science, 01278, pp. 1-7.
- JIN, B., WARBURTON, K., MC-GARRY, U.P., RAMAGE, D., 2002. “Integrated Biosystems for Sustainable Development” Rural Industries Research & Development Corporation, RIRDC Publication No 01/174, RIRDC Project No MS001-14, 181 pp.
- JOHNSON, D.B., 1998. “Biodiversity and Ecology of Acidophilic Microorganisms” FEMS Microbiology Ecology, 27, pp. 307-317.
- KARAVAIKO, G.L., GOLOVACHEVA, R.S., PIVOVAROVA, T.A., TZAPLINA, I.A., VARTANJAN, N.S., 1988. “Thermophilic Bacteria of the Genus *Sulfabacillus*” Biohydrometallurgy, pp: 29-41.
- KIRIKOĞLU, S., 1990. “Endüstriyel Hammaddeler” İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 1. Baskı, Sayı: 1418, 272 s., İstanbul.
- KÖKTÜRK, U., 1991. “Endüstriyel Hammaddeler” Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, No: 205, 259 s., İzmir.
- KREBS, W., BROMBACHER, C., BOSSHARD, P.P., BACHOFEN, R. and BRANDI, H., 1997. “Microbial Recovery of Metals from Solids” FEMS Microbiology Reviews, 20, pp. 605-617.

- LEE, E.Y., CHO, K.S. and RYU, H.W., 2002. "Microbial Refinement of Kaolin by Iron-Reducing Bacteria" *Applied Clay Science*, 22, pp. 47-53.
- LEVEILLE, S.A., 2000. "Identification of Bacteria Recovered from Acid Mine Environments by Reverse Sample Genom Probing (*Thiobacillus Acidophilus*, *Thiobacillus Thiooxidans*, *Leptospirillum Ferrooxidans*, *Thiobacillus Ferrooxidans*)" MSc Thesis, 154 pp., Laurentian University of Sudbury, Canada.
- LIAO, M.X. and DENG, T.L., 2004. "Zinc and Lead Extraction from Complex Raw Sulfides by Sequential Bioleaching and Acidic Brine Leach" *Minerals Engineering*, 17, pp. 17-22.
- LUNDGREN, D.G., VALKOVA, V.M. and REED, R., 1986. "Chemical Reactions Important in Bioleaching and Bioaccumulation" *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, 16, pp. 7-21.
- LUTHER, G.W., 1987. "Pyrite Oxidation and Reduction: Molecular Orbital Theory Considerations" *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 51, pp. 1561-1571.
- MASON, L.J. and RICE, N.M., 2002. "The Adaptation of *Thiobacillus Ferrooxidans* for The Treatment of Nickel-Iron Sulphide Concentrates" *Minerals Engineering*, 15, pp. 795-808.
- MILTON, J.S. and ARNOLD, J.C., 1995. "Introduction to Probability and Statistics Principles and Applications for Engineering and The Computing Sciences" *Factorial Experiments*, Chapter 14, pp. 604-655.
- MIRAJKAR, Y.R.K., NATARAJAN, K.A. and SOMASUNDARAN, P., 1997. "Growth and Attachment of *Thiobacillus Ferrooxidans* during Sulfide Mineral Leaching" *International Journal of Mineral Processing*, 50, pp. 203-210.
- MORIN, D., 1995. "Bacterial Leaching of Refractory Gold Sulfide Ores" *Bioextraction and Biodetoriation of Metals*, pp. 25-62, Cambridge, New York.
- MOSES, C.O., NORDSTROM, D.K., HERMAN, J.S. and MILLS, A.L., 1987. "Aqueous Pyrite Oxidation by Dissolved Oxygen and by Ferric Ion" *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 51, pp. 1572-1585.

- MOUSAVI, S.M., YAGHMAEI, S., VOSSOUGH, M., JAFARI, A., ROOSTAAZAD, R. and TURUNEN, I., 2007. "Bacterial Leaching of Low-Grade ZnS Concentrate Using Indigenous Mesophilic and Thermophilic Strains" *Hydrometallurgy*, 85, pp. 59-65.
- MULLIGAN, C.N. and KAMALI, M., 2003. "Bioleaching of Copper and Other Metals from Low-Grade Oxidized Mining Ores by *Aspergillus Niger*" *J. Chem. Tech. Biotech.*, 78, pp. 497-503.
- NATARAJAN, K.A., 1990. "Electrochemical Aspects of Bioleaching of Base Metal Sulphides" *Microbial Mineral Recovery*, McGraw-Hill Co., pp. 79-106.
- NAVAKE, R., 1986. "Bacterial Leaching of Ores and Other Materials" Institut für Mikrobiologie, Technische Universität Braunschweig, Fed. Rep. Germany.
- NEMAT, M. and HARRISON, S.T.L., 2000. "A Comparative Study on Thermophilic and Mesophilic Biooxidation of Ferrous Iron" *Minerals Engineering*, 13, 1, pp. 19-24.
- OLSON, G.J., BRIERLEY, J.A. and BRIERLEY, C.L., 2003. "Bioleaching Review Part B: Progress in Bioleaching: Applications of Microbial Processes by The Minerals Industries" *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63, 3, pp. 249-257.
- OLUBAMBI, P.A., NDLOVU, S., POTGIETER, J.H. and BORODE, J.O., 2007. "Effect of Ore Mineralogy on The Microbial Leaching of Low Grade Complex Sulphide Ores" *Hydrometallurgy*, 86, pp. 96-104.
- OZBAS, T., DURUSOY, T., TANYOLAC, A. and YURUM, Y., 1993. "The Factors Affecting The Growth Kinetics of *Sulfolobus Solfataricus*, A Sulfur Removing Bacterium" *Fuel Proc. Tech.*, 33, pp. 61-75.
- OZBAYOGLU, G., HOSTEN, C., ATALAY, M.U., YILMAZ, C.H., AROL, A.I., 2000. *Mineral Processing on the Verge of the 21 st Century*. 16, 18, pp. 358-371.
- ÖNEM, Y., 1997. "Sanayi Madenleri: Tanımlar, Doğada Bulunuşları, Dünya ve Türkiye Rezervleri, Yıllık Üretimleri, İhrac ve İthal Miktarları" Kozan Ofset Yayınevi, 368 s., Ankara.

- ÖZENSOY, E., 1982. "Teknolojik ve Bilimsel Araştırmalarda Modern Deney Tasarımcılığı ve Optimizasyon Yöntemleri" M.T.A. Enstitüsü Yayınları Eğitim Serisi No: 24, s. 26-35.
- PLUMB, J.J., GIBBS, B., STOTT, M.B., ROBERTSON, W.J., GIBSON, J.A.E., NICHOLS, P.D., WATLING, H.R. and FRANZMANN, P.D., 2002. "Enrichment and Characterization of Thermophilic Acidophiles for The Bioleaching of Mineral Sulphides" Minerals Engineering, 15, pp. 787-794.
- POGLIANI, C. and DONATI, E., 1999. "The Role of Exopolymers in The Bioleaching of Non-Ferrous Metal Sulphide" Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 22, pp. 88-92.
- POOLEY, F.D., 1998. "The Role of Biohydrometallurgy in Mineral Processing" In: Proceedings of the 7 th International Mineral Processing Symposium, Innovations in Mineral and Coal Processing, pp. 435-446, İstanbul, Türkiye.
- RAPER, K.B. and FENNEL, D.I., 1965. "The Genus *Aspergillus*" Williams and Wilkins Company, Baltimore, MD.
- REZZA, I., SALINAS, E., ELORZA, M., SANZ DE TOSETTI, M. and DONATI, E., 2001. "Mechanisms Involved In Bioleaching of An Aluminosilicate by Heterotrophic Microorganisms" Process Biochemistry, 36, pp. 495-500.
- ROHWERDER, T., GEHRKE, T., KINZHER, K. and SAND, W., 2003. "Bioleaching Review Part A: Progress in Bioleaching: Fundamentals and Mechanisms of Bacterial Metal Sulfide Oxidation" Applied Microbiology and Biotechnology, 63, 3, pp. 239-248.
- ROSSI, G., 1990. "Biohydrometallurgy" McGraw-Hill Co., New York.
- ROSSI, G., 1993. "Biodepyritization of Coal: Achievements and Problems" Fuel, 72, pp. 1581-1592.
- RUDOLFS, W., and HELBRONNER, A., 1922. "Oxidation of Pyrites by Microorganisms and Their Use for Making Mineral Phosphates Available" Soil Science, 14, pp. 135-147.

- SAMPSON, M.I., PHILLIPS, C.V. and BLAKE, R.C., 2000. "Influence of The Attachment of Acidophilic Bacteria During The Oxidation of Mineral Sulfides" *Minerals Engineering*, 13, 4, pp. 373-389.
- SAND, W., GEHRKE, T., JOZSA, P.G. and SCHIPPERS, A., 2001. "Biochemistry of Bacterial Leaching: Direct Versus Indirect Bioleaching" *Hydrometallurgy*, 59, pp. 159-175.
- SARIİZ, K. ve NUHOĞLU, İ., 1992. "Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği" Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, No: 62, 452 s., Eskişehir.
- SCHIPPERS, A., JOZSA, P.G. and SAND, W., 1996. "Sulphur Chemistry in Bacterial Leaching of Pyrite" *Applied and Environmental Microbiology*, 62, 9, pp. 3424-3431.
- SCHIPPERS, A. and SAND, W., 1999. "Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur" *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 1, pp. 319-321.
- SEIFELNASSR, A.A.S ve ABOUZEID, A.Z.M., 2000. "Cevher Hazırlamada Yeni Eğilimler: Bakteriyel Aktivitelerin Kullanımı" *Ore Dressing*, 4, syf. 17-41.
- SOLISIO, C., LODI, A. and VEGLIO, F., 2002. "Bioleaching of Zinc and Aluminium from Industrial Waste Sludges by Means of *Thiobacillus Ferrooxidans*" *Waste Management*, 22, pp. 667-675.
- STYRIAKOVA, I. and STYRIAK, I., 2000. "Iron Removal from Kaolins by Bacterial Leaching" *Ceramics*, 44, pp. 135-141.
- STYRIAKOVA, I., STYRIAK, I., MALACHOVSKY, P. and LOVAS, M., 2006. "Biological, Chemical and Electromagnetic Treatment of Three Types of Feldspar Raw Materials" *Minerals Engineering*, 19, pp. 348-354.
- TELEFONCU, A., 1995. "Biyoteknoloji" Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No:152, İzmir.
- TEMUR, S., 2001. "Endüstriyel Hammaddeler" Çizgi Kitabevi, 3. Baskı, 386 s., Konya.

- TORMA, A.E., 1977. "The Role of *Thiobacillus Ferrooxidans* in Hydrometallurgical Processes" Adv. Biochem. Eng., 6, pp. 1-37.
- TORMA, A.E. and BOSECKER, K., 1982. "Progress in Industrial Microbiology" Metals&Materials Society, 16, pp. 77-105.
- TORMA , A.E., 1991. "New Treends in Biohydrometallurgy Mineral Bioprocessing" The Minerals Metals & Materials Society, pp.43-55.
- TRIBUTSCH, H., 2001. "Direct Versus Indirect Bioleaching" Hydrometallurgy, 59, pp. 177-185.
- UBALDINI, S., PIGA, L., FORNARI, P. and MASSIDDA, R., 1996. "Removal of Iron from Quartz Sands: A Study by Column Leaching Using A Complete Factorial Design" Hydrometallurgy, 40, pp. 369-379.
- VEGLIO, F., PASSARIELLO, B., TORO, L. and MARABINI, A.M., 1996. "Development of A Bioleaching Process for A Kaolin of Industrial Interest by Oxalic, Ascorbic and Sulfuric Acids: Preliminary Study Using Statistical Methods of Experimental Design" Ind. Eng. Chem. Res., 35, pp. 1680-1687.
- VEGLIO, F., 1997. "Factorial Experiments in The Development of a Kaolin Bioleaching Process Using Thiourea In Sulfuric Acid Solutions" Hydrometallurgy, 45, pp. 181-197.
- VEGLIO, F., BEOLCHINI, F., NARDINI, A. and TORO, L., 2000. "Bioleaching of Pyrite Ore by *Sulfooxidans* Strain: Kinetic Analysis" Chemical Engineering Science, 55, 783-795.
- VIJAYALAKSHMI, S.P. and RAICHUR, A.M., 2002. "Bioflocculation of High-Ash Indian Coals Using *Paenibacillus Polymyxa*" Int. J. Miner. Process., 67, pp. 199-210.
- WOODS, D., RAWLINGS, E.D., 1989. "Revolution in Biotechnology" Bacterial Leaching and Biomining, 7, 82, pp. 634-637.
- YURT MADENCİLİĞİNİ GELİŞTİRME VAKFI, 1999. "Türkiye'nin Maden Potansiyeli ve Değerlendirilmesi Raporu" Yurt Madenciligini Geliştirme Vakfı Yayınları, ISBN 975-7946-12-5, 44s.

YAHYA, A. and JOHNSON, D.B., 2002. "Bioleaching of Pyrite At Low pH and Low Redox Potentials by Novel Mesophilic Gram-Positive Bacteria" *Hydrometallurgy*, 63, pp. 181-188.

ÖZGEÇMİŞ

05.11.1976 tarihinde Giresun'un Eynesil ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Türkiye'nin çeşitli yerlerinde tamamladı. 1998 yılında Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başlayarak aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2002 yılında Yüksek Lisans eğitimini tamamlayarak Maden Yüksek Mühendisi unvanını aldı ve aynı yıl Doktora eğitimine başladı. Halen Doktora eğitimine devam etmekte olan Volkan İhsan ARSLAN, evli ve bir erkek çocuk babasıdır. İngilizce bilmektedir.

VOLKAN İHSAN ARSLAN'A AİT YAYIN LİSTESİ

Uluslararası Dergilerdeki Makaleler (Science Citation Index (SCI))

1. Oktay Bayat, **Volkan Arslan**, Belgin Bayat and Colin Poole, 2004. *Application of a flocculation-ultrafiltration process for bacteria (desulfovibrio-desulfuricans) removal from industrial plant process water*, Biochemical Engineering Journal, Vol: 18, pp. 105-110.
2. Oktay Bayat and **Volkan Arslan**, 2004. *Statistical analysis in Turkish chromite mining*, Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol: 33, pp. 323-327.
3. Oktay Bayat, **Volkan Arslan** and Yakup Cebeci, 2006. *Combined application of different collectors in the flotation concentration of Turkish feldspars*, Minerals Engineering, Vol: 19, No: 1, pp. 98-101.
4. Metin Ucurum, **Volkan Arslan**, Huseyin Vapur, Oktay Bayat and Vedat Arslan, 2006. *Recovery of unburned carbon from lime calcination process using statistical technique*, Fuel Processing Technology, 87, pp. 1117-1121.
5. Oktay Bayat, Huseyin Vapur and **Volkan Arslan**, 2007. *Upgrading silica/glass sand concentrate applying cationic flotation*, Asian Journal of Chemistry, Vol: 19, No: 3, pp. 1167-1175.

6. Oktay Bayat, Efsun Sever, Belgin Bayat, **Volkan Arslan** and Colin Poole, 2008. *Bioremediation of zinc and iron from steel plant waste using acidithiobacillus ferrooxidans*, Applied Biochemistry and Biotechnology (in press)

Ulusal Dergilerdeki Makaleler

1. Bayat., O., Bayat, B., Vapur, H., **Arslan, V.** ve Uçurum M., 2005. *Cam sanayi atıklarının uçucu kül ile koagülasyonu*, T.M.M.O.B., Maden Mühendisleri Odası, Madencilik Dergisi, Cilt 44, No: 3, 19-24, Ankara.
2. **Volkan Arslan** ve Oktay Bayat, 2008. *Feldspattaki demirin oksalik asit liçi ile uzaklaştırılması*, T.M.M.O.B., Maden Mühendisleri Odası, Madencilik Dergisi, Cilt 47, No: 1, 35-41, Ankara.
3. **Volkan Arslan** ve Oktay Bayat, 2008. *Kimyasal liç ve biyoliç yöntemleri ile kaolen cevherinin zenginleştirilmesi*, Kıl Bilimleri Dergisi (KİBİTED), Ankara (basımda)

Uluslararası Sempozyum / Kongre / Konferans Bildirileri

1. **V.Arslan** and O. Bayat, 2002. *Treatment of cooling water for bacteria removal in the glass industry*, IXth International Mineral Processing Symposium, 2002, 229-230, Cappadocia-Turkey.
2. **V. Arslan** and O. Bayat, 2004. *Statistical process control in Turkish chromite mining*, 10th International Mineral Processing Symposium, 285–293, Cesme, Izmir.
3. O.Bayat, H. Vapur, **V. Arslan**, M. Anil, S. Sakatoglu and H. Yavas, 2006. *Upgrading of chromite concentrate by high intensity dry magnetic separation*, XXIII International Mineral Processing Congress, 371-375, Istanbul.

3.3.2. Ulusal Sempozyum / Kongre / Konferans Bildirileri

1. Bayat, O., Vapur, H., Kılıç, Ö., **Arslan, V.** ve Akarsu, H., 2001. *Feke-Adana kuvars kumtaşı flotasyonunda öğütmenin etkisi*, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 283-288, İzmir.

2. O. Bayat, **V. Arslan**, H. Vapur ve M. Uçurum, 2004. *Kuvars kumu kirleticilerinin oksalik asit liçi ile uzaklaştırılması*, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 179–184, İzmir.
3. **V. Arslan**, O. Bayat, H. Vapur ve M. Uçurum, 2007. *Cevher hazırlama atık barajlarında taşma ve güvenlik önlemleri*, Yeraltı ve Yerüstü Maden İşletmelerinde İş Sağlığı ve Güvenliği Sempozyumu, 57-66, Adana.
4. H. Vapur, M. Uçurum, O. Bayat ve **V. Arslan** 2007. *Madencilik çalışmaları kaynaklı başlıca ağır metaller ve uzaklaştırma yöntemleri*, Yeraltı ve Yerüstü Maden İşletmelerinde İş Sağlığı ve Güvenliği Sempozyumu, 167-180, Adana.
5. M. Uçurum, H. Vapur, O. Bayat, **V. Arslan** ve F. Ürün, 2007. *Fosil bazlı katı yakıtların yakıldığı sanayi tesislerinden açığa çıkan yanmamış karbon içerikli atıklar ve değerlendirilmesi*, Yeraltı ve Yerüstü Maden İşletmelerinde İş Sağlığı ve Güvenliği Sempozyumu, 285-292, Adana.