

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Efsun SEVER

**İSKENDERUN DEMİR ÇELİK FABRİKASI ATIKLARINA BİYOLİÇ
UYGULAMASI**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2006

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İSKENDERUN DEMİR ÇELİK FABRİKASI ATIKLARINA BİYOLİÇ
UYGULAMASI**

Efsun SEVER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Bu tez/...../..... Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği /Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.**

İmza..... İmza..... İmza.....

Prf. Dr. Oktay BAYAT Prof. Dr. Birgül YAZICI Prof. Dr. Sadık DİNÇER

DANIŞMAN ÜYE ÜYE

İmza..... İmza.....

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM Öğr. Görv. Dr. Hüseyin VAPUR

ÜYE ÜYE

Bu tez Enstitümüz Maden Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür**

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İSKENDERUN DEMİR ÇELİK FABRİKASI ATIKLARINA BİYOLİÇ UYGULAMASI

Efsun SEVER

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Oktay BAYAT

Yıl: 2006, Sayfa: 118

Jüri : Prof. Dr. Oktay BAYAT
: Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Sadık DİNÇER
: Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM
: Öğr. Görv. Dr. Hüseyin VAPUR

Bu çalışmada, İskenderun Demir Çelik Fabrikası atık malzemesine biyoliç ve kimyasal liç yöntemleri uygulanmıştır. Biyoliç işleminde kullanılan bakteri (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) DSMZ kültür koleksiyonundan temin edilmiştir. Katı oranı, bakteri yoğunluğu ve tane boyutunun biyoliç işlemi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Her araştırılan parametrede; pH, elektrik iletkenliği (mV), sıcaklık, bakteri sayıları, Fe ve Zn miktarları ölçülmüştür. Kimyasal liç deneylerinde ise ANOVA-Yates test tekniği kullanılarak katı oranı, sıcaklık, tane boyutu ve asit oranının Fe-Zn ekstraksiyonları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Biyoliç işleminde katı oranının artışıyla Fe ve Zn çözünme verimleri düşmüş, bakteri yoğunluğu artışı ve tane boyutundaki azalma ile de Fe ve Zn çözünme verimleri artış göstermiştir. Kimyasal liç işleminde sıcaklık ve asit oranının, etkin parametreler olduğu ortaya çıkmıştır. Biyoliç uygulamasında %37 Fe, %35 Zn giderimi/kazanımı, kimyasal liçte ise %51 Fe, %85 Zn giderimi/kazanımı sağlanmıştır. Biyoliç işleminde elde edilen reaksiyon hız katsayısı k değerleri, Zn ve Fe için sırasıyla 0.0009, 0.0007 gün⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyoliç, Kimyasal Liç, *A. ferrooxidans*, Atık

ABSTRACT

MSc. THESIS

BIOLEACHING OF ISKENDERUN IRON-STEEL PLANT WASTE SLUDGES

Efsun SEVER

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

Supervisor: Prof. Dr. Oktay BAYAT

Year: 2006, Pages: 118

Jury : Prof. Dr. Oktay BAYAT
: Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Sadık DİNÇER
: Assoc. Prof. Dr. Mehmet YILDIRIM
: Instructor Dr. Hüseyin VAPUR

In this study, bioleaching and chemical leaching methods were used for Iskenderun Iron-Steel Plant waste sludge. The bacteria, *A. Ferrooxidans*, used in bioleaching, obtained from DSMZ. The effects of solids rate, bacterium density and particle size were investigated on the bioleaching process. For each parameter applied, pH, mV, temperature, bacteria quantity, Fe and Zn content were measured. Using ANOVA-Yates test technique, the effects of solids rate, temperature, particle size and acid rate were investigated on the chemical leaching process. Solids rate increased with decreasing dissolution rates of Fe and Zn, increase of bacteria quantity and decrease of particle size resulted in increasing dissolution rates of Fe and Zn on the bioleaching process. Acid rate and temperature were affecting parameters on the chemical leaching. The removal/recovery of metals was determined as: 37% Fe and 35% Zn for bioleaching; 51% Fe and 85% Zn for chemical leaching. Values of k were determined as 0.0009 and 0.0007 day⁻¹ for Zn and Fe on the bioleaching process, respectively.

Key Words: Bioleaching, Chemical leaching, *A. ferrooxidans*, Waste sludge

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca deneysel çalışmalarında gerekli ortamı hazırlayan, değerli bilgileri ile bana ışık tutan tez danışman hocam sayın Prof. Dr. Oktay BAYAT'a teşekkürlerimi sunarım.

Maden Mühendisliği Bölümü imkânlarından yararlanmama olanak sağlayan Bölüm Başkanımız sayın Prof. Dr. Mesut ANIL'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince değerli bilgileri ile bana yol gösteren ve bakteri üretim aşamasında değerli yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Sadık DİNÇER'e teşekkür ederim.

Bahçe Bitkileri Bölümü laboratuvarında gerekli cihazların kullanılmasına olanak sağlayan Doç. Dr. Yeşim YALÇIN MENDİ'ye teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım ve tez yazım aşamasındaki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Volkan ARSLAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Teknisyen Ertuğrul ÇANAKÇI ve Arş. Gör. Mehmet TÜRKMENOĞLU'na teşekkür ederim.

Tez çalışması süresince desteklerini esirgemeyen Gıda Yüksek Mühendisi Hanife ÇAKIRÖZ, Jeoloji Mühendisi Oral ÖZANDAÇ ve Nurten SEVİMLİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Nezahat SEVER, babam Mustafa SEVER ve kardeşim Mehmet SEVER'e ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler.....	5
1.1.1. Kimyasal Özellikleri.....	6
1.1.2. Fiziksel Özellikleri.....	7
1.2. Çinkonun Bulunuşu.....	8
1.2.1. Çinko Mineralleri.....	9
1.2.1.1. Sfalerit.....	9
1.2.1.2. Smitsonit.....	10
1.2.1.3. Hemimorfit.....	11
1.2.1.4. Zinkit.....	11
1.2.1.5. Vilemit.....	11
1.2.1.6. Wurtzit.....	12
1.2.1.7. Voltzin.....	12
1.2.1.8. Franklinit.....	12
1.2.1.9. Hidrozinkit.....	12
1.3. Çinko Yataklarının Oluşumu.....	13
1.3.1. Hidrotermal Çinko Yatakları.....	13
1.3.2. Hidrotermal-Sedimanter Çinko Yatakları.....	14
1.3.3. Volcano-Sedimanter Çinko Yatakları.....	14
1.3.4. Sedimanter Çinko Yatakları.....	14
1.3.5. Lateral-Segregasyon Çinko Yatakları.....	15
1.3.6. Karstik Çinko Yatakları.....	15
1.4. Türkiye Çinko-Kurşun Yatakları.....	15

1.4.1. Biga Yarımadası Çinko-Kurşun Yatakları.....	16
1.4.2. Bayındır (İzmir) Yöresi Çinko-Kurşun Yatakları.....	16
1.4.3. Simav (Kütahya) Çinko-Kurşun Yatakları.....	16
1.4.4. Doğu Karadeniz Çinko-Kurşun Yatakları.....	17
1.4.5. Bolkardağı Çinko-Kurşun Yatakları.....	17
1.4.6. Horzum (Kozan-Adana) Çinko-Kurşun Yatakları.....	17
1.4.7. Aladağ (Yahyalı-Kayseri) Çinko-Kurşun Yatakları.....	18
1.5. Çinkonun Kullanım Alanları.....	18
1.6. Dünya Çinko Rezervleri.....	18
1.6.1. Dünya Çinko Üretimi.....	20
1.6.2. Dünya Çinko Tüketimi.....	21
1.7. Kurşun-Çinko Cevherlerinin Zenginleştirme Yöntemleri.....	22
1.7.1. Yoğunluk Farkına Dayalı Zenginleştirme.....	22
1.7.2. Flotasyonla Zenginleştirme.....	22
1.8. Biyoliç.....	24
1.8.1. Biyoliçte Kullanılan Mikroorganizmalar.....	25
1.8.1.1. <i>Acidithiobacillus Ferrooxidans</i>	27
1.8.1.2. <i>Acidithiobacillus Thiooxidans</i>	29
1.8.1.3. <i>Leptosprillum Ferrooxidans</i>	30
1.8.1.4. Termofilik Biteriler.....	31
1.9. Biyoliç Mekanizmaları.....	32
1.9.1. Doğrudan (Direk) Bakteriyel Liç.....	32
1.9.2. Dolaylı (İndirek) Bakteriyel Liç.....	34
1.10. Biyoliçi Etkileyen Fatörler.....	35
1.10.1. Besi Ortamı.....	35
1.10.2. Oksijen (O ₂) ve Karbondioksit (CO ₂).....	36
1.10.3. pH.....	36
1.10.4. Sıcaklık.....	36
1.10.5. Liç Minerallerinin Kimyası ve Mineralojisi.....	37
1.10.6. Tane Boyutu.....	37
1.10.7. Organik Bileşikler.....	37

1.10.8. Ağır Metaller.....	38
1.11. Bakteriyel Gelişme.....	38
1.11.1. Kuluçka Evresi.....	39
1.11.2. Çoğalma Evresi.....	39
1.11.3. Durma Evresi.....	39
1.11.4. Ölüm Evresi.....	40
1.12. Biyoliç Uygulamaları.....	40
1.12.1. Laboratuar Uygulamaları	40
1.12.1.1. Perkulator Liçi.....	40
1.12.1.2. Süspansiyon Liçi.....	41
1.12.1.3. Kolon Liçi.....	42
1.12.2. Endüstriyel Uygulamalar.....	43
1.12.2.1. Yığma Liçi.....	43
1.12.2.2. Yığın Liçi.....	44
1.12.2.3. Yerinde Liç.....	45
1.12.2.4. Tank Liçi.....	46
1.13. Biyoliğin Geleceği.....	46
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	48
3. MATERYAL VE METOD.....	54
3.1. Bakteri Kültürleri ve Gelişme Ortamları.....	54
3.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	55
3.3. Analiz Yöntemleri.....	57
3.4. Bakteri Sayımı.....	57
3.5. Biyoliç Deneyleri.....	57
3.6. Kimyasal Liç Deneyleri.....	58
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	60
4.1. Biyoliç Aktivitesinin Farklı Katı Miktarlarında Değişimi.....	60
4.1.1. Bakteri Sayısının Farklı Katı Miktarlarında Değişimi.....	60
4.1.2. Farklı Katı Miktarlarındaki Ortam pH'ı.....	62
4.1.3. Farklı Katı Miktarlarındaki Potansiyel Değişim.....	64
4.1.4. Farklı Katı Miktarlarındaki Ortam Sıcaklığı.....	65

4.1.5. Çözünmüş Demirin Farklı Katı Miktarlarında Değişimi.....	66
4.1.6. Çözünmüş Çinkonun Farklı Katı Miktarlarında Değişimi.....	68
4.2. Biyoliç Aktivitesinin Farklı Bakteri Yoğunluklarında Değişimi.....	70
4.2.1. Bakteri Sayısının Farklı Bakteri Yoğunluklarında Değişimi.....	70
4.2.2. Farklı Bakteri Yoğunluklarındaki Ortam pH'ı.....	72
4.2.3. Farklı Bakteri Yoğunluklarındaki Potansiyel Değişim.....	74
4.2.4. Farklı Bakteri Yoğunluklarındaki Ortam Sıcaklığı.....	75
4.2.5. Çözünmüş Demirin Farklı Bakteri Yoğunluklarında Değişimi.....	75
4.2.6. Çözünmüş Çinkonun Farklı Bakteri Yoğunluklarında Değişimi.....	77
4.3. Biyoliç Aktivitesinin Farklı Tane Boyutlarında Değişimi.....	79
4.3.1. Bakteri Sayısının Farklı Tane Boyutlarında Değişimi.....	80
4.3.2. Farklı Tane Boyutlarındaki Ortam pH'ı.....	82
4.3.3. Farklı Tane Boyutlarındaki Potansiyel Değişim.....	83
4.3.4. Farklı Tane Boyutlarındaki Ortam Sıcaklığı.....	84
4.3.5. Çözünmüş Demirin Farklı Tane Boyutlarında Değişimi.....	85
4.3.6. Çözünmüş Çinkonun Farklı Tane Boyutlarında Değişimi.....	87
4.4. Biyoliç Aktivitesinin Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Değişimi.....	89
4.4.1. Bakteri Sayısının Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Değişimi.....	90
4.4.2. Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğundaki Ortam pH'ı.....	92
4.4.3. Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğundaki Potansiyel Değişim.....	93
4.4.4. Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğundaki Ortam Sıcaklığı.....	94
4.4.5. Çözünmüş Demirin Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Değişimi.....	95
4.4.6. Çözünmüş Çinkonun Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Değişimi.....	97
4.5. Kinetik.....	99

4.6. Kimyasal Liç.....	102
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	109
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	116
EKLER.....	117

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Çinko Metalinin Kimyasal Özellikleri.....	7
Çizelge 1.2. Çinko Metalinin Fiziksel Özellikleri.....	7
Çizelge 1.3. Yaygın Çinko Mineralleri	9
Çizelge 1.4. Dünya Çinko Rezervleri	19
Çizelge 1.5. Kıtalar Göre 1995-98 Yılları Arası Çinko Metal Üretimleri	21
Çizelge 1.6. 1992-1998 Yılları Arası Dünya Metal Çinko Tüketimleri	21
Çizelge 3.1. A. <i>Ferrooxidans</i> için Uygun Besi Ortamı.....	54
Çizelge 3.2. Atık Numunenin Kimyasal Analiz Sonuçları.....	56
Çizelge 3.3. 2 ⁴ için Yates Deney Düzenneği.....	59
Çizelge 4.1. Farklı Katı Miktarlarında Gerçekleşen Biyoliç Deney Koşulları.....	60
Çizelge 4.2. %1, %3, %5 Katı Miktarlarında Fe Giderim Verimleri.....	67
Çizelge 4.3. %1, %3, %5 Katı Miktarlarında Zn Çözünme Verimleri.....	69
Çizelge 4.4. Farklı Bakteri Yoğunluklarında Gerçekleşen Biyoliç Deney Koşulları.....	70
Çizelge 4.5. %5, %10, %15 Bakteri Yoğunluklarında Fe Giderim Verimleri.....	77
Çizelge 4.6. %5, %10, %15 Bakteri Yoğunluklarında Zn Giderim Verimleri.....	79
Çizelge 4.7. Farklı Tane Boyutlarında Gerçekleşen Biyoliç Deney Koşulları.....	80
Çizelge 4.8. 45, 63, 75 µm Tane Boyutlarında Fe Giderim Verimleri.....	87
Çizelge 4.9. 45, 63, 75 µm Tane Boyutlarında Zn Giderim Verimleri.....	89
Çizelge 4.10. Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Gerçekleşen Biyoliç Deney Koşulları.....	90
Çizelge 4.11. 38, 45, 63 µm Tane Boyutlarında Fe Giderim Verimleri.....	97
Çizelge 4.12. 38, 45, 63 µm Tane Boyutlarında Zn Çözünme Verimleri.....	98
Çizelge 4.13. Biyoliç İşlemi Uygulanmış Numunenin Kimyasal Analizi.....	99
Çizelge 4.14. Biyoliç İşleminde Fe ve Zn'nun Çözünme Hızı Sabitleri (k) ve Lineer Regresyon Katsayıları (R ²).....	101
Çizelge 4.15. Optimum Kimyasal Liç Süresi Deney Koşulları.....	102

Çizelge 4.16. Deneysel Hatanın Hesaplanmasında Kullanılan Değişkenlerin	
Standart Değerleri (Fe).....	105
Çizelge 4.17. Deneysel Hatanın Hesaplanmasında Kullanılan Değişkenlerin	
Standart Değerleri (Zn).....	106
Çizelge 4.18. Kimyasal Liç Uygulanmış Numunesinin Kimyasal Analizi.....	107

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Çinko Metali.....	6
Şekil 1.2 Smitsonit	8
Şekil 1.3. Sfalerit	10
Şekil 1.4. <i>Acidithiobacillus Ferrooxidans</i>	27
Şekil 1.5. <i>Acidithiobacillus Ferrooxidans</i> 'ın Ferros Demiri Oksitlemesi.....	28
Şekil 1.6. Fe(OH) ₃ Çökmesi.....	29
Şekil 1.7. <i>Acidithiobacillus Thiooxidans</i>	30
Şekil 1.8. <i>Leptospirillum Ferrooxidans</i>	30
Şekil 1.9. <i>Sulfolobus</i>	31
Şekil 1.10. Metal Sülfürlerin <i>Thiobacillus</i> ile Direk Çözünmesi	33
Şekil 1.11. Bakteriyel Gelişmenin Grafiksel Gösterimi.....	38
Şekil 1.12. Perkolator Liçi.....	41
Şekil 1.13. Kolon Liçi	42
Şekil 1.14. Yığma Liçi.....	44
Şekil 1.15. Yıgın Liçi	45
Şekil 1.16. Yerinde Liç	46
Şekil 3.1. <i>Acidithiobacillus Ferrooxidans</i> 7. Gün Sonundaki Demir Oksidasyonu.....	55
Şekil 3.2. Numunenin Elek Altı-Elek Üstü Eğrileri.....	56
Şekil 4.1. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Yapılan Biyoliç Deneyinde Farklı Katı Miktarlarında Elde Edilen Bakteri Sayıları.....	61
Şekil 4.2. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Miktarlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH'ı.....	63
Şekil 4.3. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Miktarlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim.....	64
Şekil 4.4. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Miktarlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam Sıcaklığı.....	65
Şekil 4.5. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Miktarlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Fe Konsantrasyonları.....	66

Şekil 4.6. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Katı Miktarlarında Yapılan Biyoliç	
Deneyinde Çözeltideki Toplam Zn Konsantrasyonları.....	68
Şekil 4.7. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Yapılan Biyoliç Deneyinde Farklı	
Bakteri Yoğunluklarında Elde Edilen Bakteri Sayıları.....	72
Şekil 4.8. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Yoğunluklarında	
Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH'ı.....	73
Şekil 4.9. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Yoğunluklarında	
Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişimi.....	74
Şekil 4.10. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Yoğunluklarında	
Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam Sıcaklığı.....	75
Şekil 4.11. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Yoğunluklarında Yapılan	
Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Fe Konsantrasyonları.....	76
Şekil 4.12. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Bakteri Yoğunluklarında Yapılan	
Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Zn Konsantrasyonları.....	78
Şekil 4.13. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Yapılan Biyoliç Deneyinde Farklı Tane	
Tane Boyutlarında Elde Edilen Bakteri Sayıları.....	81
Şekil 4.14. <i>A. Ferrooxidans</i> İle Farklı Tane Boyutlarında Yapılan	
Biyoliç Deneyinde Ortam pH'ı.....	82
Şekil 4.15. <i>A. Ferrooxidans</i> İle Farklı Tane Boyutlarında Yapılan	
Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim.....	84
Şekil 4.16. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Tane Boyutlarında Yapılan	
Biyoliç Deneyinde Ortam Sıcaklığı.....	85
Şekil 4.17. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Tane Boyutlarında Yapılan	
Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Fe Konsantrasyonları.....	86
Şekil 4.18. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Tane Boyutlarında Yapılan	
Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Zn Konsantrasyonları.....	88
Şekil 4.19. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Yapılan Biyoliç Deneyinde Farklı Tane	
Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Elde Edilen Bakteri	
Sayıları.....	91
Şekil 4.20. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri	
Yoğunluğunda Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH'ı.....	93

Şekil 4.21. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim.....	94
Şekil 4.22. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam Sıcaklığı.....	95
Şekil 4.23. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Fe Konsantrasyonları.....	96
Şekil 4.24. <i>A. Ferrooxidans</i> ile Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Zn Konsantrasyonları.....	98
Şekil 4.25. <i>A. Ferrooxidans</i> Tarafından Etkilenen Çinko Parçacıkları	99
Şekil 4.26. Biyoliç İşleminde Fe Çözünme Hızının Zamana Karşı Değişimi.....	100
Şekil 4.27. Biyoliç İşleminde Zn Çözünme Hızının Zamana Karşı Değişimi.....	101
Şekil 4.28. Kimyasal Liç Ön Deneme Toplam Fe Konsantrasyonları.....	102
Şekil 4.29. Kimyasal Liç Ön Deneme Toplam Zn Konsantrasyonları.....	103
Şekil 4.30. Deney Sonuçları ile Hesaplanan Değerler Model (Eşitlik 4.4) Arasındaki İlişki (Fe).....	107
Şekil 4.31. Deney Sonuçları ile Hesaplanan Değerler Model (Eşitlik 4.5) Arasındaki İlişki (Zn).....	108

1. GİRİŞ

Mikrobiyoloji; botanik ve zooloji gibi biyolojinin dinamik kollarından birisi olup, mikroskobik ve konusu ile ilgili makroskobik canlıları, bunların faaliyetlerini, çevredeki fonksiyonlarını inceleyen bir bilim dalıdır. Genetik, biyokimya, moleküler biyoloji gibi temel bilimlerdeki gelişmeye paralel olarak derinlik kazanmaktadır (Çakmakçı ve ark, 1995).

Uygulama alanları bakımından mikrobiyoloji:

- Tıbbi Mikrobiyoloji
- Veteriner Mikrobiyoloji
- Toprak Mikrobiyolojisi
- Deniz Mikrobiyolojisi
- Gıda Mikrobiyolojisi
- Endüstriyel Mikrobiyoloji

bölümlerine ayrılmaktadır. 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 sahiptir. Biyolojik proseslerin endüstriyel üretim alanında uygulamaya konulması olan biyoteknoloji, çoğu kez endüstriyel mikrobiyoloji ile aynı anlamda kullanılmaktadır.

Biyoteknoloji; biyolojik prosesleri teknik metotlara ve endüstriyel üretim alanlarına uygulamaya çalışan biyoloji, biyokimya, mikrobiyolojiye ait teknik ve yöntem ile sıkı bir işbirliği içerisinde çalışan bir bilim dalıdır.

Biyoteknoloji canlı hücreler veya serbest hücre enzimleriyle yürütülen biyolojik reaksiyonları kapsamaktadır. Bir yandan bazı maddeleri elde etmek için diğer taraftan da istenmeyen maddeleri ortamdan uzaklaştırmak ve zararsız hale getirmek için uygulanan teknikleri içerir. Biyoteknoloji özellikle mikroorganizmalarla ilgili reaksiyonlardan faydalanmasının yanı sıra kısmen de olsa bitkisel ve hayvansal hücre kültürlerinden de yararlanmaktadır.

Biyoteknolojinin uygulama alanları;

- Mikroorganizmalar aracılığıyla yeni ürünlerin üretilmesi,
- Biyolojik yoldan enerji üretimi (biyogaz),
- Bazı kimyasal maddelerin biyosentezleri ve transformasyonu,
- Üretilen mikroorganizmalardan endüstride ve tıpta kullanılan enzim, vitamin ve antibiyotik üretimi,
- Şehirselle ve endüstriyel atıkların biyolojik yoldan arıtılması, değerlendirilmesi veya kazanılmasıdır (Ertugay ve ark, 1992).

Biyoteknoloji, cevherlerden metallerin ekstraksiyonu, metallerin konsantreleştirilmesi, toksik etkilerinin giderilmesi ve fosil yakıtların desülfürizasyonu için özel bir proses kullanılarak istenilen ve talep edilen özellikleri elde etmek için mikroorganizmaları kullanılır. Metaller ve mikroorganizmalar arasındaki etkileşimler son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Bunun iki önemli nedeni vardır. Birincisi; dünya metal tüketimi son kırk yılda önemli miktarda artmıştır. Bu durum bazı metallerin değerlerinin artmasına, bazılarının ise yeterli miktarda bulunmamasına neden olmuştur. İkinci olarak metallerin çevre üzerindeki toksik etkileri yoğun bir şekilde hissedilmeye başlanmıştır (Ehrlich, 1986).

Dünyanın birçok yerinde çeşitli metallere mikrobiyal liç (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 yılında önemli miktarlarda bakır kazanımı sağlamıştır (Woods ve Rawlings, 1989). Günümüzde bakteriyel liçin teknik olarak uygulandığı ülkelerden bazıları; Kanada, A.B.D, Meksika, Avusturalya, Hindistan, Yugoslavya, Romanya, Macaristan ve İspanya'dır (Naveke, 1986).

Bilinen geleneksel madencilik yöntemleri ile düşük değerli cevherler zenginleştirilememekte ve birçok proseste refrakter malzeme kullanılması yüksek enerji miktarlarına ihtiyaç duyulmasını sağlamıştır. Atık miktarının fazlalığı da çevreyi olumsuz etkilemektedir. Biyoliç prosesleri ile düşük kalitedeki cevherler ve endüstriyel atıklar zenginleştirilebilir, yüksek derecede enerji miktarlarına ihtiyaç duyulmamaktadır. Çevresel açıdan olumsuz etkileri çok azdır, sülfür ve karbondioksit emisyonları oluşmaz (Woods ve Rawlings, 1989).

Biyoliç proseslerinde kullanılan mikroorganizmaların en önemlisi olan *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü bakteri ilk defa Colmer ve Hinkle tarafından 1947 yılında asidik maden sularından izole edilmiştir. Diğer önemli mikroorganizmalar *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* ve *Sulfolobos* cinsine ait bir türdür (Woods ve Rawlings, 1989). Mikroorganizmalar metalik minerallerin parçalanmasında katalizör görevi yaparlar ve prosesi hızlandırırlar (Torma ve Bosecker, 1982).

Acidithiobacillus ferrooxidans yüksek asit içeren çözeltilerde iyi gelişme gösterir. Bu tür bakteriler ferros demiri Fe^{+2} , ferrik demire Fe^{+3} oksitleyebildiği gibi sülfür ve sülfür bileşiklerini de oksitleyebilir. Demir cevherleri yanında bakır, kurşun, nikel, kobalt, molibden ve çinko cevherlerini de oksitler. Metal sülfürler için aşağıdaki genel reaksiyonu yazabiliriz (Torma ve Bosecker, 1982).

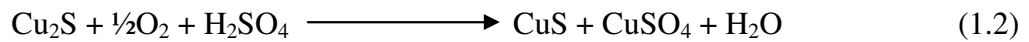
A. ferrooxidans



Bazı minerallerin biyoliç mekanizmaları aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmiştir. Bakır minerallerinin oksitlenmesi:

- Kalkositin oksitlenmesi sonucu kovellin oluşur:

A. ferrooxidans



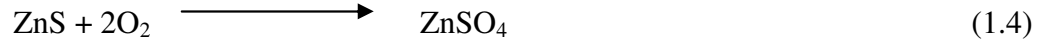
- Kovellinin oksitlenmesi sonucu bakır oluşur:

A. ferrooxidans



Çinko Oksitlenmesi:

A. ferrooxidans



Metal sülfürlerin mikroorganizmalarla oksidasyonu ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe gelişmektedir. Laboratuar ve endüstriyel alanda birçok teknik uygulama geliştirilmiştir. Bu uygulamalar sonucunda O₂ ve CO₂ geçişinin en iyi olduğu liç çözeltilerinde metal parçalanmasının yüksek değerlere ulaştığı belirlenmiştir (Torma ve Bosecker, 1982). Laboratuar çaptaki uygulamaları perkolator liçi, süspansiyon liçi ve kolon liçi olmak üzere üç grupta toplayabiliriz. Süspansiyon liçinde bir çalkalama aygıtı veya karıştırıcı ile sürekli hareket ettirilen liç ortamı devamlı olarak O₂ ihtiyacını karşılar böylece metal kazanımı yüksek değerlere ulaşır. Perkalotor ve kolon liçinde O₂ teminindeki güçlük ve yüzey oranlarındaki uyumsuzluk nedeni ile çok uzun zaman alır ayrıca metal verimi oldukça düşüktür. Endüstriyel çaptaki uygulamaları ise yığma liç, yığın liç, yerinde liç ve tank liçi olarak gruplandırabiliriz. Süspansiyon liçinin teknik boyutta uygulanışını gösteren tank liçi metal veriminin en yüksek oranlarda kazanıldığı bir prosestir ancak diğer endüstriyel ölçekteki uygulamalara nazaran daha pahalıdır (Bosecker, 1997).

Bu çalışmada; İskenderun Demir Çelik Fabrikasında açığa çıkan atık malzeme kullanılarak, biyoliç deneyleri yapılmıştır. Biyoliç deneylerinde *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü bakteri kullanılmıştır. Farklı katı oranları, bakteri yoğunlukları ve tane boyutlarının biyoliçe etkisi araştırılarak atık malzemeden Zn ve Fe giderim verimleri incelenmiştir.

1.1. Çinko Hakkında Genel Bilgiler

Çinko metalinin tarihçesi M.Ö. 5000 yılında başlar. Metal olarak bilinmeden önce bir alaşım elementi olarak metalürjisi bilinmekteydi. Dünya da bulunmuş olan en eski çinko parçası bir dini heykel olup, Transilvanya'daki Drosch şehrinde tarih öncesi Decian yerleşme bölgesinde bulunmuştur. Yapılan analizde bu parçanın %87.5 Zn , %11.5 Pb, %1 Fe içerdiği görülmüştür. 17. Yüzyıl başlarında Çinlilerin çinko izabesini gerçekleştirdiği bilinmektedir. Asya'dan ithal edilen çinko Avrupa pazarlarında çeşitli isimler altında satılmıştır. İzabe teknolojisi Çin'den 1730 yılında İngiltere'ye getirilmiş 1739'da damıtma metodu için İngiltere'de bir patent alınmış ve 1740 yılında Bristol şehrinde modern anlamda ilk izabehane kurulmuştur. A.B.D.'de ise ilk çinko 1835 yılında üretilmiş olmasına rağmen endüstriyel çapta üretime 1860 yılında başlanmıştır (DPT, 2005).

Günümüzde çinko metali birincil ve ikincil çinko olmak üzere iki farklı şekilde üretilmektedir. Birincil çinko üretiminin kaynağı cevherdir. İkincil çinkonun kaynağını ise galvaniz drosu, pres döküm artıkları, köpük veya çinko külü, çinko oksit tozu, kimyasal artıklar, alaşım tozları, klişe artıkları, çinko kırıntıları ve diğer hurda çinko malzeme artıkları oluşturmaktadır (DPT, 2005).

Günümüzde çinko; çelik, alüminyum ve bakırdan sonra Dünya'da miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride temel girdisi ana maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir-çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır. Üretilen çinko metalinin ana ürün olarak tüketildiği belli başlı beş alan vardır. Bunlar; galvanizleme, pres döküm alaşımları, pirinç ve bronz alaşımları, çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımlarıdır. Galvanizleme çinkonun miktar olarak en çok kullanıldığı alandır. Çinko ikinci en yüksek kullanımı da pres döküm alaşımlarının imalinde olmaktadır (DPT, 2005).

Çinko mavimsi, açık gri tonlarında gümüş renkli, kırılgan bir metaldir (Şekil 1.1). Elementlerin periyodik tablosunda geçiş elementleri grubunda yer alır (Addemir ve ark, 1994). Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde belirleyici bir etmendir. Dökülmüş halde sert ve kırılgandır. 120 °C’de şekillendirilebilir. Bileşiklerinde (+2) değerlikli bulunur. Oluşturduğu bileşiklerinde kovalent bağ yapar. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerdedir. Böylece çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım alanı bulur. Galvanizleme bu tür uygulamalardan biridir (DPT, 2005).



Şekil 1.1. Çinko Metali (Addemir ve ark, 1994)

1.1.1. Kimyasal Özellikleri

Çinko metalinin kimyasal özellikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir (Addemir ve ark, 1994).

Çizelge 1.1. Çinko Metalinin Kimyasal Özellikleri

Atom Numarası	30
Gurup/periyot/blok	12/4/d
Atom Ağırlığı	65.39 g/mol
Elektron Dizilimi	Ar 3d ¹⁰ 4S ²
Element Serisi	Geçiş Metalleri
İyonlaşma Enerjisi	906.4k j/mol
Atom Yarıçapı	135 pm
Mohs Sertliği	2.5

1.1.2. Fiziksel Özellikleri

Çinko metalinin fiziksel özellikleri Çizelge 1.2 'de verilmiştir (DPT, 2005).

Çizelge 1.2. Çinko Metalinin Fiziksel Özellikleri

Ergime Sıcaklığı	419.47 °C
Kaynama sıcaklığı	906 °C
Kristal yapısı	Hegzagonal
Yoğunluk	20 °C'de 7.14 g/cm ³ , erg.nok.da 6.56 g/cm ³
30 °C sıkıştırılabilirlik katsayısı	$\beta = 1.69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$
Elastiklik modülü	$E = 10000 \text{ kg/mm}^2 (20 \text{ °C})$
Burulma modülü	$F = 3935 \text{ kg/mm}^2 (20 \text{ °C})$

1.2. Çinkonun Bulunuşu

Tabiatta metalik çinko çok enderdir. Oksit, sülfid, klorit, bromit, iyodit, karbonat veya bazı kompleks bileşikler halinde bulunur. Zn konsantrasyonu ultrabazik ve asidik kayalardan çok bazik kayalarda yüksek değerler (ortalama 200 mg/L) vermektedir. Çinko ile kurşunun kimyasal yakınlıkları, bu iki elementin hemen her zaman aynı maden yatağında birlikte bulunmalarını sağlamaktadır. Çinko yataklarının oluşabildiği bütün ortamlarda kurşun yatakları da gelişebilmekte, bundan dolayı literatürde bu iki metal zenginleşmeleri çinko-kurşun yatakları olarak anılmaktadır (Temur, 2001).

Cevher yataklarının oluşumuna paralel olarak, Türkiye’de çinko-kurşun cevher ve konsantreleri oksitli ve sülfürlü olarak bulunmaktadır (DPT, 2005). Çinko yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında 23. sırada olup, yerkabuğunda ortalama 60 mg/L Zn bulunmaktadır. En çok kullanılan cevheri sfalerit (ZnS) olup, %40,50 çinko ve yaklaşık %10 Fe içerir. Diğer mineralleri smitsonit (Şekil 1.2) (çinko karbonat), hemimorfit (çinko silikat) ve franklinit’dir (Addemir ve ark, 1994).



Şekil 1.2. Smitsonit (Addemir ve ark, 1994)

1.2.1. Çinko Mineralleri

Doğada çinko metalinin üretildiği en önemli mineral sfalerittir. Genel olarak çinko minerallerinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 1.3’de verilmiştir (Uz, 1990).

Çizelge 1.3. Yaygın Çinko Mineralleri (Uz, 1990)

Mineral	Bileşim	Sertlik	Yoğunluk (gr/cm ³)	Renk
Sfalerit	ZnS (kübik)	3.5-4	4.0	Kahve, sarıkırmızı
Wurtzit	ZnS (monoklinik)	4-4.5	3.5	Kahve siyah
Zinkid	ZnO	4.5-5	5-6	Kırmızı, Turuncu
Franklinit	(Zn,Mn)FeO ₂	6	5.2	Gri, siyah
Hemimorfit	Zn ₄ (Si ₂ O ₇)(OH) ₂ H ₂ O	4.5-5	3.4-3.5	Beyaz, mavi, yeşil
Smitsonit	ZnCO ₃	5	4.3-4.5	Kirlikahve, renksiz
Hidrozinkit	Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂	4.3-5	4.5-5	Beyaz, sarı, kahve

1.2.1.1. Çinko (Sfalerit)

Formülü ZnS’dir ve teorik olarak %67 Zn ve %33 S içermektedir. Genellikle FeS ile izomorfdur (Şekil 1.3). Demir oranı bazen %20’ye kadar yükselmektedir. Siyah renkli olan bu minerale Marmatit de denilmektedir. Ayrıca CdS ve MnS de içermektedir. Çinko blend kübik sistemde kristalleşmekte ve kompakt, yaprağımsı ve ince taneli agrega halinde de bulunmaktadır. Koyu kahverengi, siyahımsı olabildiği

gibi, renksiz veya açık sarı renklerde de olabilmektedir. Çizgi rengi sarımsı veya sarı kahverengidir. Kendine özgü blend cilalıdır. Genellikle yarı saydam, safken saydamdır. Dilinimi mükemmeldir. Sertliği 3.5-4 özgül ağırlığı ise 3.9-4.2 gr/cm³ arasındadır. Çinko blend üfleç alevinde çıtırdamakta, kömür üzerinde soda ile ısıtıldığında ise sarı, soğuduktan sonra beyaz bir iz bırakmaktadır. Nitrik asitte kükürt çökeltisi oluşturarak çözünmektedir. Çinko blend başlıca, hidrotermal olarak ve kalker ile dolomitlerin ornatılması ile oluşmaktadır. Çinko blendin bozuşmasından limonit ve çinko sülfatlar, daha sonra ise çinko karbonat (simitsonit) meydana gelmektedir. Çinko karbonat 1020 °C' nin üzerinde wurtzite dönüşmektedir. Genellikle galen, kalkopirit, pirit, kuvars, kalsit, flüorit ve barit ile birlikte bulunmaktadır. En büyük sfalerit yatakları Kuzey Amerika, Almanya, Meksika, Avustralya, Kanada, Macaristan ve Türkiye'de bulunmaktadır (DPT, 2005).



Şekil 1.3. Sfalerit (Addemir ve ark, 1994).

1.2.1.2. Smitsonit

ZnCO₃ kimyasal formülünde olup, hegzagonal sistemde kristalleşmektedir. Genellikle yumrulu, böbreğimsi veya damlataşları andıran agregalar şeklinde bulunmaktadır. Önemli çinko minerali olan simitsonit, kalamın, hidrozinkit, kalsit,

dolomit gibi minerallerle birlikte bulunmaktadır. Renksiz, beyaz sarımsı kahverengi, yeşilimsi, mavimsi renklerde bulunmakta olup, sertliği 5, özgül ağırlığı ise 4.3 gr/cm³'dür. Dilinimli, gevrek cam cilalı ve yarı saydam görünüştedir. Bileşiminde %52 Zn ile önemli miktarda Fe ve Mn bulunmaktadır. Üfleçle ergimez, sıcak asitte çözünür, kömür üzerinde ısıtıldığında beyaz bir iz bırakmaktadır. Simitsonit, sfaleritin bozuşmasında ileri gelen çinko sülfat eriyiğinin, kalker veya dolomiti ornatması yolu ile oluşmaktadır. Kuzey İspanya, İngiltere, Almanya, ABD ve Türkiye'de önemli simitsonit yataklarına rastlanmaktadır (DPT, 2005).

1.2.1.3. Hemimorfit (Kalamın)

Formülü $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ olup, rombik sistemde kristalleşmektedir. Genellikle yuvarlağımsı, böbreğımsi yapıda cam cilalı, saydam veya yarı saydamdır. Bileşiminde %54.2 Zn içermekte ve simitsonit ile birlikte bulunmaktadır (DPT, 2005).

1.2.1.4. Zinkit (Çinko Beyazı)

Formülü ZnO olup, diheksagonal pramidaldır. Genellikle toprağımsı ve yaprağımsı görünüştedir. Rengi bileşiminde bulunan Mn nedeniyle koyu kırmızıdır. Çizgi rengi portakal sarısıdır. Metamorfik kalkerler içerisinde franklinit, vilemit ve kalsit ile birlikte bulunmaktadır (DPT, 2005).

1.2.1.5. Vilemit

Formülü Zn_2SiO_4 veya $2ZnO \cdot SiO_2$ olup, hegzagonal sistemde kristalleşmiştir. Kristalleri küçük, agregaları tanelidir. Yağılımsı cilalı, saydam veya yarı saydamdır. Genellikle renksiz bazen yeşilimsi sarı renklidir. Sertliği 5.5, özgül ağırlığı 4.1 gr/cm³'dür. Ultraviyole ışık altında floresans özellik göstermektedir. Önemli cevherleşmeleri Cezayir ve Rodezya'da bulunmaktadır (DPT, 2005).

1.2.1.6. Wurtzit

Formülü ZnS olup, monoklinik sistemde kristalleşmiştir. Genellikle kabuklar ve saçaklar halinde, ince telsel yapıda bulunmaktadır. Sertliği 4-4.5 özgül ağırlığı 3.5 gr/cm^3 'dür. Reçinemsiz camsı görünümündedir. Genelde açık veya koyu siyah renklidir, çizgi rengi ise açık siyahtır. Önemli cevherleşmeler, Silezya, Aachen ve Bolivya'da bulunmaktadır (DPT, 2005).

1.2.1.7. Voltzin

Formülü $4ZnS \cdot ZnO$ olup, yuvarlağımsı, böbreğımsi agregalar halinde bulunmaktadır. Sertliği 4.5, özgül ağırlığı 3.6 gr/cm^3 'dür. Tuğla kırmızısı veya sarımsı renklidir. Yağımsı pırıltısı bulunmaktadır. Sekonder kökenli olup, çeşitli çinko mineralleri ile birlikte bulunmaktadır (DPT, 2005).

1.2.1.8. Franklinit

Formülü $(Zn, Mn)Fe_2O_3$ şeklinde olup, kübik sistemde kristalleşmiştir. Genellikle yuvarlağımsı taneler halinde bulunmaktadır. Sertliği 6-6.5, özgül ağırlığı ise, 5.2 gr/cm^3 'dür. Metalik pırıltılı ve demir siyahı renktedir. Çizgi rengi kırmızımsı kahverengi veya siyahtır. Bileşimdeki ZnO miktarı %15-25, MnO ise %10-16 arasında değişmektedir. Franklinit vilemit ve zinkitle beraber metamorfik kalkerler içinde bulunmaktadır (DPT, 2005).

1.2.1.9. Hidrozinkit

Formülü $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ veya $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$ olup genellikle amorf halde bulunmaktadır. Toprağımsı ve taneli olabilmekte ve sertliği 5, özgül ağırlığı ise 4.5 gr/cm^3 'dür. Rengi beyaz, grimsi veya sarımsıdır. Bileşiminde %60 oranında çinko bulunmaktadır. Genellikle çinko cevherlerinin bir alterasyon ürünü olarak oluşmaktadır (DPT, 2005).

1.3. Çinko Yataklarının Oluşumu

Çinko erken mağmatik evrede kayaç yapıcı minerallerin bünyesine pmm mertebesinde ve kimyasal benzerliği bulunan elementlerle yer değiştirerek girmektedir. Daha çok manyetit içinde konsantre olmaktadır. Erken mağmatik evre yataklarında sfalerit çok ender olarak son ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Pegmatitik evrede çinko çok az bulunan elementler gurubuna girmektedir. Bu tip yataklarda çinko çok ender olarak ve süksesyounun son evresinde sfalerit şeklinde oluşabilmektedir.

Mağmanın farklılaşması sırasında çinko gaz ve çözelti fazında konsantre olmaktadır. 600 °C sıcaklıklı mağmatik çözeltilerde çinko kolaylıkla çözünmekte ve taşınabilmektedir. Bu tip çözeltilerde 60 mg/L oranında bulunabilmektedir. pH değerleri 1-2 olan mağmatik çözeltiler içinden geçtikleri kayaçların bünyesindeki çinkoyu da çözerek konsantrayonunu yükselmektedir. Dolayısıyla kontakt-matazomatik süreçlerle çinko yatakları oluşamamakta, çinko ancak süksesyoununun son evresinde ve sfalerit şeklinde girebilmektedir.

Mağmatik çözeltilerin Eh, pH, sıcaklık, kısmi gaz basınçları gibi parametrelerin değişmesi sonucu 10 ile 10000 kat daha çinko konsantresi sağlayarak yataklanmaktadır. Dolayısıyla çinkonun esas hipojen yatak oluşum evresi hidrotermal çözeltilerle ilişkili olmaktadır. Sedimanter, volkano-sedimanter, karstik, hidrotermal-sedimanter ve lateral segregasyon süreçleri ile çinko yatakları ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, mağmatik kayaçlarla görünür bir ilişkisi olmayan, karbonatlı kayaçların içinde strata-bound veya statiform olarak gözlenen, düşük oluşum sıcaklığına sahip çinko-kurşun yatakları da Misisipi ve Alpin tipi olarak adlandırılabilir. Oluşumlarına göre yatakları altı alanda toplayabiliriz (Temur, 2001).

1.3.1. Hidrotermal Çinko Yatakları

Asidik bileşimli sokulum kayaçlarından doğrudan beslenen veya bunların etrafında dolaşarak ısınan yeraltı suları litostatik basınç ve uçucu bileşenlerin etkisiyle yüzeye doğru yükselirler. pH değeri 3-4 olan bu çözeltiler yan kayaç

reaksiyonları ile Zn bakımından zenginleşmektedir. Bu çözeltiler özellikle karbonatlı kayaçlarla karşılaştıkları zaman, bunların kolay erime, boşluk oluşturma, asitliği düşürme, çözeltileri belirli kanalla da toplama gibi etkinlikleriyle daha çok yeraltı suyu ile karışım alanlarında mineral çökelimini sağlamaktadır (Temur, 2001).

1.3.2. Hidrotermal-Sedimanter Çinko Yatakları

Yapı, doku, mineral parajenezi ve cevher konumu bakımından volkano-sedimanter çinko yatakları benzerler. Ancak, yan kayaç olarak volkanitler bulunmaz. Oluşumları sedimantasyon sırasında ortama katılan mağmatik veya diğer sıcak çözeltilerle ilişkilidir (Temur, 2001).

1.3.3. Volkano-Sedimanter Çinko Yatakları

Masif sülfid yatakları ile ilişkilidirler. Asidik karakterli volkanizmalara bağlı olarak ve genellikle geç evrelerde oluşurlar. Volkanik malzeme, çözeltiler ve gazlarla sedimentasyon ortamına taşınan çinko, değişen ortam şartlarında deniz suyunda doygunluk düzeyine ulaşarak çökelmeye başlamaktadır (Temur, 2001).

1.3.4. Sedimanter Çinko Yatakları

Atmosferik şartlarda çinko orta derecede hareketli bir metaldir. Daha yaşlı çinko cevherleşmelerinin veya yüksek konsantrasyonlarda çinko bulunduran kayaçların yüzey alterasyonu sırasında ortama kükürt katılmasıyla oluşan sülfürik asidin ve organik asitlerin etkisiyle çözeltilere bol miktarda çinko katılmaktadır (Temur, 2001).

1.3.5. Lateral-Segregasyon Çinko Yatakları

Derine gömülen ince sedimanlar basıncın etkisiyle, metamorfizma olmaksızın bünye sularını kaybederler. Bu suların yanal hareketi sırasında kayaçların içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan diğer metallerle çinkoyu çözerek taşırlar. Çözeltilerin özellikle karbonatlı kayaçlarla karşılaştıkları yerlerde gerek karbonatlı kayaçların çözünme, boşluk oluşturma, asitliği düşürme gibi etkileri, gerekse bu kayaçların içindeki karbonik asitli sularla karışmanın etkisiyle çinko doygunluk düzeyine ulaşarak çökelmeye başlar (Temur, 2001).

1.3.6. Karstik Çinko Yatakları

Yüzey alterasyonunun nüfuz ettiği derinliklerde yer alan birincil çinko yataklarındaki mineraller yüzey suları ile ayrıştırılarak kısmen çözünür, kısmen de yerinde oksitli minerallere dönüştürülürler. Karbonatlı kayaçların geniş yayılım gösterdiği kesimlerde, yüzey suları ile çözünmüş veya tane halinde taşınan çinko bileşikleri, karbonatlı kayaçların içindeki karstik boşluklarda tane ve kimyasal olarak çökelerek ikincil çinko zenginleşmelerinin ortaya çıkmasını sağlarlar (Temur, 2001).

1.4. Türkiye Çinko-Kurşun Yatakları

Türkiye çinko-kurşun yatakları bulundukları tektonik ünite ve oluşum şekillerine göre kabaca beş guruba ayrılabilir (Öztunalı, 1982).

- Kuzeybatı Anadolu kaontakt-metazomatik ve hidrotermal yatakları,
- Menderes masifi stratiform yatakları ve masifin çevresindeki sokulumlara bağlı hidrotermal yataklar,
- Doğu Karadeniz Bölgesi masif sülfid yataklarına bağlı hidrotermal yataklar,
- Toros Kuşağında yeralan strata-bound damar tipi yataklar,
- İç Anadolu metamorfik masiflerindeki kontakt-metazomatik yataklar.

1.4.1. Biga Yarımadası Çinko-Kurşun Yatakları

Yörede genel olarak plütonik ve volkanik kayalarla ilişkili birçok yatak ve zühur bulunmaktadır. Genellikle dasitik subvolkanik kayalardan kaynaklanan hidrotermal çözeltilerin ürünüdürler (Öztunalı, 1982). Başlıca cevherleşmeler Handeresi ve Kalkım-Balıkesir, Yenice-Çanakkale ve Balya kesimlerinde yer almaktadır.

1.4.2. Bayındır (İzmir) Yöresi Çinko-Kurşun Yatakları

Yatakların çevresinde kloritşist, mika-kuarsşist ve kalkşistler yüzeyleşmektedir. Grafit bulundurmalarından dolayı siyah renk almışlardır. Bol miktarda pirit içerirler. Cevherleşme stratiform ve üç ayrı seviye şeklindedir. Yan kayalarla ardalanmalı ve uyumludur. Devamlılığı 1200 m izlenebilen mostra vardır. Cevher mineralleri olarak sfalerit ve galenite pirit, kalkopirit, limonit ve rutil eşlik etmektedir. Hakim gang minerali olan baritin yanı sıra kalsit, dolomit ve kuvars gözlenir. Masif kısımlarda %20 Zn tenörüne ulaşılırken, 40-50 cm'lik cevherli kuşaklarda ortalama tenör %1 Zn'ye düşer. Yörede ortalama %11 Zn tenörlü 2 milyon ton ham cevher rezervi hesaplanmıştır (Öztunalı, 1982).

1.4.3. Simav (Kütahya) Çinko-Kurşun Yatağı

Yatağın çevresinde gnays, granit ve albit tonalit türü kayalar yüzeyleşmektedir. Gnayslarla granitler geçişlidir. Cevherleşme albit tonaitlere bağlı ve damar şeklindedir. Granit sınırlarında damarlar sıklaşmaktadır. 1.5 km takip edilen damarlar vardır. Damar kalınlıkları 10 m'ye kadar çıkmaktadır. Parajenezlerinde sfalerit, galenit, pirit, kalkopirit ve hematit bulunmaktadır. Ana gang minerali kuvarstır. Yörede %6 Zn tenörlü 600.000 ton cevher rezervi hesaplanmıştır (Öztunalı, 1982).

1.4.4. Doğu Karadeniz Çinko-Kurşun Yatakları

Yöredeki çinko-kurşun cevherleşmeleri volkano-sedimanter bakır yatakları içinde bulunduran masif sülfid cevherleşmelerinin devamı şeklinde, bakır yatakları ile aynı kökenli ve geçişli olarak bulunmaktadır. En önemli yatlardan Harşit ve Harköy (Giresun) yaklaşık %1 Cu + Zn + Pb tenörlü 6 milyon ton rezerv, Tirebolu (Giresun) ortalama %0.8 Cu, %3.8 Pb ve %7.7 Zn tenörlü 100 bin ton görünür + muhtemel rezerv hesaplanmıştır (Öztunalı, 1982).

1.4.5. Bolkardağı Çinko-Kurşun Yatakları

Bolkardağı mermerlerinin içine yerleşmiş olan çinko-kurşun yatakları Horoz Granodiyoriti ve bunun damar kayaçlarından kaynaklanan yaklaşık 250-300 °C sıcaklıkta hidrotermal çözeltiler tarafından oluşturulmuştur (Temur, 1991). Birincil cevherlerin ana mineralleri sfalerit, galenit ve piritir. Gang mineralleri ise kalsit, dolomit, barit, kuvars, klorit ve muskovit temsil etmektedir. Yörede ortalama %3 Zn, %2.5 Pb, %0.7 Cu tenörlü 500 bin ton muhtemel ham cevher rezervinin varlığı tahmin edilmektedir (Temur, 1991).

1.4.6. Horzum (Kozan-Adana) Çinko-Kurşun Yatakları

Yöredeki çinko-kurşun yatakları Alt-Orta Kambriyen yaşlı Harapkayası formasyonuna ait karbonatlı kayaçlara bağımlı damar tipi cevherleşmeyi yansıtmaktadır. Damarlar en fazla 50 m genişlik, 25 m kalınlık ve 110 m uzunluk sunmaktadır. Yan kayaçların içine ince damarcıklar şeklinde sokulan kesimlerin yanında keskin sınırlı kısımları da vardır (Temur, 1987). Ana cevher mineralleri sfalerit, galenit ve piritir. Gang mineralleri kalsit, dolomit, kuvars, barit, götit, hematit şeklindedir. Minerolojik ve jeokimyasal veriler Horzum yöresi piritli çinko-kurşun yataklarının 200 °C sıcaklıkta hidrotermal çözeltiler tarafından oluşturulduğu görüşünü desteklemektedir. Yörede ortalama %12.5 Zn ve %1.5 Pb tenörlü 70 bin

ton sülfidli, ortalama %18 Zn ve %2.3 Pb tenörlü 50 bin ton karbonatlı olmak üzere toplam 120 bin ton görünür rezerv hesaplanmıştır (Temur, 1987).

1.4.7. Aladağ (Yahyalı-Kayseri) Çinko-Kurşun Yatakları

Aladağ yöresi karbonatlı çinko-kurşun yataklarının muhtemel birincil kökeni hidrotermaldir. Ancak yörede birincil cevherleşmeler son derece sınırlı ve düşük tenörlüdür. Esas yataklar karbonatlı kayaların kaarstik boşluklarında ikincil olarak zenginleşmiş karbonatlı cevherleşmeler şeklindedir. Ana cevher mineralleri smitsonit, limonit ve seruzittir. Toprağımsı ve amorf görünümlü, bantlı, böbreğimsi ve ağsal yapıdadır. Yörenin ham cevher rezervinin 500 milyon ton'un üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Rezervler dikkate alınmadan yatak tenörlerine göre ortalama %7 Zn ve %2.5 Pb içerdikleri söylenebilir. Yöre önemli bir çinko-kurşun potansiyeline sahip olup, Kayseri Çinkur fabrikalarının hammaddesi 30 yıldan beri bu yataklardan karşılanmaktadır (Ayhan, 1983).

1.5. Çinkonun Kullanım Alanları

Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılan 1991 yılı istatistiklerine göre üretilen çinkonun %50'si galvaniz eldesinde, %20'si metal alaşımlarında, %19'u bronz yapımında, kalan %11'i de diğer alanlarda (boya, kimya, sanayi, ziraat vb) tüketilmektedir. Çinko kaplamalı malzemeler çatı örtü malzemeleri, otomobil karbüratörü, pompa, jant kapağı, gibi alanlarda tüketilmektedir. Ayrıca altın ve gümüş işletmelerinde ve eczalıkta da çinko tüketimi yapılmaktadır (Bureau of Mines, 1992)

1.6. Dünya Çinko Rezervleri

1984 yılı dünya çinko baz rezervleri 290 milyon ton metal çinko civarındadır. 1984-1993 yılları arasında 108.7 milyon ton civarında yeni rezervler bulunmuştur. Aynı yıllar arasında 68.7 milyon ton üretim yapılmış olup, 1994 yılı çinko baz

rezervleri 330 milyon ton metal çinko civarındadır. Şu anda Dünya’da bilinen çinko kaynakları 1.8 milyar ton civarında olup, ekonomik olmayan kaynaklarda dikkate alındığında bu miktar 4.4 milyar tona kadar çıkmaktadır. Dünya çinko rezervleri Çizelge 1.4’de verilmiştir (DPT, 2005).

Çizelge 1.4. Dünya Çinko Rezervleri (DPT, 2005)

Ülkeler	Rezervler (Milyon Ton)	Rezerv Oranı (%)
Afrika Kıtası	9	6.2
G.Afrika	3	2.1
Zaire	5	3.4
Diğer	31	0.6
Asya Kıtası	5	21.4
Çin	7	3.4
Kazakistan	4	4.8
Kuzey Kore	2	2.8
Diğer	35	1.4
Kuzey Amerika	37	25.5
Kanada	21	14.5
A.B.D	16	11.0
Orta, Güney Amerika	16	11.0
Brezilya	2	1.4
Meksika	6	4.1
Peru	7	4.8
Diğer	1	0.7
Okyanusya	17	11.7
Avusturalya	17	11.7
Avrupa Kıtası	35	24.1
İrlanda	5	3,4
Polonya	3	2.1

Rusya	3	2.1
İspanya	5	3.4
Türkiye	5	3.4
Toplam	145	100

1.6.1. Dünya Çinko Üretimi

1995 yılında Dünya’da toplam 52 ülke çinko cevheri üretmiş, bunlardan 6 tanesi toplam üretimin 2/3’ünü gerçekleştirmiştir. International Zinc Study Group (ILZSG) verilerine göre, en büyük ve düzenli çinko cevheri üreticisi ülke Kanada’dır. Kanada 1995 yılında üretimini %9 artırarak 1.1 milyon ton’a ulaştırmıştır. Kanada’dan sonra 930 000 ton ile Çin gelmektedir. Diğer ülkeler sırasıyla; Avustralya 890 000 ton, Peru 688 000 ton, A.B.D 640 000 ton ve Meksika 378 000 ton cevher üretimi gerçekleştirmiştir. Genel olarak Avustralya hariç Dünya’nın her yerinde üretimin arttığı gözlenmektedir. Nitekim 1998 yılında, 1995 yılı üretiminin %6.5 fazlası olan, toplam 7.44 milyon ton üretim yapılmıştır. Dünyada 7 ülke 1995 yılında toplam rafine çinko üretiminin %53’ünü karşılamışlardır. Bunların arasında 1992 yılındaki 648 000 tonluk üretimini %70 artıran Çin, toplam 1.1 milyon ton ile birinci sırada gelmektedir. İkinci sırada bulunan Kanada, 1994 yılındaki üretimini % 4.2 artırarak 720 00 tona ulaşmıştır (Çizelge 1.5). Japonya 633 000 ton, İspanya ve A.B.D 360’ar bin ton, Avustralya 332 bin ton, Almanya 32 bin ton üretimde bulunmuşlardır. Dünya rafine çinko üretimi 1998 yılında, 1995 yılındaki üretime göre % 8.6 oranında artarak, 7.99 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (DPT, 2005).

Çizelge 1.5. Kıtalar Göre 1995-98 Yılları Arası Çinko Metal Üretimleri (x1000 ton)
(DPT, 2005)

Kıtalar	1995	1996	1997	1998
Avrupa	2617	2681	2687	2682
Afrika	126	131	140	141
Amerika	1695	1700	1700	1742
Asya	2599	2626	2967	3114
Okyanusya	322	327	307	311
Toplam	7359	7465	7801	7990

1.6.2. Dünya Çinko Tüketimi

Yapılan araştırmalara göre 1992-1998 yılları arası dünya metal çinko tüketimleri Çizelge 1.6’da gösterilmiştir (DPT, 2005).

Çizelge 1.6. 1992-1998 Yılları Arası Dünya Metal Çinko Tüketimleri (DPT, 2005)

Yıllar	Metal Tüketimi (x1000 ton)
1992	6.557
1993	6.680
1994	6.976
1995	7.545
1996	7.556
1997	7.789
1998	7.892

1.7. Kurşun Çinko Cevherinin Zenginleştirme Yöntemleri

Milattan yüzlerce yıl önce Fenikeliler ve Yunanlılar, daha sonra Romalılar tarafından yapılan kurşun üretimlerinde yüksek kurşun tenörlü ganglar işlenmiş ve tavuklama işlemi ürünleri izabe edilmiştir. İlk ve ortaçağ insanının harp sanayi, gümüş üretimi için sürdürdüğü kurşun madenciliği cevher zenginleştirme yöntemlerinin geliştirilmesine büyük ivme kazandırmıştır. Yüksek tenörlü cevherlerin verimli izabe edilebilmesi fakat diğer taraftan yüksek tenörlü cevher çıkarılan yataklarda, daha düşük tenörlü ama büyük rezervli zonların bulunması, bu zonların zenginleştirilerek değerlendirilmesini ön plana çıkarmıştır. Böylece zamanla gravite yöntemleriyle konsantre üretilmeye başlanmıştır.

1.7.1. Yoğunluk Farkına Dayalı Zenginleştirme (Gravite)

Galen ve sfaleritin gang minerallerine göre daha yüksek yoğunlukta olmaları düşük tenörlü iri tanede serbestleşen cevherlerden yüksek Pb-Zn tenörlü konsantreler üretmeye olanak sağlamıştır (Çilingir, 1996). Bu yöntem kullanılarak;

- Flotasyon tesisine beslenen cevherin tenörünü yükseltmek ve cevhersiz gangın flotasyona girmesini önlemek için ön zenginleştirme işlemi olarak,
- Cevherde yeterli oranda iri tanede serbestleşen galen veya sfalerit varsa; bunlardan iri taneli konsantre üreterek, flotasyon masraflarını azaltmak ve yalnızca yoğunluk zenginleştirme atıklarını flote etmek için,
- Flotasyonla zor zenginleşen oksitli kurşun veya çinko cevherlerinden konsantreler üretmek için uygulanmaktadır.

1.7.2. Flotasyonla Zenginleştirme

1900'li yılların başlarından itibaren geliştirilmeye başlanan flotasyon yöntemi, günümüzde sorunlu kurşun-çinko cevherlerinden de bugünkü teknolojinin gereksinimlerine cevap verecek konsantreler üretmeye olanak sağlamıştır. 1500 yıldan fazla bir zamandır uygulanan kurşun ve çinko madenciliği nedeniyle iri tanede

serbestleşen ve yüksek Pb-Zn tenörlü yataklar yok denecek kadar azalmıştır. Flotasyonla kurşun-çinko zenginleştirilmesinde:

- İnce tanede, 50 mikrondan daha ince serbestleşen galen, sfalerit, anglezit, hatta smithsonit ve hidrozinkit yüzdürülerek konsantreye alınabilmektedir.
- Bu kurşun-çinko minerallerinden ayrı ayrı kurşun ve çinko konsantreleri üretilebilmektedir.
- Cevherde ekonomik kurşun ve çinko mineralleri ile birlikte bulunan, kalkopirit, kovellin, pirit, molibdenit gibi diğer metal mineralleri kurşun-çinko konsanterlerinden uzaklaştırılabilmekte veya ayrı ayrı konsantreler üretilebilmektedir (Çilingir, 1996).

Diğer Pb-Zn zenginleştirme yöntemleri:

- Sallantılı masa ve jigle zenginleştirme,
- Elektroliz ile zenginleştirme,
- Kimyasal liç ile zenginleştirme,
- Biyoliç ile zenginleştirmedir.

1.8. Biyoliç

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 konusudur. Belirli hidrometalurjik işlemlerde mikroorganizma kullanılması birçok ülkede yaşanan problemler için bir çözüm sunmaktadır. Böylece bu gibi ülkelerde basit proseslerle çıkarılamayan düşük kaliteli cevherlerden metal geri kazanımı için metotlar geliştirilmiştir. Bu yöntemler atmosfer basıncında ve 5-85 °C arasında uygulanır ve bu prosesler bütün biyolojik metal ekstraksiyon ve geri kazanma metotlarını kapsar. Liç ortamı H_2SO_4 , organik asitler, proteinler, polisakkaritler ve bakteriyel metabolizmanın diğer ürünlerini içerebilir. Kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlar (oksidasyon, biyosorpsiyon) büyük olasılıkla simbiyotik büyümede kemolitotrof ve heterotrof mikroorganizmaların katalitik etkisi altında biyohidrometalurjik proseslerde meydana gelir (Telefoncu, 1995).

Son yıllarda geliştirilen mikrobiyolojik liç yöntemleri metalik hammaddeler için çok önemlidir. Klasik yöntemler ile çözünürleştirilemeyen veya parçalanamayan fakir cevherler ve endüstri atıkları bakteriler ile ekonomik biçimde geri kazanılmaktadır. Bakterilerin yaptığı iş suda çözünmeyen maden filizlerini suda çözünür hale getirmektir. Bakteriyel liç daha çok uranyum ve bakır kazanılmasında kullanılır. Piritten demir ve sülfür cevherlerinden Co, Ni, Zn ve Cd'un geri kazanılmasında kullanılmak üzere bir dizi liç yöntemi geliştirilmiştir (Telefoncu, 1995).

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 stoplazmadan ayıran zar yoktur ve çekirdeğin mikroskopta fark edilmesi mümkün değildir. Bakteri hücresi hücre zarları, stoplazma ve çekirdekten oluşurlar. Bölünerek çoğalırlar. Bakteri hücresinin ortasında genişliğine bir ara duvar oluşur ve böylece uzun zincirler oluştururlar.

Ortam koşulları 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 etkenler rol oynar. Aynı zamanda bakterilerin oluşturdukları metabolizma ürünleri de etkili olur (Canbaş 1996).

Biyoliç işlemleri için birçok farklı mikroorganizma izole edilmiştir. Bunların en önemlileri *Thiobacillus ferroxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* ve *Sulfolobus* cinsine ait bir türdür. Bu mikroorganizmalar sert yaşam koşullarına uyumludurlar, asidik sularda gelişirler ve çoğu yüksek sıcaklıklara uyumludur. Enerji ihtiyaçlarını inorganik maddelerin oksidasyonundan sağlarlar (Woods ve Rawlings, 1989).

Biyoliç prosesi, pirometalurjik ve hidrometalurjik prosesler ile karşılaştırıldığında önemli avantajları vardır:

- Biyoliç işlemlerinin maliyeti düşüktür.
- Biyoliç az enerji gerektirir.
- Biyoliç proseslerinin çevre yönünden olumsuz etkileri oldukça azdır. Bu proses sonucunda sülfür ve karbondioksit emisyonları oluşmaz ve proses atıkları katı veya sıvı formda olabilir.
- Düşük tenörlü sülfürlü cevherler, mikroorganizmalar ile yerinde liç edilir.

Biyoliç prosesinin başlıca dezavantajları ise:

- Biyoliç işlemleri çok yavaştır.
- Biyoliç işlemlerinin kontrolü zordur.
- Biyoliç işlemlerinde çalışılan mikroorganizmaların aktif olarak varlıklarını sürdürmek gerekir (Brombacher ve ark, 1997).

1.8.1. Biyoliçte Kullanılan Mikroorganizmalar

Sülfür cevherlerinin çözünmesinde bakteriler, hidrometalurjinin 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 µm genişlikte ve 1-2 µm boyundadır. Tek veya zincirler şeklinde eklenmiş olarak bulunurlar. Bakteriler kemolitotrofik olup CO₂'i indirgemek için gerekli enerjiyi; inorganik maddelerin (Fe⁺², S⁰) oksidasyonu ile karşılamaktadır. Bakterilerin üremesi için gerekli C ve 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 karbon hidratlara çevrilmesi bir indirgeme işlemi olup, dışarıdan enerji gerektiren bir işlemdir. Bu gerekli olan enerji; ya Fe⁺²'nin veya sülfürün oksidasyonu sonucu sağlanır (Özbayoğlu ve ark, 2000).

Thiobacillus ferrooxidans kükürt içeren cevherlerden metallerin kazanılmasında kullanılan bir bakteridir. Bu bakteri mezofil ve gram(-) bir bakteri olup hareketlidir. Spor oluşturmaz ve çubuksu yapıdadır. *Thiobacillus ferrooxidans* kemolitotroftur ve enerji kaynağı olarak elementer kükürt veya indirgenmiş kükürt bileşiklerini, karbon kaynağı olarak da havadaki CO₂'i kullanır. Bakteriyel liçi pH 2-3 arasında gerçekleşir. Bu pH'da metal iyonları çözeltide kalır. Bazik pH'larda metal iyonlarının birçoğu hidroksit formunda çöker. *Thiobacillus*'lar asidik ortamda ürerler. Özellikle *thiooxidans* ve *ferrooxidans*'ların pH 2-3 aralığında gelişimleri ve verimleri maksimumdur.

T. ferrooxidans morfolojik ve bazı fizyolojik yönlerden de *T. thiooxidans*'e benzemektedir. İki tür arasındaki temel farklılık *T. thiooxidans* demir iyonu ve sülfürleri oksitleyememesidir. *T. thiooxidans* bir iki mikrometre uzunluğunda çubuk formundadır. Küme yapmadan tek başlarına yaşarlar.

Elementer sülfürün bakteriyel oksidasyonu sonucu pH 1-1.5'a kadar, hatta bazı durumlarda 1'in altına da düşebilir. Kuvvetli asit üretimi cevherin daha hızlı bir şekilde parçalanmasına ve metal iyonunun sülfat formunda çözeltiye geçmesine yardımcı olur.

T. ferrooxidans, *thiooxidans*'tan farklı olarak elementer sülfürü çok yavaş oksitler. *T. ferrooxidans* elementer sülfür ve sülfür bileşikleri yanında demiri de oksitler. Demir iyonu oksidasyonu sistemin hücre zarının dış kısmında bulunan lipopolisakkaritlerle ilgilidir. *T. ferrooxidans* bilinen tüm metal sülfür minerallerini oksitler.

İki değerlikli demiri, elementer kükürdü ve sülfürü oksitleyen ve ayrıca molibden ve bakır cevherlerinin liçinde kullanılabilen termofilik bakteriler bulunmuştur. Liç sıcaklığı 45-70 °C arasında değişir. Optimum pH ise 2 civarındadır. *Sulfolobus* benzeri termofilik bakteriler bu iş için kullanılırken, *Thiobacillus spp.*, benzeri termofilik bakteriler 50 °C'de pirit ve kalkopiritin oksidasyonunu gerçekleştirir (Telefoncu, 1995).

1.8.1.1. *Acidithiobacillus ferrooxidans*

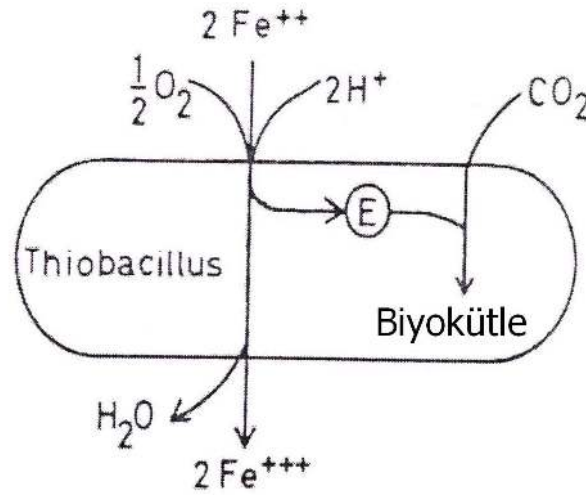
Acidithiobacillus ferrooxidans liç proseslerine katkıda bulunan en önemli bakteridir (Şekil 1.4) (Brierly, 1978). Bu bakteriler ilk defa 1947 yılında Colmer ve Hinkle tarafından asitli kömür maden ocağı sularından izole edilmişlerdir (Bosecker, 1997).



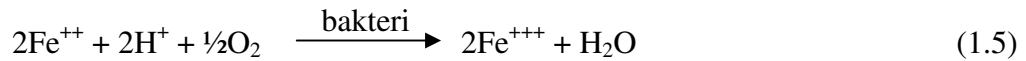
Şekil 1.4. *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSMZ, 2006)

Acidithiobacillus ferrooxidans türü bakteriler asidofilik, aerobik, ototrofik, gram negatif, 0.5 µm çapında ve 1.5-2 µm uzunluğunda çubuk şeklinde olan

bakterilerdir (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000; Mason ve Rice, 2002). Spor oluşturmaz, hareketlidir ve mezofildir (Telefoncu, 1995). Bakteri hücreleri genellikle tek olurlar nadiren çift veya zincirler halinde bulunurlar (Colmer ve Hinkle, 1947). *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ların pH 2-3 aralığında gelişimleri ve verimlilikleri maksimumdur (Telefoncu, 1995). En iyi üreme sıcaklığı 30-40 °C arasındadır (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000; Mason ve Rice, 2002). Bu tür bakteriler amonyum sülfat, dipotasyum hidrojen fosfat iz miktarda magnezyum sülfat, kalsiyum klorit, nitrat ve potasyum klorit kaynağına gereksinim duyarlar (Torma ve Bosecker,1982).

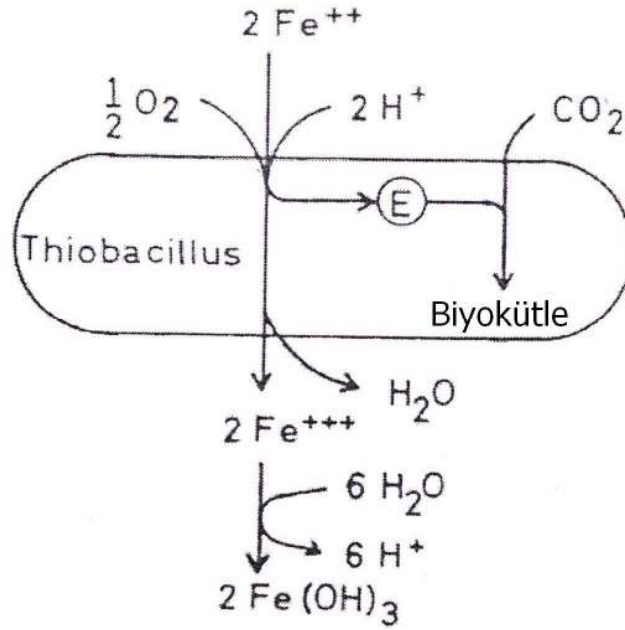


Şekil 1.5. *A. ferrooxidans*'ın Ferros Demiri Oksitlemesi (Naveke, 1986)

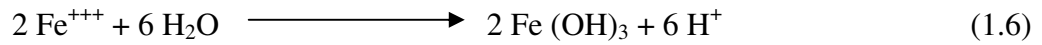


Acidithiobacillus ferrooxidans kemolitotroftur ve enerji kaynağı olarak elementer sülfür veya indirgenmiş sülfür bileşiklerini, karbon kaynağı olarak havadaki CO₂'i kullanır (Telefoncu, 1995). Bu tür bakteriler sülfür ve sülfür bileşiklerini, ferros demiri (Fe⁺²) ferrik demire (Fe⁺³) oksitler (Şekil 1.5 ve Eşitlik 1.5) Bu reaksiyon sonucunda ortamdaki H⁺ iyonları tükenir ve bundan dolayı ortamın pH'ının yükselmesi beklenir. Fakat ferrik demir hidroksitler halinde çöker (Eşitlik 1.6) ve bunun sonucunda ortamda oluşan H⁺ iyonları ortamın pH'ını düşürür (Şekil 1.6). *Acidithiobacillus ferrooxidans* düşük sıcaklıkta ferros demiri ferrik demire

oksitleme özelliğinden dolayı mineral biyoliçinde en önemli mikroorganizmadır (Naveke, 1986).

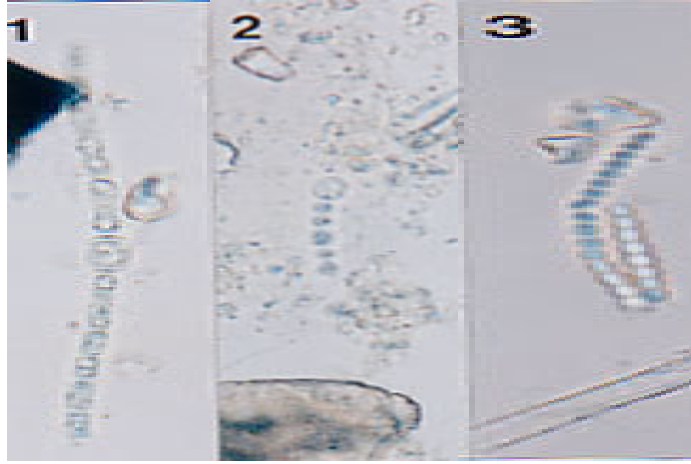


Şekil 1.6. Fe(OH)₃ Çökmesi (Naveke, 1986)



1.8.1.2. Acidithiobacillus thiooxidans

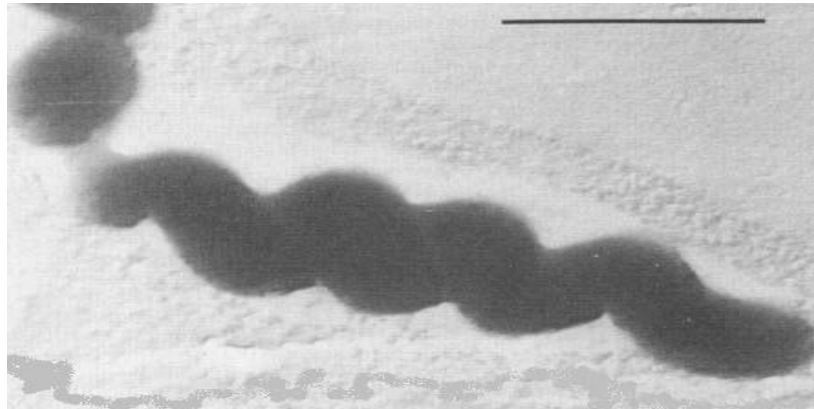
Acidithiobacillus türü bakteriler ilk defa Waksman ve Joffe tarafından 1922 yılında izole edilmiştir (Bosecker, 1997). *A. thiooxidans* morfolojik ve bazı fizyolojik yönlerden *A. ferrooxidans*'a benzemektedir (Şekil 1.7). İki tür arasındaki temel farklılık *A. thiooxidans*'ın ferros demiri oksitleyememesidir. Bu tür bakteriler 1-2 µm uzunluğunda çubuk formundadır. Küme yapmadan, tek başlarına yaşarlar (Telefoncu, 1995). Düşük pH değerlerinde (pH ~1) elementer sülfürü sülfirik asite oksitlemektedir (Torma ve Bosecker, 1982).



Şekil 1.7. *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSMZ, 2006)

1.8.1.3. *Leptospirillum ferrooxidans*

Leptospirillum ferrooxidans ilk olarak 1972 yılında Markosyten tarafından Ermenistan'da maden ocağı suyundan izole edilmiştir. Bu bakteri gram negatif, mezofil, asidofilik, spiral şekilli ve kemolitotroftur (Şekil 1.8). Gelişimi için optimum sıcaklık aralığı 25-35 °C'dir (Bosecker, 1997). Optimum gelişme pH aralığı ise 1.5-5.0'dır (Pooley, 1998). Sülfür ve sülfür bileşiklerini oksitleyemez, yalnızca ferros demiri oksitleyebilir. Bu nedenle tek başına sülfür minerallerinde etkili değildir. *A. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans* ile birlikte sülfür minerallerini çözebilir (Navake, 1986).



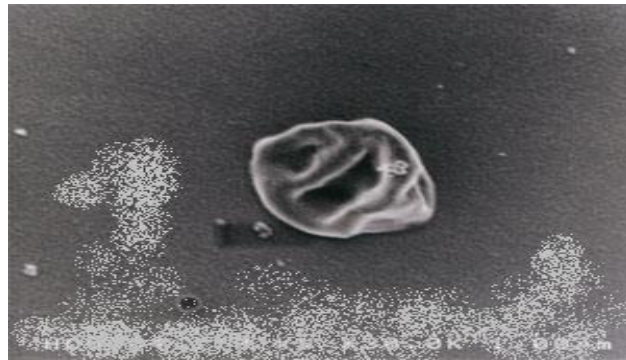
Şekil 1.8. *Leptospirillum ferrooxidans* (DSMZ, 2006)

1.8.1.4. Termofilik Bakteriler

Thiobacillus türüne benzer organizmalar olduklarından Th-bakteri olarak adlandırılmışlardır (Bosecker, 1997). Bu tür bakteriler birçok araştırmacı tarafından sülfür içeren asidik sıcak sulardan izole edilmişlerdir (Brierley ve ark, 1973, Karavaiko ve ark, 1988). Gelişme sıcaklıkları 50 °C'dir (Brierly ve Le Roux, 1977). Ferros demiri, indirgenmiş sülfür bileşiklerini ve elementer sülfürü enerji kaynağı olarak kullanır. Gram-pozitif, aerobik, ototrofik, heterotrofik bakterilerdir (Garcia, 1998).

Sulfobacillus thermosulfidooxidans türü bakteriler değişik boyutlarda (0.6-0.8 x 1.0-3.0 µm) çubuklar halinde bulunurlar (Torma ve Bosecker, 1982). Bu tür bakteri sporlar halinde bulunur, ototrofiktir. Gelişmek için maya özüne ihtiyacı vardır (Bosecker, 1997)

Yüksek dereceli termofilik bakteriler 60 °C üzerindeki sıcaklıklarda Brierly, Norris, Karavaiko ve arkadaşları tarafından izole edilmiştir (Bosecker, 1997). Sülfür minerallerinin çözünmesinde etkili olan *Sulfolobus spp.*, yüksek dereceli termofilik bakteridir. Bu bakteri sıcak sularda bulunmuştur ve sülfür bileşiklerini oksitleyebilir. Dışında sert bir hücre duvarına sahiptir, şekli yuvarlaktır ve çapı yaklaşık olarak 0.8-1.0 µm civarındadır (Şekil 1.9). *Thiobacillus spp.*, türlerine benzer olarak asidofilik, aerobik ve kemolitotroftur. Enerjisini sülfür ve ferros demirin oksidasyonundan sağlar. Gelişme pH'ı 1.0-6.0 arasındadır, optimum pH değeri 2'dir. Üreme sıcaklığı 45-85 °C arasındadır, optimum sıcaklık 70-75 °C'dir. Metal liçinde yüksek sıcaklıklarda çalışırlar (Naveke, 1986).



Şekil 1.9. *Sulfolobus* (DSMZ, 2006)

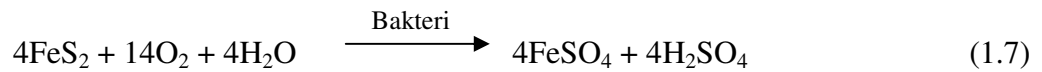
1.9. Biyoliç Mekanizmaları

En yaygın kullanılan mikrobiyal liç proseslerinin amacı az çözünen veya çözünmeyen metal bileşiklerini metal sülfatlar haline getirip çözünürleştirmektir (Telefoncu, 1995). Biyoliç proseslerinin temelinde *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* bakterilerinin aktiviteleri bilinmektedir. Bu bakteriler çözelti içerisindeki metal sülfür bileşiklerini biyokimyasal reaksiyonlar aracılığı ile metal sülfatlara dönüştürerek çözünmelerini sağlarlar (Bosecker, 1997). Özellikle *A. ferrooxidans* sülfürü ve demiri oksitleyebilir hatta bakır, çinko, molibden gibi az çözünen ya da hiç çözünmeyen sülfür minerallerini de oksitleyebilir (Navake, 1986). Biyoliç proseslerinde metal sülfürlerin çözünmesi doğrudan bakteriyel liç ve dolaylı bakteriyel liç mekanizmaları ile açıklanmaktadır (Bosecker, 1997).

1.9.1. Doğrudan (Direk) Bakteriyel Liç

Direk bakteriyel liç mekanizmasında, bakteri hücreleri ile sülfürlü mineral yüzeyi arasında fiziksel temas vardır ve birçok enzimatik reaksiyon aracılığıyla metal sülfata oksitleme gerçekleşir.

Bu prosese göre; piritin sülfata ve ferrik demire oksitlenmesi aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmiştir (Eşitlik 1.7-1.9) (Silverman, 1967).

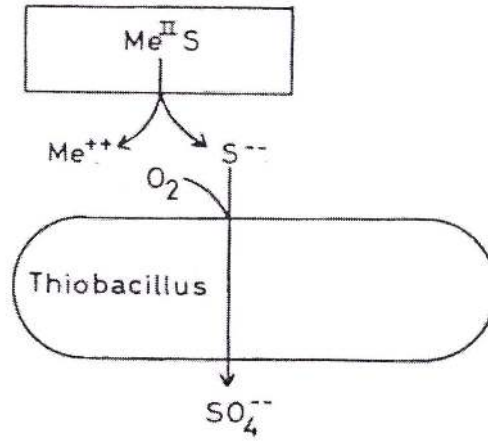


Piritin direk bakteriyel oksidasyonu (toplam reaksiyon) (1.9) nolu reaksiyonda gösterilmiştir.



Yapılan araştırmalar, kovellin (CuS), kalkosin (Cu₂S) sfalerit (ZnS), galen (PbS), molibdenit (MoS₂), kobalt (CoS) gibi demir içermeyen metal sülfürlerin A. *ferrooxidans* türü bakteriler tarafından direk olarak oksitlenebileceğini (Şekil 1.10) göstermiştir (Torma, 1971).

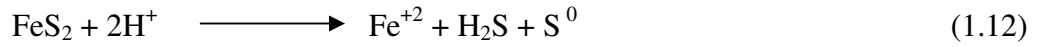
Metal sülfürler için aşağıdaki genel reaksiyonu yazabiliriz (Eşitlik 1.10):



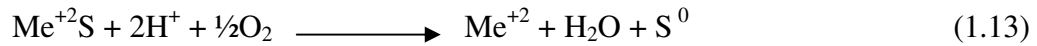
Şekil 1.10. Metal Sülfürlerin *Thiobacillus spp.*, ile Direk Çözünmesi (Naveke, 1986)

Sülfürlü minerallerin çözülmesi birçok reaksiyonun varlığını gösterir. Bilinen bazı mekanizmalar aşağıda sıralandığı gibidir:

- Sülfür iyonlarının oksidasyonu ve metal iyonlarının çözeltiye karışması denge halindedir ve bu yüzden sülfür mineralleri yavaş çözünür. Bakterilerin mineral yüzeylerine hücum etmeleriyle ferros demirin ve sülfürün oksidasyonu gerçekleşir buna bağlı olarak hidrojen iyonları (H⁺) oluşur. Metal iyonları, hidrojen sülfür ve elementer sülfür ortaya çıkar (Eşitlik 1.11-1.12). Hidrojen sülfürün ve elementer sülfürün bakteri tarafından sülfürik asite oksitlenmesi ortamdaki hidrojen iyonlarının sayısını artırır.

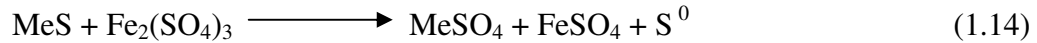


- Elementel sülfürün ve metal iyonlarının serbest kalması ve hidrojen iyonlarının kombinasyonu (1.13) nolu reaksiyonda gösterilmiştir (Naveke, 1986).

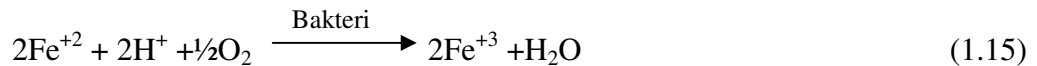


1.9.2. Dolaylı (İndirek) Bakteriyel Liç

İndirek bakteriyel liçde, mikroorganizmalar liç reaktifini üretir veya yenilerler. Örneğin metal sülfür cevherleri mikrobiyal bir etki olmaksızın Fe^{+3} iyonları tarafından oksitlenir ve liç işlemi gerçekleşebilir (Eşitlik 1.14) (Telefoncu, 1995). *A. ferrooxidans* türü bakterinin ferros demiri oksitlemesi sonucu ferrik demir oluşur. Ferrik demir güçlü bir oksitleyicidir ve metal sülfür cevherlerini oksitleyebilir böylece ortamda metal katyonları oluşur (Naveke, 1986).



Fakat reaksiyon sonucu oluşan Fe^{+2} 'in tekrar Fe^{+3} 'e oksitlenmesini *A. ferrooxidans* tarafından gerçekleştirilir (Eşitlik 1.15). Bakteri bu prosese doğrudan karışmayıp bir katalitik fonksiyon görevi görür. Bakteriyel oksidasyon kimyasal oksidasyondan yaklaşık olarak bir milyon kat hızlıdır.



Yan ürün olarak ortaya çıkan elementer sülfürü *A. ferrooxidans* oksitlemekle birlikte *A. thiooxidans* çok daha hızlı oksitlemektedir (Eşitlik 1.16).



İndirekt mekanizmada metal mineralleri oksitleyici olarak görev yaparlar bu direk mekanizmada gerçekleşmez. *A. thiooxidans* ferros demiri ferrik demire oksitleyemez ve sülfürlü ağır metalleri çözemez. Bununla birlikte *A. thiooxidans* mikrobiyal liçinde elementer sülfürü hızlı bir şekilde oksitler. *A. ferrooxidans* yalnız başına etkili olmasına rağmen *A. thiooxidans* ile birlikte bulunması sülfür minerallerinin çözünürlüğünü arttırır. İndirek liçine örnek olarak Uranyum cevheri liçini inceleyebiliriz (Telefoncu, 1995).



Bu kimyasal reaksiyon sonucu oluşan Fe^{+2} iyonu *A. ferrooxidans* tarafından tekrar Fe^{+3} e oksitlenir.



Sonuç olarak indirek mikrobiyal liçinde bakterinin görevi oksitleyici reaktif üretmektir. Kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlar birbirini takip etmektedir.

1.10. Biyoliçi Etkileyen Faktörler

Mikrobiyal liçin etkinliği büyük ölçüde liç yapılacak cevherin kimyasal ve minerolojik bileşimine, mikroorganizmaların performanslarına bağlıdır. Yüksek miktarlarda metal çözünme verimleri, liç koşullarının sadece bakterilerin optimum gelişme şartlarına uygun olduğu zaman gerçekleşmektedir (Bosecker, 1997).

1.10.1. Besi Ortamı

Besi ortamının kimyasal ve minerolojik bileşimi çok önemlidir. Liç koşulları ve ekolojik koşullar uyumluysa maksimum metal verimine ulaşılabilir (Telefoncu, 1995).

Sülfürlü cevherlerden metal kazanmak için kemolitotrofik bakteriler kullanıldığından gelişimleri için yalnızca inorganik bileşikler yeterlidir. Optimum gelişim için demir ve sülfür bileşikleri ile amonyum, fosfat ve magnezyum tuzları gereklidir (Bosecker, 1997).

1.10.2. Oksijen (O₂) ve Karbondioksit (CO₂)

Mikrobiyal liçte kullanılan mikroorganizmalar genel olarak, ototrofik ve aerobik (O₂ varlığında) şartlarda geliştiğinden bakterilerin oksitleyici aktivitesi oksijen ve karbondioksitin varlığına bağlı olmaktadır (Deveci, 2003). Laboratuvar koşullarında bu durum çalkalama, karıştırma ve ortama hava ilavesi ile sağlanmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda özellikle yığın (heap) ve yığma (dump) liçinde yeterli oksijenin sağlanması zor olmaktadır. Karbon kaynağı olarak havadaki CO₂ kullanıldığından ek olarak ortama tekrar ilavesine gerek yoktur (Bosecker, 1997).

1.10.3. pH

Metallerin çözünmesi ve liç bakterilerinin gelişmesi pH değerlerinin doğru ayarlanmasına bağlıdır. Sülfür ve demir iyonlarının bakteriyel oksidasyonu için optimum pH değerleri 2.0-2.5 arasındadır. Eğer pH 2'nin altına düşerse *A. ferrooxidans* bakterisinin aktivitesinde yavaşlama görülebilir fakat *A. ferrooxidans* bu koşullara adapte olabilir (Bosecker, 1997)

1.10.4 Sıcaklık

A. ferrooxidans'ın ferros demiri ve sülfürü oksitleyebilmesi için optimum sıcaklık değerleri 28-30 °C'dir. Daha düşük sıcaklıklarda metal çözünme verimlerinde düşüş olmasına karşın 4 °C'de bile bakır, kobalt, nikel ve çinkonun bakteriyel çözülmesi elde edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda (50-80 °C) termofilik bakteriler kullanılır (Karavakio ve ark, 1988).

1.10.5. Liç Mineralinin Kimyası ve Minerolojisi

Bakteriyel liçinde cevherin mineralojik bileşimi başlıca öneme sahiptir. Yüksek oranda karbonat içeren cevher ve gang minerallerinin biyoliçinde ortamın pH'ının artması bakteriyel aktiviteyi yavaşlatır veya durmasına neden olur. Buna bağlı olarak liç bakterilerinin gelişmesi için uygun pH aralığı dışardan asit ilavesi ile gerçekleşir (Bosecker, 1997). Mineral bileşimi büyüme ortamının ihtiyacını tam olarak karşılayamaz ise bazı mineraller dışarıdan ilave edilir (Telefoncu, 1995).

1.10.6. Tane Boyutu

Liç hızı liç edilecek mineralin yüzey büyüklüğü ile orantılıdır. Partikül boyutu ne kadar küçük ise toplam tanecik yüzeyi o derece yüksektir, spesifik partikül yüzeyi artar bundan dolayı cevher miktarında herhangi bir değişiklik yapılmadan daha fazla metal kazanılabilir.

Mineral konsantrasyonunu artırarak da tanecik toplam yüzeyi büyütülebilir. Bu durumda tanecik kütlesi de artar. Fakat mineral konsantrasyonunun artırılması belirli bileşiklerin konsantrasyonlarının artmasına neden olur ki bunların bazıları bakterilerin üremesi için toksik etki yapar (Bosecker, 1997).

1.10.7. Organik Bileşikler

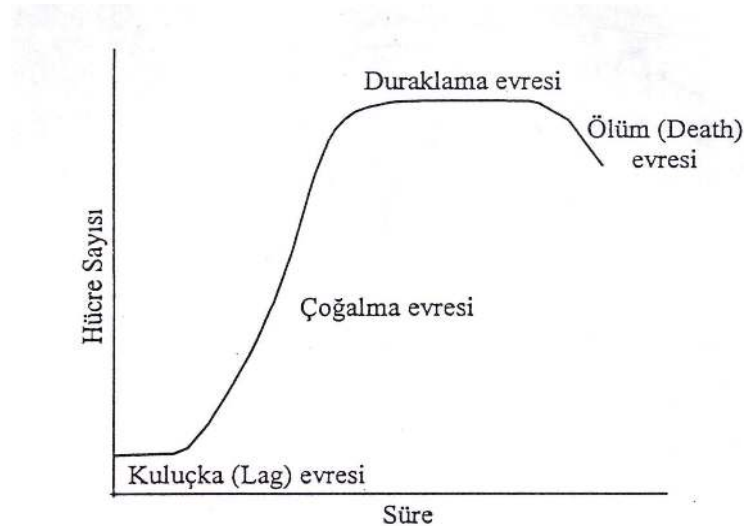
Eskiden bu maddelerin ilavesinin liç işlemini hızlandırdığına yani bakterilerin üremesini hızlandırdığına inanılıyordu. Fakat 1975'ten sonra yapılan çalışmalarda bunun tamamen yanlış olduğu tespit edilmiştir. Yüzey gerilimi çok düşeceği için O₂ transferi çok yavaşlar. Bunun sonucunda bakteriyel gelişme 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 ortamdan ayrılmamasıdır. Sulu fazda kalan organik çözücü bakterinin büyümesini engeller (Telefoncu, 1995).

1.10.8. Ağır Metaller

Sülfürlü minerallerin bakteriyel liçinde metal konsantrasyonunda bir artış olmaktadır. Genellikle liç mikroorganizmaları özellikle *thiobacillus* türü bakteriler ağır metallerle karşı dayanıklıdırlar ve ortamda 50g/l Ni, 55g/l Cu ve 112g/l Zn miktarına kadar tolere edebilmektedirler. Değişik bakteri kültürleri ağır metallerle karşı farklı duyarlılık gösterirler. Bakteriler, metal konsantrasyonları kademeli olarak artırılarak daha yüksek metal konsantrasyonlarına uyumlu hale getirilebilirler (Bosecker, 1997).

1.11. Bakteriyel Gelişme

Bakteriler uygun koşullarda besiyerine inokule edilirse, gerekli faktörlerden birinin tükenmesine bağlı olarak gelişme durur. Bakteri kültürlerinin gelişmesi zamana karşı canlı sayısı veya hücre sayısının logaritması alınarak grafik olarak şekillendirilir. Gelişme evreleri ise kuluçka evresi, çoğalma evresi, durma evresi ve ölüm evresi olarak ayrılabilir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Bakteriyel Gelişmenin Grafiks gösterimi (Çakmakçı ve ark, 1995)

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

1.11.1. Kuluçka Evresi

Bu evre maksimum bölünme ve inokülasyon arasındaki zamanı kapsar. Kuluçka evresinin gerçek uzunluğu kültür yaşına, besiyerinin uygunluğuna ve bileşimine daha önceki kültür gelişmesine bağlıdır.

1.11.2. Çoğalma Evresi

Çoğalma evresi ikiye katlanma oranı veya sabit maksimum gelişme ile karakterize edilir. Gerçek logoritmik bölünme oranı özel organizma ve gelişme koşullarına bağlıdır. Pek çok bakteride hücre büyüklüğü ve protein içeriği logoritmik evrede sabittir. Bakteriler ikiye bölünerek çoğalırlar, çoğalmaları geometrik artış gösterir ($2^0, 2^1, 2^2, 2^3 \dots 2^n$). Ortam sürekli değişime uğrar. Substrat konsantrasyonu azalmakta, hücre konsantrasyonu artmaktadır. Metabolik son ürünler birikmektedir. Bununla birlikte bölünme oranı nispeten sabit kalır.

1.11.3. Durma Evresi

Bu evrede gelişme oranı diğer faktörlere ve substrat konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. Çünkü kültürün gelişme oranındaki azalma tüm substratın tüketimi ile başlar. Çoğalma evresinden durma evresine geçiş genellikle görecelidir. Substrat sınırlamasından ayrı olarak diğer faktörler örneğin, toksik metabolik son ürünlerin birikimi, gelişme oranlarındaki düşüş azalmaya sebep olur ve durma evresinin başlangıcını oluşturur. Durma evresinde enzimler sürekli olarak kullanılamaz hale gelir.

1.11.4. Ölüm Evresi

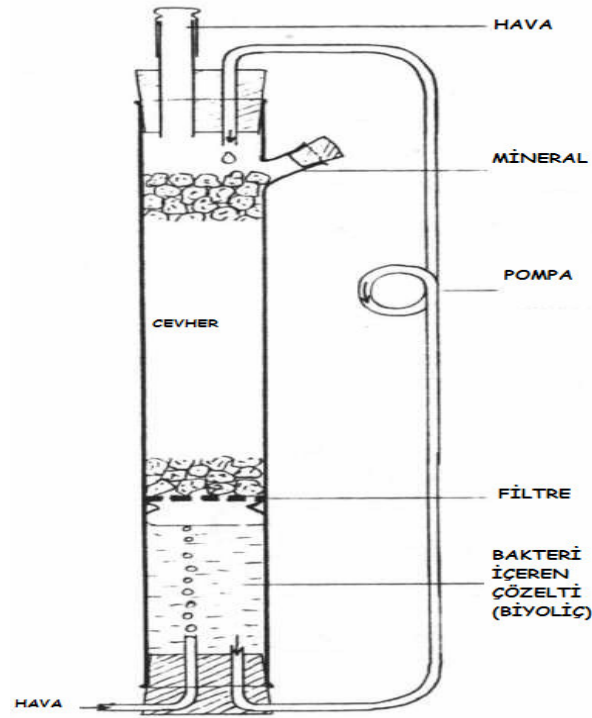
Bu evrede ölen hücre sayısı çoğalandan daha fazladır. Ortamda besin kalmayınca veya gelişmeyi engelleyen zehirli metabolik ürünler artınca, mikroorganizmanın gelişmesi ve çoğalması durmaktadır (Çakmakçı ve ark, 1995).

1.12. Biyoliç Uygulamaları

Sülfürlü minerallerin biyoliç prosesi basit ve etkili bir teknolojidir. Endüstriyel alanda bakır ve Uranyum kazanımında biyoliç prosesleri uygulanmaktadır. Mikrobiyal liç proseslerinin etkinliği ekonomik koşullarda, mineralin kimyasal ve minerolojik özellikleri ile bakterilerin aktivitesine bağlıdır. Endüstriyel uygulamadan önce her tip cevher için optimum liç koşullarının belirlenmesi gerekir (Bosecker, 1997). Metal kazanımında en iyi sonucu, yüksek oranlarda oksijen ve karbondioksit geçişinin olduğu liç çözeltilerinden sağlandığı belirlenmiştir (Torma ve Bosecker, 1982).

1.12.1. Laboratuar Uygulamaları**1.12.1.1. Perkolator Liçi**

Laboratuar test metotlarının ayrıntıları Rossi ve Bosecker tarafından belirlenmiştir. İlk bakteriyel liç deneyleri hava ile çalışan perkolator ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.12). En basit halde perkolator cam bir tüpten oluşmuştur. Bir filtre ile kapatılmış alt kısımda öğütülmüş cevher bulunur. Cevher tanecikleri/partikülleri bakterilerin bulunduğu besi ortamıyla işleme sokulur. Oluşan liç sıvısı steril hava akımı ile tekrar liç materyaline pompalanır (Bosecker, 1997; Telefoncu, 1995). Bu hava akımı O_2 ve CO_2 aktarımı sağlar. Bu mikroorganizmaların gelişmesi ve metal oksidasyonu için gereklidir. Liç çözeltilisinden periyodik olarak alınan örneklerin analizleri yapılır.



Şekil 1.12. Perkolator Liçi (Navake, 1986)

1.12.1.2. Süspansiyon Liçi

Perkolator liçi O_2 teminindeki güçlük ve yüzey oranlarındaki uyumsuzluk nedeni ile çok uzun zaman alır. Bazı denemeler 100-300 gün sürebilir. Ayrıca cevherden metal kazanımı çok düşüktür. Bu nedenle perkolator liçi laboratuvar düzeyinde yerini süspansiyon liçine bırakır. Süspansiyon liçi çok ince öğütülmüş materyalin liç sırasında süspansiyon edilmesiyle ve bir çalkalama aygıtı veya karıştırıcı ile sürekli çalkalanması ile sağlanır. Perkolator 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 artırılır. Örneğin bakır cevheri için perkolator liçinde 100 gün sonra

ancak %1'den daha düşük bir bakır liçi söz konusu iken süspansiyon liçinde bu oran %80-85'e çıkar. Bu nedenle laboratuvar koşullarında süspansiyon liçi daha uygundur. (Telefoncu, 1995). Bu teknikte materyalin mikrobiyal liçe uygunluğu araştırılır. İnce öğütülmüş materyaller optimal koşullarda liç çözeltisi ile karıştırılır. Karıştırma erlenmayer flasklarda veya biyoreaktörlerde yapılmaktadır. Mekanik karıştırma sistemlerin yanında hava yükselmeli reaktör, cevher konsantresi, endüstriyel atık ürünlerinde ve kömürden sülfürün biyolojik işlemlerle uzaklaştırılması için kullanılabilir (Ebner,1980).

1.12.1.3. Kolon Liçi

Perkolator liçi prensibine uygun olarak çalışan kolon liçi yığın veya yığma liç prosesleri için bir model olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.13). Boyutlarına bağlı olarak kolonlar cam, plastik, beton kaplama veya çelikten yapılabilir. Kapasiteleri birkaç kg ile birkaç ton arasında değişebilir. Liç koşullarının optimizasyonu için O₂ ve CO₂ temini, sıcaklık, pH, materyalin nem oranı incelenmelidir. Bu bilgiler yığın veya yığma liç koşullarını belirler (Bosecker, 1997).



Şekil 1.13. Kolon Liçi (DSMZ, 2006)

1.12.2. Endüstriyel Uygulamalar

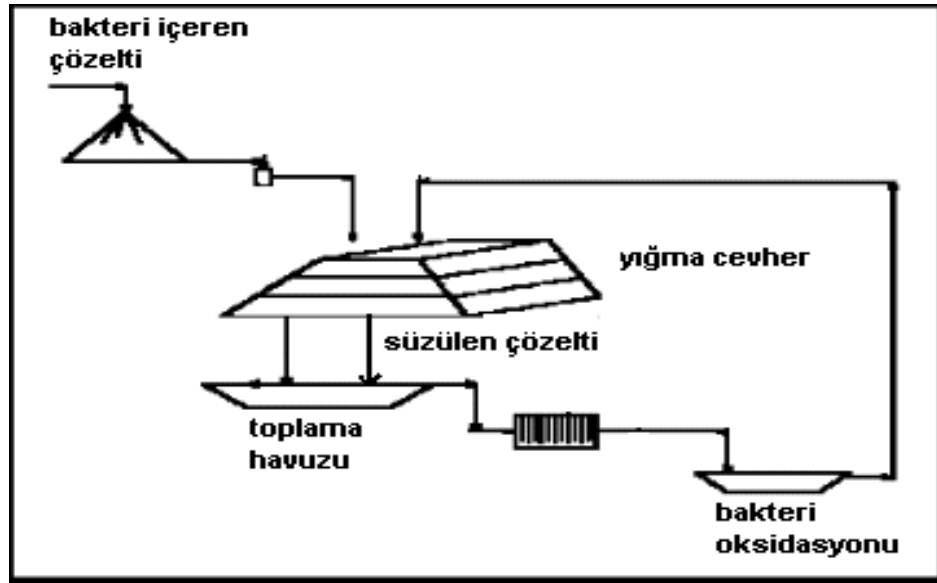
Endüstriyel liç metotları düşük değerli cevherlerde uygulama alanı bulmaktadır. Mikrobiyal liç metodunun en basit yolu cevheri yığmak, liç çözeltisini yığın üzerinden dağıtmak ve yığının altından süzülen yüklü liç çözeltisini toplamaktır. Sülfürlü cevherlerin oksidasyonu yavaş olduğundan bu işlem liç çözeltisi metal içeriği olarak yeterli miktara ulaşınca kadar devam eder (Bosecker, 1997). Teknik uygulamalar özellikle bakır ve uranyum cevherleri için uygulama alanı bulmaktadır (Naveke 1986). Endüstriyel liç prosesleri; dump (yığma) liçi, heap (yığın) liçi, yerinde liç olmak üzere üç farklı teknik uygulamadır (Bosecker, 1997).

1.12.2.1. Yığma Liçi

En eski liç prosesidir. Açık ocak madenciliği ile çıkarılan düşük değerli cevherlere uygulanır. İlk olarak yığma yapılacak alan, bu doğal meyiller de olabilir asfalt, çimento veya kille kaplanarak geçirimsiz hale getirilir ve liç çözeltisinin sızıntı yapması önlenmiş olur (Torma ve Bosecker, 1982). Eski yığmalar 200 m yüksekliğinde ve 50-100 bin ton cevher alırken günümüzde liç yığmalarının yüksekliği 10-20 m iken boyu birkaç yüz metre eni 40 metreyi bulmaktadır. Birkaç yüz bin ton cevher içermektedirler. Bu havalandırmayı kolaylaştırmaktadır (Telefoncu, 1995). Yığma liçinin şematik görünümü Şekil 1.14’de gösterilmiştir.

Yığmanın üzeri sürekli olarak liç çözeltisi ile spreylenebilir veya geçici olarak liç çözeltisi ile doldurulur. Cevhere bağlı olarak liç çözeltisi su, 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 yığma pompalanır (Bosecker, 1997).

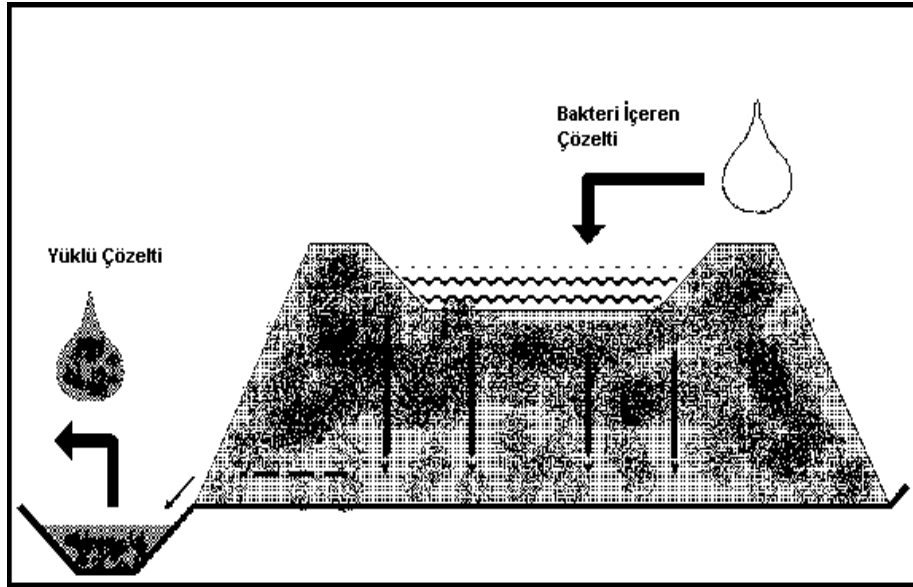
Yığma liçi çok yavaş işleyen bir prosestir. Bu yüzden 10-20 yıl kadar sürebilir. Diğer yandan da basit ve ucuz bir uygulamadır. Az çalışma gerektirir (Naveke, 1986).



Şekil 1.14. Yığma Liçi

1.12.2.2. Yığın Liçi

Yığın liçi, yığma liçine benzer ilkelerle uygulanır. Fakat yığın liçinde daha ince tane boyutunda cevherler kullanılır. Eğer yığın liçi yapılacak cevherin tane boyutu büyükse cevhere boyut küçültme için bazı ön hazırlıklar uygulanır. Yığın liçi düz bir zemin üzerinde yapıldığı gibi eğimli bir yamaç üzerinde de yapılabilmektedir. Geçirgen olmayan ve özel çözelti toplama kanalları bulunan zemin üzerine yığılan cevher üzerinden çözelti püskürtülür. Tabandan süzülen çözelti toplama havuzundan tekrar cevhere gönderilmeden önce oksidasyon havuzundan geçirilir (Habashi, 1999). Bazı yığın liç proseslerinde, oksijenin yığının alt kısımlarına ulaşabilmesi için borular yerleştirilmelidir. Yığın liçinin şematik görünümü Şekil 1.15’de gösterilmiştir.

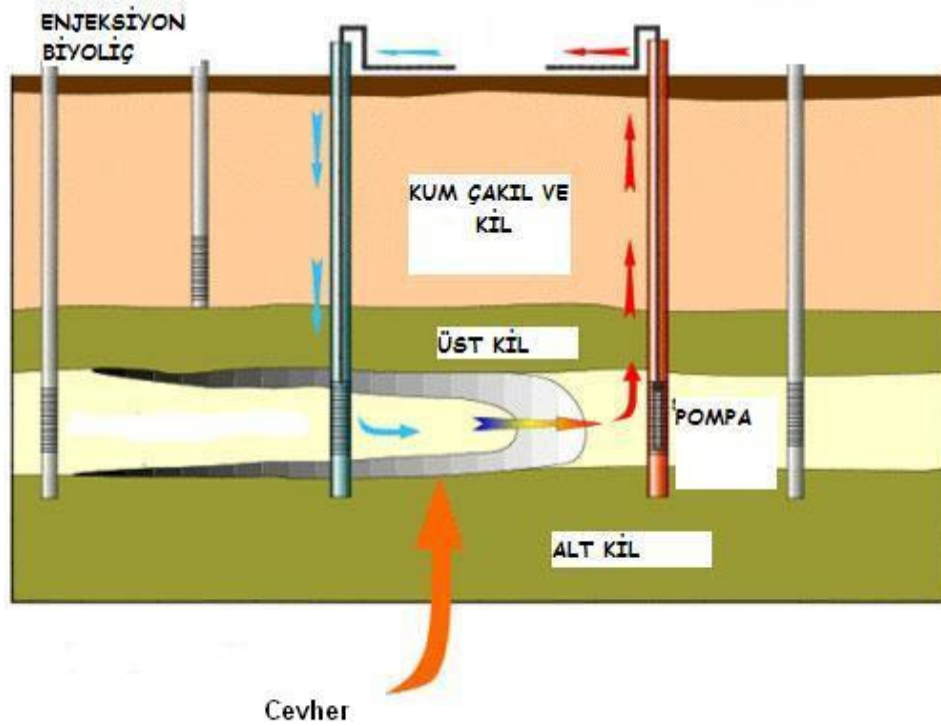


Şekil 1.15. Yığın Liçi (DSMZ, 2006)

1.12.2.3. Yerinde Liç

Yerinde liç genellikle terkedilmiş 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. Yerinde liçin şematik olarak görünümü Şekil 1.16'da gösterilmiştir.

Uygun bakteri içerikli çözelti 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 olması gerekmektedir (Bosecker, 1997).



Şekil 1.16. Yerinde Liç (DSMZ, 2006)

1.12.2.4. Tank Liçi

Metal kazanımının yüksek olması sebebiyle süspansiyon liçinin teknik boyutta uygulanmasına olanak veren biyoreaktörler geliştirilmiştir (Telefoncu, 1995). Bu yöntemle çinko sülfürlü cevher konsantrelerinden %80 civarında çinko kazanımı elde edilmiştir. Tank liçi; yığma, yığın ve yerinde liç tekniklerinden yapımı ve işletilmesi açısından çok daha pahalıdır. Fakat metal kazanım oranı daha yüksektir altın cevherlerinin biyoliçinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Bosecker, 1997).

1.13. Biyoliğin Geleceği

Klasik liç yöntemlerinin ekonomikliğini yitirdiği çok düşük tenörlü cevherlerden metal kazanımı için biyoliç büyük bir olanaktır. Özellikle altın, gümüş gibi pahalı ve uranyum gibi stratejik elementler için biyoliç çok önemlidir.

Günümüzde yığma ve yerinde biyoliç prosesleri bakır ve uranyum için endüstriyel boyutta uygulanmaktadır. Fakat endüstriyel uygulamanın çinko, nikel, kobalt, molibden üretiminde de yaygınlaştırılacağına kesin gözü ile bakılmaktadır.

Pirometalurjik ve hidrometalurjik prosesler biyoliç işlemine göre daha pahalıdır. Tesisler maden yataklarının yanına kurulabilir, taşıma masrafı olmaz. İleri teknoloji gerektirmez. Bu nedenle gelişmekte olan ülkeler için çok önemlidir.

Biyoliç özellikle endüstriyel atıklardan metal giderimi için alternatiftir. Ayrıca çevre dostu bir prosestir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Biyoliç, sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesinde kullanılan basit ve etkili bir prosestir. Son yıllarda ekonomik oluşu ve çevresel avantajları sayesinde birçok ülkede uygulama alanı bulmaktadır. Özellikle altın, bakır ve uranyum kazanımında endüstriyel şartlarda uygulanmaktadır. Endüstriyel uygulamanın çinko, nikel, kobalt, molibden üretiminde de yaygınlaştırılacağına kesin gözü ile bakılmakta olup, biyoliç prosesleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Mousavi ve ark. (2006) tarafından yapılan bu çalışmada, Kooshk kurşun-çinko madeninden (İran) alınan düşük tenörlü tüvenan sfalerit cevheri kullanılmıştır. Sarcheshteria ve Kooshk madenlerinden izole edilen mezofilik ve termofilik bakteriler kullanılmıştır. İzolasyon işlemlerinde spor oluşturmayan ve gram (-) bakteri kültürünün *A. ferrooxidans* olduğu, 2-5 µm çubuk şeklinde, hareketsiz, gram pozitif, spor oluşturan bakterinin de *Sulfobacillus spp.*, olduğu, İran bilim ve teknoloji enstitüsünün verdiği raporla da kanıtlanmıştır. İki farklı bakteri uygun besi ortamlarına %10 bakteri aşısı yapılarak, 180 d/d orbital çalkalayıcıda 33 °C ve 60 °C sıcaklıklarında 1.5 pH değerinde çoğaltılmışlardır. Biyoliç deneyleri 220 cm yüksekliğinde 30 cm çapında kolon reaktöründe yapılmıştır. Kolon üst kısmından bakteri içeren çözelti ile beslenmekte ve gövde bölümünde bulunan cevhere temas ederek aşağı doğru süzülür ve yüklü çözelti sisteme tekrar pompalanır. 120 gün boyunca devam eden biyoliç deneylerinde çinko ve demir konsantrasyonları, bakterilerin çoğalma miktarları, pH, parçacık boyutu ve bakterili çözelti besleme oranları araştırılmıştır. Metallerin mikrobiyal çözünmesinin onların kimyasal içeriklerine ve miktarlarına bağlı olduğu belirtilmiştir. Bakteri içerikli çözelti besleme oranının da önemli parametrelerden birisi olduğu ve besleme miktarının artışıyla kolon sıcaklığının düştüğü ve bu yüzden çinko çözünme miktarının da düşüş gösterdiği belirtilmiştir. En yüksek çinko verimi (yaklaşık %85) 5 L/(m²s) bakteri beslemesinde *Sulfobacillus spp.*, bakterisi ile elde edilmiştir. 20 L/(m²s) bakteri beslemesinde ise çinko verimi %47 olarak tespit edilmiştir.

Shi ve ark. (2006), biyoliç deneylerinde üç farklı çinko sülfür (marmatit ve sfalerit konsantersi, sentetik ZnS) ile *A. ferrooxidans* ve orta dereceli termofilik

bakteri kullanarak biyoliç işlemi yapılmıştır. Deney sonuçları marmatitin sfalerit ve sentetik ZnS'e göre daha yüksek değerlerde liç olduğunu göstermiştir. *A. ferrooxidans* ile > %80, termofilik bakteri ile >%90 çinko çözeltiye alınmıştır.

Mousavi ve ark. (2006), düşük tenörlü kompleks çinko-kurşun cevherlerine iki farklı bakteri mezofilik *A. ferrooxidans* ve termofilik *Sulfobacillus* ile biyoliç işlemini gerçekleştirmiştir. Biyoliç deneyleri 5 g katı, %5 bakteri aşısı ile çalkalayıcıda (180 d/d) mezofilik bakteri için 33 °C, termofilik bakteri için 60 °C'de gerçekleştirilmiştir. Çalışmada pH, ferros ve ferik demir konsantrasyonları, sıcaklık ve bakteriyel gelişim incelenmiştir. Sıcaklık ve Fe⁺² konsantrasyonunun diğer parametrelere oranla daha önemli olduğu ortaya çıkmıştır. En iyi sıcaklığın mezofilik bakteri için 33 °C, termofilik için 60 °C olduğu belirtilmiştir. Optimum pH değeri 1.5 iken optimum ferros demir konsantrasyonları mezofilik bakteri için 7 g/l, termofilik için 9 g/l olarak belirlenmiştir. 30 gün süren biyoliç deneyleri sonunda mezofilik bakteri ile %51, termofilik bakteri ile %58 çinko kazanımı elde edilmiştir.

Pina ve ark. (2005), mezofilik mikroorganizmalar olan *Acidithiobacillus*'larla %1 katı, 34 °C deney koşullarında ZnS biyoliçini araştırmıştır. 100 saatin üzerine süren biyoliç deneyleri sonunda %80'in üzerinde çinko kazanımı bulunmuştur. Bakteri aktivitesi için en uygun pH değerleri 1.75-2.00 arasında bulunmuştur, 1.50 altındaki pH değerlerinde bakteri aktivitesinin yavaşladığı belirtilmiştir. Ferros demirin bakteri aktivitesine ve çinko çözünmesine birebir etkili olduğu, ortamdaki ferros demir miktarının 2 g/l Fe⁺² üzerinde olduğu şartlarda çinko çözünme miktarı ve bakteri çoğalma hızının arttığı bulunmuştur.

Keeling ve ark. (2005), Nifty Copper madeninden izole edilen bakteriler, *S. thermosulfidooxidans* ve *A. ferrooxidans* ile kalkopirit (CuFeS₂) ve sfalerit (ZnS) biyoliçi gerçekleştirmiştir. 45 °C sıcaklıkta 720 saat süren biyoliç deneyinde izole edilmiş bakteriler ile Cu kazanımı %50, *S. thermosulfidooxidans* bakterisi ile %20 olarak belirtilmiştir. Yine 45 °C sıcaklıkta 768 saat süren biyoliç deneyinde izole bakteriler ile %60 Zn, 30 °C sıcaklık koşullarında aynı sürede gerçekleşen biyoliç deneyinde *A. ferrooxidans* ile %10 Zn kazanımı sağlanmıştır. pH değerlerinde biyoliç deneyi boyunca düşüş, mV değerlerinde ise artış gözlenmiştir.

Liao ve ark. (2004), düşük dereceli kompleks kurşun-çinko cevherlerine biyoliç ve asit liçi uygulayarak, çinko ve kurşun kazanımlarını araştırmıştır. Biyoliç işleminde *Thiobacillus ferrooxidans* bakteri kültürü kullanılmış olup, 9K besiyerinde çoğaltılmıştır. Tane iriliği, pH, pulp yoğunluğu ve sıcaklığın bakteriyel liçe olan etkisi araştırılmıştır. 0.074, 0.149 ve 2.635 mm tane boyutlarında uygulanan biyoliç sonucunda en iyi çinko kazanımı 0.074 mm’de elde edilmiştir. 0.074 mm tane boyutu kullanılarak yapılan biyoliç deneyi sonucunda optimum pH değeri 2, 0.074 mm tane boyutunda ve pH 2 olarak uygulanan biyoliç deneyi sonucunda optimum pulp yoğunluğu %5 ve bu şartlarda en iyi çinko kazanım sıcaklığı 30 °C’dir. Biyoliç deneyleri sonucunda 30 °C sıcaklıkta, 20 gün sonunda %95 çinko kazanımı elde edilmiştir. 60 °C sıcaklıkta 90 dakika süren asit liçi sonunda %98 Pb kazanımı sağlanmıştır.

Stefano ve ark. (2004), *Thiobacillus ferrooxidans* bakteri kültürünü kullanarak, bakır biyoliçini incelemiştir. Parçacık boyutu, pH, pulp yoğunluğu ve sıcaklık faktörlerinin biyoliç üzerindeki etkisi 2⁴ Yates tekniği kullanılarak araştırılmıştır. %10-20 pulp yoğunluğunda 8-14 gün arasında yapılan biyoliç deneyinde %90 bakır çözünmesi belirlenmiştir.

Deveci ve ark. (2004), McArthur River bölgesinden temin edilen çinko tüvenan cevheri ve konsantresine mezofilik (30 °C), orta dereceli (50 °C) ve yüksek dereceli termofilik (70 °C) bakteriler ve bu bakterilerin oluşturduğu karışık kültürler ile biyoliç deneyleri yapmıştır. Mezofilik bakteri kültürü *A. ferrooxidans*, karışık mezofil bakteri kültürleri ise *A. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans*’tan oluşmuştur. Orta dereceli termofilik karışık bakteri kültürünü *Sulfobacillus acidophilus*, *Sulfobacillus yellowstonensis*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* bakteri kültürleri oluşturmuştur. Yüksek dereceli termofilik bakteri olarak da *Acidanus brierleyi* kullanılmıştır. Biyoliç deneyleri orbital çalkalayıcıda bakterilerin aktivitesine uygun sıcaklıklarda yapılmıştır. Diğer iki grup bakteri ile karşılaştırıldığında orta dereceli termofilik bakterilerin çinko çözünmesi üzerinde daha etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Mezofilik ve orta dereceli termofilik bakterilerin pH<1.6 da, yüksek dereceli termofilik bakterinin ise pH 1.0-2.0 gibi daha yüksek değerlerde etkili oldukları belirlenmiştir. Biyoliç deneyleri tüvenan ve konsantre

cevherden çinko kazanımının her üç bakteri kültüründe de >%98 olduğunu göstermiştir.

Rodriquez ve ark. (2003), çinko-sülfür flotasyon konsantresine mezofilik ve termofilik bakteri kültürlerini kullanarak, çinko ve demir liçini araştırmıştır. 30 gün boyunca süren biyoliç deneyleri sonucunda çinko kazanımı mezofilik bakteri (35 °C) ile %27, demir kazanımı %11, termofilik bakteri (68 °C) ile %76, demir kazanımı %40 olarak bulunmuştur. pH değerleri termofilik bakteride 1.1'e, mezofilik bakteride 1.7'ye kadar düşüş göstermiştir.

Akçıl ve ark. (2003), Küre bakır işletmesi flotasyon tesisine beslenen disemine cevher ve masif cevherin karıştırılmasıyla elde edilen tüvenan cevhere *A. ferrooxidans* bakteri kültürü kullanılarak biyoliç işlemi uygulanmıştır. Farklı katı yükleme oranlarının bakteri sayısı, pH ve metal kazanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katı oranının artmasıyla (%1→%5) bakteri oksidasyon yeteneği azalmakta ve bununla beraber liç hızı düşmektedir. Bu durumda bakır kazanımı %68'den %45'e, demir kazanımı ise %35'den %20'ye düşmüştür. Bakteri sayısı %1 katı oranı için 1.6×10^9 hücre sayısına ulaşmıştır.

Çiftçi ve ark. (2003), tarafından yapılan bu çalışmada Küre bakır cevherlerinin iki farklı bakteri kültürüyle (*A. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans*) farklı katı oranlarında metal oksidasyon parametreleri incelenmiştir. *A. ferrooxidans* türü bakteri kültürü ile yapılan biyoliç deneylerinde, %1 katı oranında çözünme verimleri bakır için %68, demir için ise %35 olarak belirlenmiştir. *L. ferrooxidans* bakteri kültürü ile en yüksek çözünme verimi %1 katı oranında bakır için %54 ve demir için %38 olarak elde edilmiştir. Bu değerler %5 katı oranında bakır için %32 ve demir için %22 olarak düşmüştür.

Göktepe ve ark. (2003), konsantere pirit numunesi üzerinde *Thiobacillus ferrooxidans* bakteri kültürünü kullanarak biyoliç işlemi gerçekleştirmiştir. 250 ml'lik erlenmayer flasklarda, 100 ml çalışma hacminde, 35 °C sıcaklıkta, 220 d/d hızında çalkalayıcıda ve reaktörde yapılan biyoliç deneylerinde parçacık boyutu ve pulp yoğunluğunun demir oksidasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. 10 mikronun altında parçacık boyutu ile yapılan 50 saatlik biyoliç deneyi sonunda %90 Fe oksidasyonu elde edilirken, -63+56 µm tane boyutunda yapılan biyoliç deneyinde

ise %42 demir oksidasyonu sağlandığı belirtilmiştir. %1 pulp yoğunluğunda 48 saat sonra Fe oksidasyonu %45, %0.5 pulp yoğunluğunda ise %35 olarak belirtilmiştir.

Gupta ve ark. (2003), bu çalışmada düşük tenörlü çinko örneğine *T. ferrooxidans* bakteri kültürü ile çalkalama ve perkolator biyoliçi uygulamıştır. Deneylerinde pH, katı-sıvı oranı, sıcaklık ve çalkalayıcı etkisi araştırılmıştır. Optimum çinko kazanımı pH 1.2’de gerçekleşmiştir. Perkolator liçinde çinko kazanımı %40 bulunmuştur.

Deveci ve ark. (2003), bu çalışmada McArthur nehri bölgesinden alınan kompleks çinko-kurşun konsantresi ve tüvenan cevherinin *T. ferrooxidans*, mezofilik ve orta dereceli termofilik bakteri kültürü ile mikrobiyal liçi yapılmıştır. Bakteriler uygun besi ortamlarında çoğaltılmıştır. Biyoliç deneyleri 250 ml’lik erlenmayer flasklarda 100 ml’lik çalışma hacminde çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Besi ortamı, parçacık boyutu ve pulp yoğunluğunun biyoliç üzerindeki etkileri incelenmiştir. Biyoliç deneylerinde kullanılan besi ortamları; saf su, çeşme suyu ve tuz çözeltisidir. *A. ferrooxidans* bakteri kültürü ile 30 °C’de üç farklı besi ortamında gerçekleşen biyoliç deneylerinde çeşme suyunda çinko çözünmesi (%60) saf suya oranla (%42) daha fazla olmuştur. Çeşme suyunda bulunan anyon ve katyon konsantrasyon miktarlarının fazla olmasından dolayı bu sonucun elde edildiği belirtilmiştir. Besi ortamındaki tuz konsantrasyonu miktarı bakteriyel aktiviteyi etkilemektedir. -90+63 µm tane boyutunda %97 çinko çözünmesi olurken, -250+125 µm tane boyutunda %77 olarak belirtilmiştir. Pulp yoğunluğundaki artış oksijen ve karbondioksit geçişini engellediğinden bakteri aktivitesine ve buna bağlı olarak çinko çözünmesini düşürmüştür. Orta dereceli termofilik bakterinin mezofilik bakteriye oranla daha etkili olduğu belirtilmiştir.

Solisio ve ark. (2002), ağır metal içerikli iki farklı endüstriyel atığın biyoliçini araştırmıştır. Kullanılan atık malzemeden biri demir-mangan kaplama endüstrisine ait diğeri ise alüminyum anodik oksidasyon atık sularının arıtımı sonucunda oluşan atıktır. Biyoliç deneylerinde *Thiobacillus ferrooxidans* bakteri türlerinin baskın olduğu karışık bakteri kültürünün kullanıldığı belirtilmiştir. Biyoliç deneyleri hava, sıcaklık ve pH kontrollü tank reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Demir-mangan kaplama endüstrisi sonucu oluşan atık ile yapılan biyoliç deneyinde, %1 katı

yükleme oranında pH 2’de %96 Fe⁺² oksidasyonu ve %76 Zn giderimi elde edilmiştir. Alüminyum anodik oksidasyon atık sularının arıtımı sonucunda elde edilen atık ile yapılan biyoliç deneyinde, %1 katı yükleme oranında pH 3’de %98 Fe⁺² oksidasyonu ve %78 Al giderimi sağlanmıştır. Katı yükleme oranının artışıyla çinko giderimi %72-73 oranına düşmüştür. Alüminyumda ise %3 katı yükleme oranında pH 3.5’da Fe⁺² oksidasyonu %30 ve alüminyum giderimi %15’e düşmüştür

3. MATERYAL VE METOD**3.1. Bakteri Kùltürleri ve Gelişme Ortamları**

Biyoliç deneylerinde kullanılan bakteri; *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 583) Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) kùltür koleksiyonundan temin edilmiştir. DSMZ kùltür koleksiyonundan elde edilen *Acidithiobacillus ferrooxidans* biyoliç deneylerinde kullanılmadan önce özel besi ortamında çoğaltılmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü bakterinin çoğaltılması için kullanılan besi ortamı Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. *Acidithiobacillus ferrooxidans* için Uygun Besi Ortamı

Kimyasal Madde	Miktar (g/L)
KH ₂ PO ₄	0.4
MgSO ₄ ×7H ₂ O	0.4
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.4
FeSO ₄ ×7H ₂ O	33.3
pH (H ₂ SO ₄ ile)	1.4

Biyoliç deneylerine başlamadan önce yukarıda verilen besi ortamında bakteri çoğaltma işlemi yapılmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü bakteri çoğaltma işlemi, 250 ml’lik Erlenmeyer flasklarda 150 ml’lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. 135 ml hacimde hazırlanan besi ortamları 121 °C sıcaklıkta, 1 atm basınç altında 15 dakika otoklavda sterilize edilmiştir. Sterilizasyon işleminden sonra DSMZ’den alınan saf bakteri kùltürü steril kabinde uygun steril şartlar sağlanarak besi ortamına ekimi yapılmıştır. Bakteri ekimi yapılan ortamlar, bakterilerin çoğalması için 7 gün boyunca 150 d/d hızda ve 30 °C sıcaklığa ayarlanmış orbital çalkalamalı inkübatörde çoğaltılmıştır. Bu süre sonunda şeffaf renkten kırmızı-turuncu renge dönüşen besi ortamlarından bakterilerin çoğaldığı

anlaşılması ve ortamdan steril şartlarda alınan 15 ml'lik bakteri solüsyonu, yeni hazırlanan besi ortamına ekilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. *Acidithiobacillus ferrooxidans* 7 gündeki Demir Oksidasyonu

Bakterilerin üreme işlemleri gerçekleştikten sonra bakteri solüsyonları Petroff-Hausser bakteri sayım lamında sayımı yapılarak, yeterli sayıda olduğuna kanaat getirildiğinde ($\sim 10^6$ kob/ml) yeniden hazırlanan besi ortamına FeSO_4 yerine deney numunesi konularak biyolojik deneyleri yapılmıştır.

3.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması

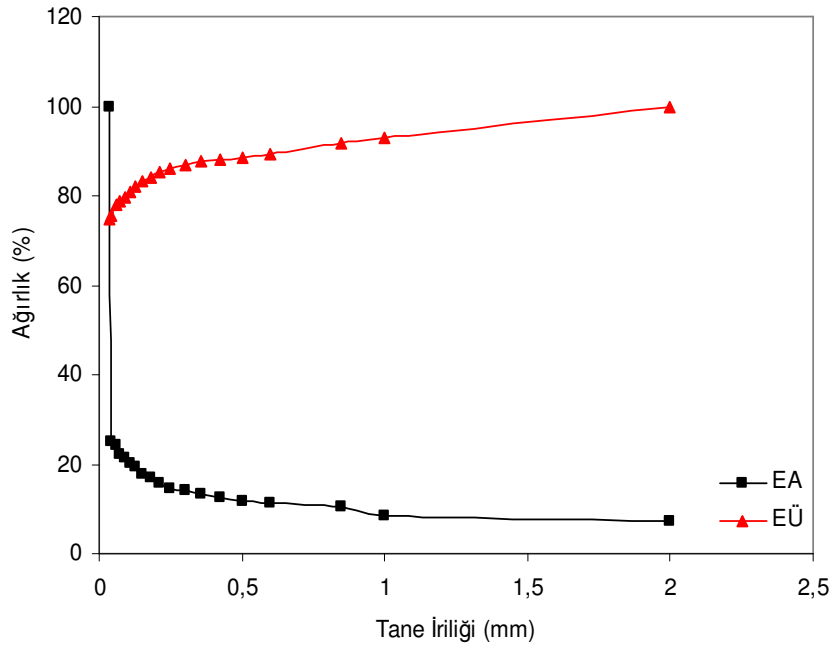
İskenderun Demir Çelik Fabrikasından temin edilen yaklaşık 50 kg çamur halindeki atık Ç.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiş ve açık havada kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra kuruyan atık konileme-dörtleme yöntemiyle ana kütleyi temsil edecek şekilde yaklaşık 10 kg'a indirilmiştir. Bu numune %100'ü -2 mm olacak şekilde laboratuvarda çeneli kırıcıdan geçirilmiş ve 1 kg numunenin yaş elek analizi yapılmıştır. Elek analiz sonuçları Şekil 3.2 'de gösterilmiştir. Biyolojik deneyleri için 2 kg'lık numune seramik havanda öğütülmüş ve tamamı 38 μm , 45 μm , 63 μm ve 75

μm tane boyutuna gelecek şekilde bilyalı değirmende öğütülmüştür. Deneylerde kullanılan numunenin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.2’de verilmiştir

Çizelge 3.2. Atık Numunenin (-63 μm) Kimyasal Analiz Sonuçları

Element	Zn	Fe	S	Cu	Cr	SiO ₂	As	Mn	CaO
%	1.18	54.73	0.15	0.04	0.03	0.470	0.04	1.6	7.347
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Ni	K.K
	0.275	0.001	0.047	0.097	0.011	0.241	2.497	0.031	6.5
Toplam	75.287								

Türk standartlarına göre belirlenmiş elek sıralaması kullanılarak 1 kg numune bu elek sıralamasından yaşı olarak geçirilmiştir. Elek altına geçen numuneler ve elek üstünde kalan numuneler filtre yapıldıktan sonra etüvde 100 °C de kurutulmuş ve tartımları yapılarak, elek altı-üstü eğrileri çizilmiştir. Numunenin d_{90} değeri 103.95 μm ’dır.



Şekil 3.2. Numunenin Elek Altı-Elek Üstü Eğrileri

3.3. Analiz Yöntemleri

Perkin Elmer Atomik Absorbsiyon Spektrometre (AAS) cihazı ile standart çözeltilerdeki (Merk) Fe ve Zn absorpsiyonları okunarak, liç çözeltisindeki Fe ve Zn miktarları hesaplanmıştır.

3.4. Bakteri Sayımı

Liç çözeltisindeki bakteri sayımı için Nikon YS 100 marka mikroskop ve Petroff-Hausser bakteri sayım lamı kullanılmıştır. Bakteri sayımı için steril şartlarda liç çözeltisinden her üç günde bir alınan örnekler kullanılmıştır. Petroff-Hausser bakteri sayım lamının derinliği 0.02 mm olup, lamda sayım yapılan alan 1 mm²'dir. Petroff-Hausser bakteri sayım lamında 25 büyük kare, her büyük karede 16 küçük kare bulunmaktadır. Her bir küçük karenin hacmi = $0.05 \times 0.05 \times 0.02 = 0.00005 \text{ mm}^3$, buradan 400 küçük karenin hacmi = $0.00005 \text{ mm}^3 \times 400 = 0.02 \text{ mm}^3 = 0.00002 \text{ ml} = 2 \times 10^{-5}$ olur. Böylece Petroff-Hausser bakteri sayım lamında toplam alanda sayılan bakteri sayısını 1 ml standart hacmine çevirmek için $0.5 \times 10^5 = 5000$ faktörü ile çarpmak gerekmektedir. Ayrıca bakteri sayısının yoğun olduğu durumlarda sayım yapılacak çözelti seyreltme işlemi uygulanarak kolay bir şekilde Petroff-Hausser lamında sayım yapılabilir.

3.5. Biyoliç Deneyleri

Biyoliç deneysel çalışmaları, Çukurova Üniversitesi, Bahçe Bitkileri, Biyoloji Bölümü ve Maden Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Biyoliç deneyleri 250 ml'lik Erlenmayer flasklarda 150 ml çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü bakteri kullanılmıştır. Biyoliç deneylerinde 4 farklı parametre kinetik olarak incelenmiştir. Tüvenan cevherin farklı katı oranlarındaki demir ve çinko ekstraksiyonları araştırılmıştır. Optimum katı oranı belirlendikten sonra farklı bakteri yoğunluklarının demir ve çinko üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Belirlenen bakteri yoğunluğu ve optimum katı miktarı oranıyla

yapılan biyoliç deneyinde ise farklı tanecik boyutlarının biyoliçe etkisi araştırılmıştır. Her bir deney için, biyoliç çözeltisine alınan Fe ve Zn miktarları kimyasal analizdeki değerleri ile karşılaştırılmış ve çözünme verimleri hesaplanmıştır.

3.6. Kimyasal Liç Deneyleri

Kimyasal liç deneyleri ANOVA Yates test tekniği kullanılarak yapılmıştır. Optimum kimyasal liç süresini belirlemek amacıyla 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 420, 600 dakikalık sürelerde 45 µm tane boyutu, 60 °C sıcaklık, %5 asit, %10 katı ve 150 d/d çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir.

Her süre sonunda çözeltideki Fe ve Zn miktarları Perkin Elmer Atomik Absorbsiyon Spektrometre (AAS) cihazı ile ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda optimum değerlerin 240 dakikalık periyotta elde edildiği anlaşılmıştır. Bu sürede ANOVA Yates test tekniği uygulanarak kimyasal liç deneyleri yapılmıştır. ANOVA Yates test tekniği kullanılarak yapılan kimyasal liç deneylerinde 4 parametre incelenmiş ve deney düzeneği Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Yates Deney Düzenegi (2⁴)

Deney Kodu	Sıcaklık (°C)	Katı Oranı (%)	Tane Boyutu (µm)	Asit Miktarı (%)
1	60	5	38	5
a	80	5	38	5
b	60	15	38	5
ab	80	15	38	5
c	60	5	63	5
ac	80	5	63	5
bc	60	15	63	5
abc	80	15	63	5
d	60	5	38	15
ad	80	5	38	15
bd	60	15	38	15
abd	80	15	38	15
cd	60	5	63	15
acd	80	5	63	15
bcd	60	15	63	15
abcd	80	15	63	15
Orta Nokta	70	10	45	10
Orta Nokta	70	10	45	10
Orta Nokta	70	10	45	10
Orta Nokta	70	10	45	10
Orta Nokta	70	10	45	10

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Biyoliç Aktivitesinin Farklı Katı Miktarlarında Değişimi

Katı miktarının; bakteri sayısındaki değişikliğe, pH'a, elektrik iletkenliğine (mV), sıcaklığa ve metal çözünme miktarlarına olan etkisini araştırmak amacıyla 21 gün boyunca yapılan biyoliç deneyinde çözültiden üç günde bir alınan örneklerin pH, mV, sıcaklık ölçümleri, Nikon YS 100 marka mikroskop ve Petroff-Hausser bakteri sayım lamı kullanılarak bakteri sayımları yapılmıştır. Ayrıca alınan örneklerin toplam demir ve çinko miktarları Perkin Elmer Atomik Absorbsiyon Spektrometre (AAS) cihazı ile ölçülmüştür. Uygulanan deney koşulları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Periyodik olarak incelenen tüm parametrelerde (pH, mV, t, bakteri sayısı, Fe ve Zn çözünmesi) Çizelge 4.1'de verilen deney koşulları geçerlidir.

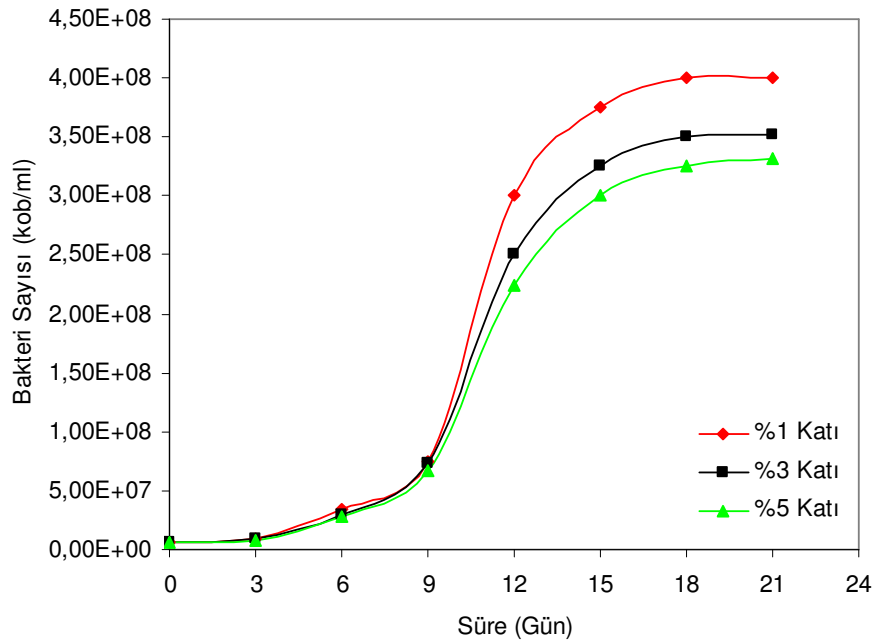
Çizelge 4.1. Farklı Katı Miktarlarında Gerçekleşen Biyoliç Deney Koşulları

Katı Miktarı (%)	1	3	5
Bakteri Yoğunluğu (%)	10	10	10
Tane Boyutu (µm)	63	63	63
Hız (d/d)	150	150	150
Sıcaklık (°C)	30	30	30
pH	1.7	1.7	1.7

4.1.1. Bakteri Sayısının Farklı Katı Miktarlarında Değişimi

Biyoliç deneyinde *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü mezofilik bakterinin farklı katı miktarlarında (%1, %3, %5) davranışları 21 gün (504 saat) boyunca izlenmiştir. Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) kültür koleksiyonundan temin edilen *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 583) saf

bakteri kültürünün laboratuarda steril koşullarda uygun besi ortamına ekimi yapılarak, orbital çalkalamalı inkübatörde 7 gün boyunca çoğalması sağlanmıştır. Bu süre sonunda besi ortamının şeffaf renkten kırmızı renge dönüşmesi, bakteri sayısındaki değişimin bir göstergesi olmuştur. Bakteri sayımı için besi ortamından steril şartlarda 0.5 ml örnek alınarak yeterli sayıda bakteri ($\sim 10^6$ kob/ml) olduğuna karar verilmiş ve yeniden hazırlanan besi ortamına FeSO_4 yerine farklı katı miktarları (%1, %3, %5) konularak biyoliç deneyi yapılmıştır. Steril şartlarda biyoliç çözeltilisinden her üç günde bir 0.5 ml örnek alınarak, Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakterilerin gelişimleri izlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Yapılan Biyoliç Deneyinde Farklı Katı Miktarlarında (%1, %3, %5) Elde Edilen Bakteri Sayıları

Şekil 4.1 incelendiğinde, biyoliç deneyi boyunca farklı katı miktarlarında, bakteri kültürünün kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri geçirdiği gözlenmiştir. Kuluçka evresi yaklaşık 3 gün boyunca devam etmiştir. Bu yüzden bakteri sayıları ilk 3 gün içerisinde çok fazla bir artış göstermemiştir. 3. günden 18. güne kadar

bakterilerin üreme ve aktifleşme evresi olduğu görülmektedir. Katı oranındaki artış, bakterinin kuluçka evre süresini değiştirmemiştir.

Biyoliç deneyinde her bir katı miktarı için bakteri çoğalma evresi yaklaşık 15 gün (360 saat) kadar devam etmiştir. Çoğalma evresinden sonra *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakteri kültürünün her bir katı miktarında çoğalması durmuştur. Biyoliç deneyi sonunda, katı miktarının artışıyla bakteri sayılarında bir azalma olmuştur. Katı miktarındaki artış, mikroorganizmaların gelişimi için gerekli olan oksijen ve CO₂ geçişini engellemiş ve ağır metal seviyelerinin bakteriler üzerinde toksik etki yapmasını sağlamıştır (Deveci, 2003).

Biyoliç deneyine başlandığında her bir katı miktarında bakteri sayıları aynı olup, 6.25×10^6 bakteri/ml'dir. Deney sonunda *Acidithiobacillus ferrooxidans* için en yüksek bakteri sayısı %1 katı miktarında yapılan deneyde gerçekleşmiş olup, 4×10^8 bakteri/ml'dir. Diğer katı miktarları ile yapılan biyoliç deneyinde gerçekleşen maksimum bakteri sayıları, %3 katı miktarı için 3.5×10^8 bakteri/ml, %5 katı miktarı için 3.3×10^8 bakteri/ml'dir.

Her bir katı miktarında, deney sonunda ve başlangıcındaki bakteri sayıları karşılaştırıldığında %1, %3, %5 katı miktarlarında sırasıyla 70, 60 ve 55 kat artış belirlenmiştir. Katı yükleme oranı arttıkça bakteri sayılarında düşüş gözlenmiştir. En az katı miktarında (%1) maksimum bakteri sayıları elde edilmiştir.

4.1.2. Farklı Katı Miktarlarındaki Ortam pH'ı

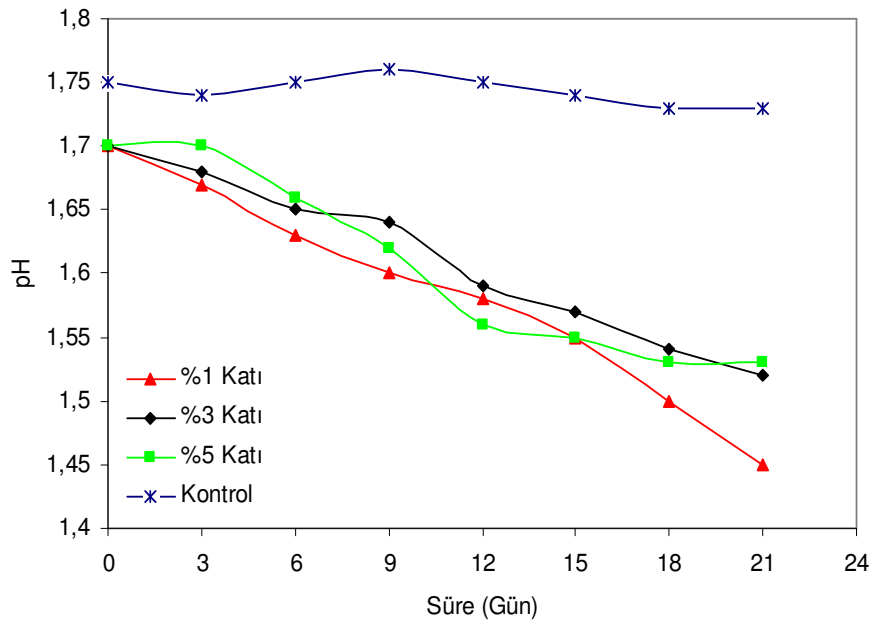
Biyoliç deneyinde her üç günde bir bakteri sayımı ile birlikte pH ölçümleri de yapılmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü mezofilik bakteri kültürü ile farklı katı miktralarında pH değişimleri Şekil 4.2'de verilmiştir.

Bakterilerin demir oksidasyonuna paralel olarak pH değerlerinde zamanla düşüş görülmüştür. *Acidithiobacillus ferrooxidans* asidofilik olduğundan yaklaşık 1.0-5.0 aralığında (optimum 1.5-2.5) aktif olduğu belirlenmiştir (Bosecker, 1997). Mikroorganizmalar düşük pH değerlerinde aktivitelerini gösterebilirler. Başlangıç pH'ından sonra aktifleşmeye başlayan bakteri ferros demiri ferrik demire oksitler ve

ortamdaki ferrik demir hidroksitler halinde çöker bunun sonucunda ortamda oluşan H^+ iyonları ortamın pH'ını düşürmektedir (Navake, 1986).

Katı miktarının artmasıyla pH'ın azalma hızı yavaşlamıştır. *Thiobacillus spp*, türü asidofilik bakterilerin sülfürlü bileşikler oksitlemesi ile üretilen sülfürik asit sistemin hızını arttırır, katı yükleme miktarının artması bu hızı yavaşlatır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile %5, %3 ve %1 katı miktarında yapılan biyoliç deneylerinde başlangıçta 1.7 olan pH değeri sırasıyla 1.53, 1.52, 1.45 değerlerine düşmüştür. Farklı katı miktarlarında yapılan biyoliç deneyinde başlangıçtan itibaren pH değerlerinde düşme gözlenmiştir.

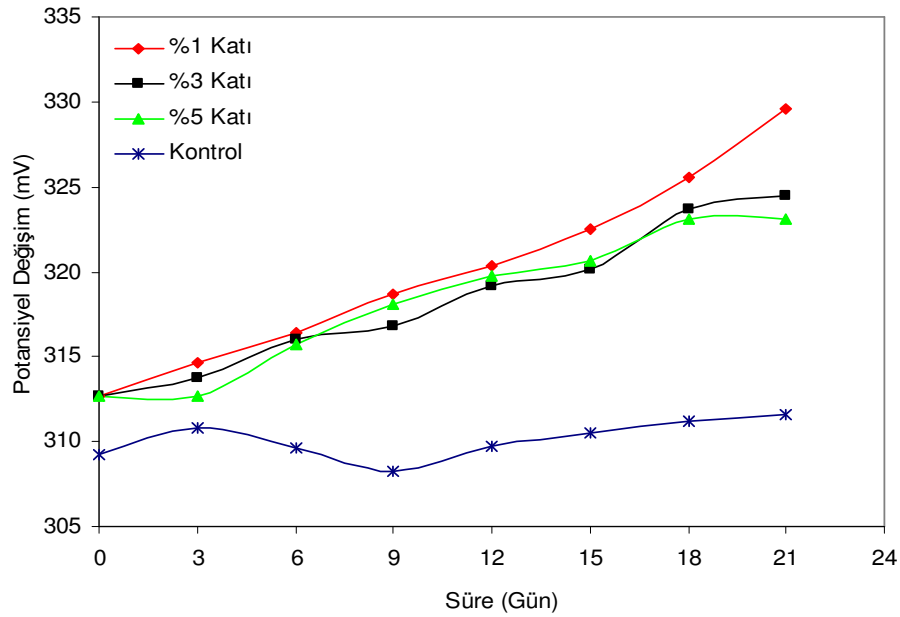
Fe^{+2} 'nin ve metal sülfürlerin biyolojik oksidasyonuna paralel olarak, %1 katı miktarında yapılan biyoliç deneyinde pH değerlerindeki düşme hızı %3 ve %5 katı miktarlarında yapılan biyoliç deneylerine oranla daha fazladır.



Şekil 4.2. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Miktarlarında (%1, %3, %5) Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH'ı

4.1.3. Farklı Katı Miktarlarındaki Potansiyel Değişim (mV)

Biyoliç deneyinde her üç günde bir bakteri sayımı, pH ölçümleri ve potansiyel değişim değerleri ölçülmüştür. Farklı katı miktarlarında ölçülen potansiyel değişim (mV) sonuçları Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Miktarlarında (%1, %3, %5) Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim

Potansiyel değişim (mV) ile pH arasında ters orantı olduğundan dolayı pH azaldıkça potansiyel değişim artar. Aynı zamanda potansiyel değişimdeki artış Fe^{+3}/Fe^{+2} oranının artmasının ve bakteriyel büyümenin bir göstergesidir (Picher ve ark, 2002). *Acidithiobacillus ferrooxidans*’ın deney başlangıcından hemen sonra aktifleşmeye başlamasıyla demir oksidasyonu da başlamıştır ve çözeltiliye geçen demir miktarının süreye bağlı olarak artışıyla, potansiyel değişim değerlerinde sürekli bir artış gözlenmiştir.

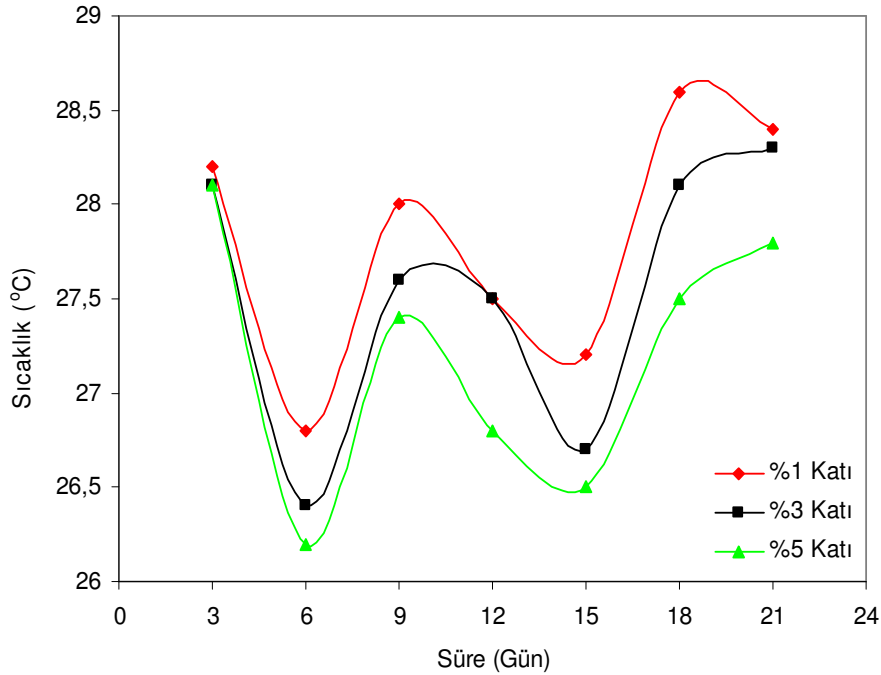
Katı miktarı arttıkça mV değerlerindeki artış hızı yavaşlamıştır. Biyoliç çözeltilisine geçen oksijen sistemin mV değerini artırır ve bu yüzden pH değerlerinde düşüş görülmektedir (Filali, 2000). *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile %5, %3, %1

katı miktarlarında mV değerleri sırasıyla 312.7'den 323.1'e, 324.5'a, 329.6'ya yükselmiştir.

Biyoliç deneyi sonunda en yüksek mV değeri %1 katı miktarında yapılan biyoliç deneyinde belirlenmiştir.

4.1.4. Farklı Katı Miktarlarındaki Ortam Sıcaklığı

Biyoliç deneyinde her üç günde bir bakteri sayımı, pH ölçümleri, elektrik iletkenliği ve sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'de verilmiştir.



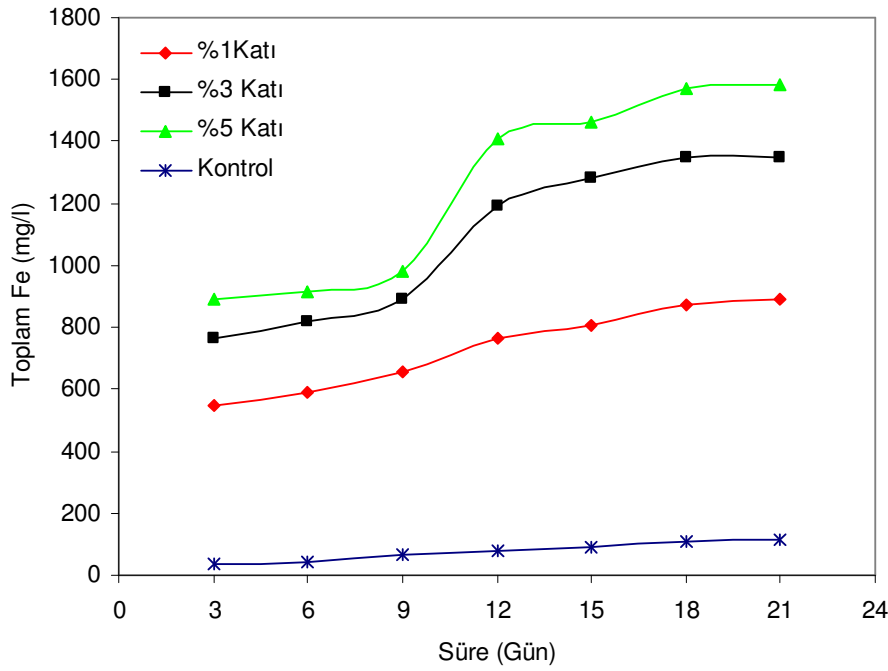
Şekil 4.4. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Miktarlarında (%1, %3, %5) Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam Sıcaklığı

Farklı katı miktarlarında sıcaklık değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Biyoliç deneyi başlangıç sıcaklığı %1, %3 ve %5 katı için 30 °C'dir. Sıcaklık değerlerinin her bir katı miktarı için değişimler göstermesinin sebebi, örnek almak amacıyla inkübatörün durdurulması ve karışımın çökmesi için yaklaşık olarak 5 dakika

beklenmesidir. Örnek alındıktan sonra pH, elektrik iletkenliği (mV) ve sıcaklığın ölçülmesi için geçen sürede normal olarak sıcaklık değişmiştir.

4.1.5. Çözünmüş Demirin Farklı Katı Miktarlarında Değişimi

Katı miktarının demir çözünmesine etkisi amacıyla 21 gün boyunca takip edilen biyoliç deneyinde, biyoliç çözeltisindeki toplam Fe miktarları ölçülmüştür. Zamana karşı Fe çözünme miktarları Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Miktarlarında (%1, %3, %5) Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Demir Konsantrasyonları

Her bir katı oranı ile yapılan, biyoliç deneyinde (%1, %3, %5 katı) katı oranı artışıyla demir çözünme miktarlarında artma olmuştur. Biyoliç deneylerinde %5 katı oranında çözelti içerisindeki Fe konsantrasyonu yaklaşık 1573 mg/l, %3 katı oranında 1346 mg/l ve %1 katı oranıyla yapılan deneyde ise 870 mg/l civarındadır. Katı oranı artışıyla biyoliç çözeltisi içerisindeki çözünen demir miktarının artmasına karşın demir giderim verimleri düşmüştür. Bunun sebebi biyoliç çözeltisi içerisindeki

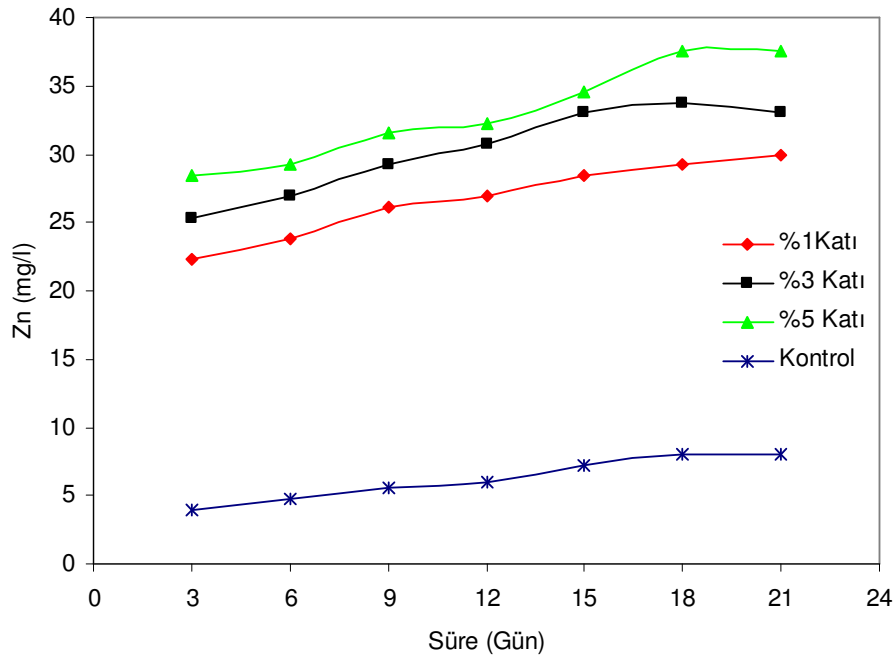
toksik maddelerin ve bakterilerin metabolik atık miktarlarının artmasıdır. Mineral konsantrasyonu artırılarak partikül (tanecik) toplam yüzeyi büyütülür ve metal çözünme miktarlarının artması beklenir fakat bu durumda partikül kütlesi de artmış olur. Böylece mineral konsantrasyonunun arttırılması belirli bileşiklerin konsantrasyonlarının artmasına neden olur ki bunların bazıları bakterilerin üremesi için toksik etki yapar, bundan dolayı metal çözünme verimleri düşer (Bosecker, 1997). Bakterilerin kuluçka evreleri boyunca demir çözünme miktarları düşüktür. Kuluçka evresinin bitimiyle başlayan, çoğalma evresinde ise demir giderim verimi artmıştır. Biyoliç deneyinde farklı katı miktarlarında elde edilen en yüksek demir giderim verimi, %1 katı miktarıyla yapılan deneyde elde edilmiş olup, yaklaşık olarak %16'dır. Zamana karşı Fe giderim verimleri biyoliç çözeltisindeki toplam Fe konsantrasyonu ile giriş numunesindeki Fe miktarının karşılaştırılması sonucu hesaplanmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile biyoliç deneyinde Fe giderim verimleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. %1, %3 ve %5 Katı Miktarlarında Fe Giderim Verimleri

Süre (Gün)	%1 Katı	%3 Katı	%5 Katı
3	10	4.6	3.2
6	10.7	5	3.3
9	12	5.4	3.5
12	14	7.2	5.1
15	14.7	7.8	5.3
18	16	8.2	5.7
21	16	8.2	5.7

4.1.6. Çözünmüş Çinkonun Farklı Katı Miktarlarında Değişimi

Katı miktarının çinko çözünmesine etkisi amacıyla 21 gün boyunca takip edilen biyoliç deneyinde, biyoliç çözeltisindeki toplam çinko miktarları ölçülmüştür. Zamana karşı Zn çözünme miktarları Şekil 4.6’da görülmektedir.



Şekil 4.6. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Katı Miktarında (%1, %3, %5) Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Çinko Konsantrasyonları

Her bir katı miktarı ile yapılan, biyoliç deneyinde (%1, %3, %5 katı) katı miktarı artışıyla çinko giderim verimleri düşmüştür. Biyoliç deneylerinde %5, %3, %1 katı miktarlarında çinko giderim verimleri sırasıyla %6, %10 ve %25 olmuştur. Katı miktarı fazlalığından biyoliç çözeltisindeki toksik maddelerin artışı ve bakterilerin bundan dolayı aktivitelerinin yavaşlaması çinko giderim verimini düşürmüştür. Bakterilerin üremeleri için gerekli oksijen ve karbondioksitin katı miktarının artmasıyla liç ortamında bulunabilirliğinin azalması nedeniyle metal giderim veriminin düştüğü birçok çalışmada belirtilmiştir (Boon ve Heijnen 1998).

Bakterilerin kuluçka evreleri boyunca çinko çözünme miktarları düşüktür. Kuluçka evresinin bitimiyle başlayan, çoğalma evresinde ise çinko giderimi yavaş bir şekilde artmıştır.

Zamana karşı Zn giderim verimleri biyoliç çözeltilisindeki Zn konsantrasyonu ile giriş numunesindeki Zn miktarının karşılaştırılması sonucu hesaplanmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile biyoliç deneyinde Zn giderim verimleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Biyoliç deneyinde farklı katı miktarlarında elde edilen en yüksek çinko çözünme miktarı, %1 katı miktarıyla yapılan deneyde elde edilmiş olup, çinko giderim verimi yaklaşık olarak %25 hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3. %1, %3, %5 Katı Miktarlarında Zn Giderim Verimleri

Süre (Gün)	%1 Katı	%3 Katı	%5 Katı
3	18.8	7.1	4.8
6	20.1	7.5	5
9	22	8.2	5.3
12	22.7	8.6	5.4
15	23.9	9.3	5.8
18	24.6	9.5	6.3
21	25.3	9.3	6.3

Biyoliç aktivitesinin farklı katı miktarlarındaki değişimini araştırdığımız bu biyoliç deneyinde; pH, mV ölçüm sonuçları, bakteri sayılarındaki değişim, demir ve çinko giderim verimleri incelendiğinde en iyi sonucun %1 katı miktarıyla yapılan biyoliç deneyinde elde edildiğine karar verilmiştir ve optimum katı miktarı %1 olarak belirlenmiştir.

4.2. Biyoliç Aktivitesinin Farklı Bakteri Yoğunluklarında Değişimi

Bakteri yoğunluğunun, bakteri sayısındaki değişikliğe, pH'a, elektrik iletkenliğine (mV), sıcaklığa ve metal çözünme miktarlarına olan etkisini araştırmak amacıyla 21 gün boyunca yapılan, biyoliç deneyinde çözeltiden üç günde bir alınan örneklerin pH, mV, sıcaklık ölçümleri ve bakteri sayımları yapılmıştır. Ayrıca biyoliç çözeltisindeki toplam demir ve çinko miktarları Perkin Elmer Atomik Absorbsiyon Spektrometre (AAS) cihazı ile ölçülmüştür. Uygulanan deney koşulları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Periyodik olarak incelenen tüm parametrelerde (pH, mV, t, bakteri sayısı, Fe ve Zn çözünmesi) Çizelge 4.4'de verilen deney koşulları geçerlidir.

Çizelge 4.4. Farklı Bakteri Yoğunluklarında Gerçekleşen Biyoliç Deney Koşulları

Bakteri Yoğunluğu (%)	5	10	15
Katı Oranı (%)	1	1	1
Tane Boyutu (µm)	63	63	63
Hız (d/d)	150	150	150
Sıcaklık (°C)	30	30	30
pH	1.7	1.7	1.7

4.2.1. Bakteri Sayısının Farklı Bakteri Yoğunluklarında Değişimi

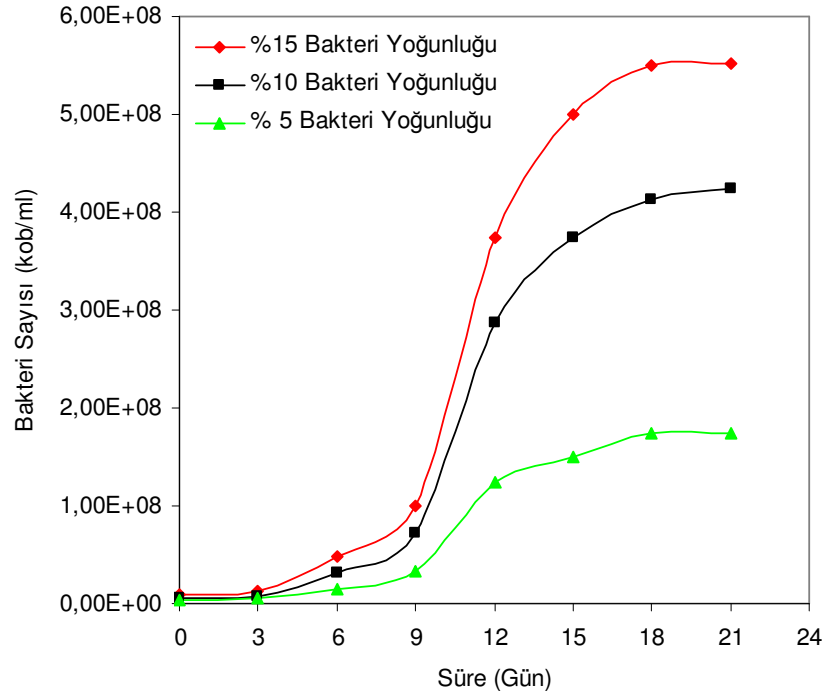
Biyoliç deneyinde *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü mezofilik bakterinin farklı bakteri yoğunluklarındaki (%5, %10, %15) davranışları 21 gün (504 saat) boyunca izlenmiştir. *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 583) saf bakteri kültürünün laboratuvar steril koşullarda uygun besi ortamına ekimi yapılarak, orbital çalkalamalı inkübatörde 7 gün boyunca çalkalanması sağlanmıştır. Bu süre sonunda besi ortamının şeffaf renkten kırmızı renge dönüşmesi, bakteri sayısındaki

değişimin bir göstergesi olmuştur. Bakteri sayımı için besi ortamından steril şartlarda 0.5 ml örnek alınarak yeterli sayıda bakteri ($\sim 10^6$ kob/ml) olduğuna karar verilmiş ve yeniden hazırlanan besi ortamına FeSO_4 yerine %1 katı oranı konulmuş ve farklı bakteri yoğunluklarında (%5, %10, %15) aşılama yapılarak 21 gün boyunca biyoliç deneyi yapılmıştır. Bakteri sayımı için steril şartlarda her üç günde bir 0.5 ml örnek alınarak, Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakterilerin üremeleri izlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları şekil 4.7’de verilmiştir.

şekil 4.7 incelendiğinde, biyoliç deneyi boyunca farklı bakteri yoğunluklarında, bakteri kültürünün kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri geçirdiği gözlenmiştir. Kuluçka evresi yaklaşık 3 gün boyunca devam etmiştir. Bu yüzden bakteri sayıları ilk 3 gün içerisinde çok fazla bir artış göstermemiştir. 3. günden 18. güne kadar bakterilerin üreme ve aktifleşme evresi olduğu görülmektedir. Bakteri yoğunluğundaki artış, bakterinin kuluçka evre süresini değiştirmemiştir.

Biyoliç deneyinde her bir bakteri yoğunluğu için bakteri çoğalma evresi yaklaşık 15 gün (360 saat) kadar devam etmiştir. Çoğalma evresinden (360 saat) sonra *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakteri kültürünün her bir bakteri yoğunluğunda çoğalması durmuştur. Biyoliç deneyi sonunda, bakteri yoğunluğunun artışıyla bakteri sayılarında da bir artma olmuştur. Maksimum bakteri sayıları %15 bakteri yoğunluğunda elde edilmiştir.

Biyoliç deneyine başlandığında, %5 bakteri yoğunluğunda 3.75×10^6 bakteri/ml, %10 bakteri yoğunluğunda 6.25×10^6 bakteri/ml, %15 bakteri yoğunluğunda 1×10^7 bakteri/ml bulunmaktadır. Deney sonunda *Acidithiobacillus ferrooxidans* için en yüksek bakteri sayısı %15 bakteri yoğunluğunda yapılan deneyde gerçekleşmiş olup, 5.5×10^8 bakteri/ml’dir. Diğer bakteri yoğunluklarında yapılan biyoliç deneyleri sonunda elde edilen bakteri sayıları sırası ile; %5’te 1.75×10^8 bakteri/ml, %10’da 4×10^8 bakteri/ml olarak hesaplanmıştır.



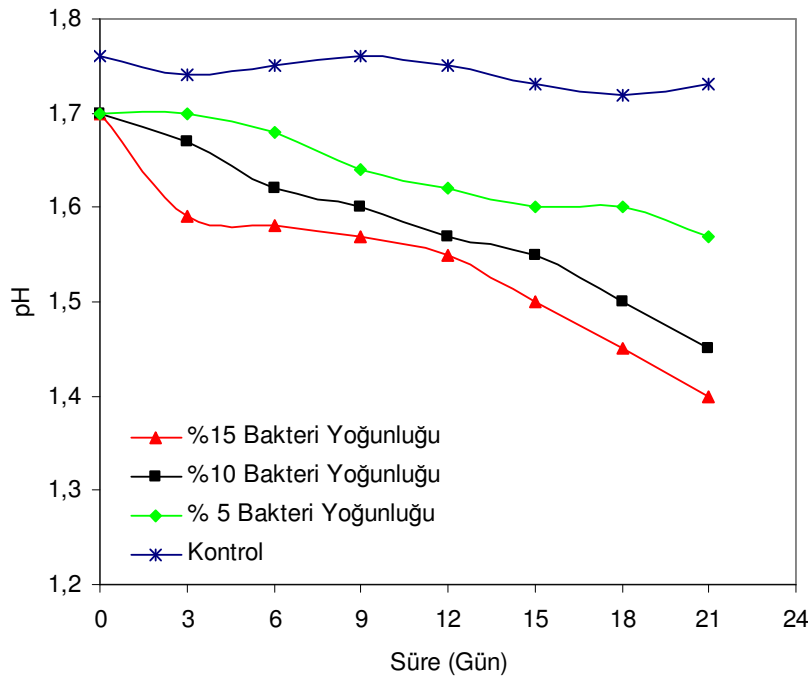
Şekil 4.7. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Yapılan Biyoliç Deneyinde Farklı Bakteri Yoğunluklarında (%5, %10, %15) Elde Edilen Bakteri Sayıları

Her bir bakteri yoğunluklarındaki bakteri çoğalma sayılarını karşılaştıracak olursak; biyoliç deneyi sonunda, %10 bakteri yoğunluğunda yapılan deney sonucunda elde edilen bakteri sayısı %5 bakteri yoğunluğunda yapılan bakteri sayısının yaklaşık olarak 2.5 katı kadar, %15 bakteri yoğunluğunda yapılan deney sonucunda elde edilen bakteri sayısı %10 bakteri yoğunluğunda yapılan bakteri sayısının 1.5 katı, %5 bakteri yoğunluğunda yapılan deneyin yaklaşık olarak 3 katı kadar çoğalma göstermiştir. Bu da yaklaşık olarak deney sonunda ml’de 25 milyon kadar bakteri sayısı farkını gösterir.

Her bakteri yoğunluğu için deney sonunda belirlenen bakteri sayıları deney başlangıcındaki bakteri sayıları ile karşılaştırıldığında %5 bakteri yoğunluğunda 50, %10 bakteri yoğunluğunda 70 , %15 bakteri yoğunluğunda 55 kat artış gözlenmiştir.

4.2.2. Farklı Bakteri Yoğunluklarındaki Ortam pH'ı

Biyoliç deneyinde her üç günde bir bakteri sayımı ile birlikte pH ölçümleri de yapılmıştır. Farklı bakteri yoğunluklarında ölçülen pH değerleri Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Yoğunluklarında (%5, %10, %15) Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH'ı

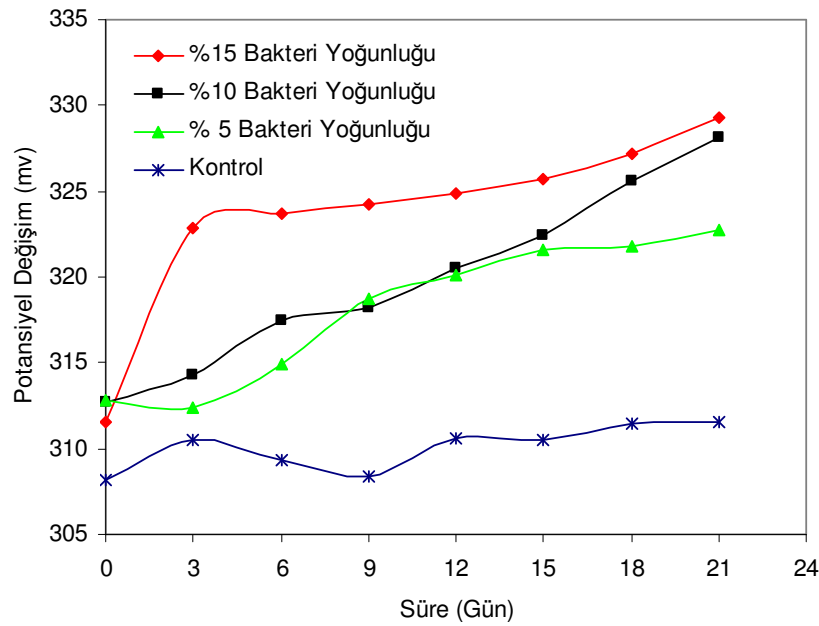
Acidithiobacillus ferrooxidans asidofilik olduğundan yaklaşık 1.0-5.0 aralığında (optimum 1.5-2.5) aktif olan bakterilerdir. Düşük pH değerlerinde üreyen bakteri, başlangıç pH'ından sonra aktifleşmeye başlar ve ferros demiri ferrik demire oksitler. Bundan dolayı ortamın pH'ı sürekli olarak bir düşüş gösterir.

Bakteri yoğunluğundaki artışla ters orantılı olarak pH değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Hücre sayısının artışıyla sistemde oluşan biyoasit (H_2SO_4) miktarı da artmıştır, bundan dolayı pH mikroorganizmaların fazla olduğu deneyde daha düşük değerler göstermiştir. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile başlangıçta 1.7 olan pH değeri %5, %10 ve %15 bakteri yoğunluklarında sırasıyla; 1.57, 1.45, 1.40'a düşmüştür.

Biyoliç deneyi sonunda en düşük pH değeri %15 bakteri yoğunluğunda yapılan deney sonucunda elde edilmiş olup, 1.40 değerindedir.

4.2.3. Farklı Bakteri Yoğunluklarındaki Potansiyel Değişim (mV)

Biyoliç deneyinde her üç günde bir bakteri sayımı, pH ölçümleri ve potansiyel değişim değerleri ölçülmüştür. Biyoliç deneyinde kullanılan *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü mezofilik bakteri kültürünün farklı bakteri yoğunluklarındaki mV değişimleri Şekil 4.9’da verilmiştir. %1 katı ve %15 bakteri yoğunluğunda çözeltiliye geçen O₂ miktarı ve demir oksidasyonu daha fazla olduğundan mV değerleri daha fazla artış göstermiştir.



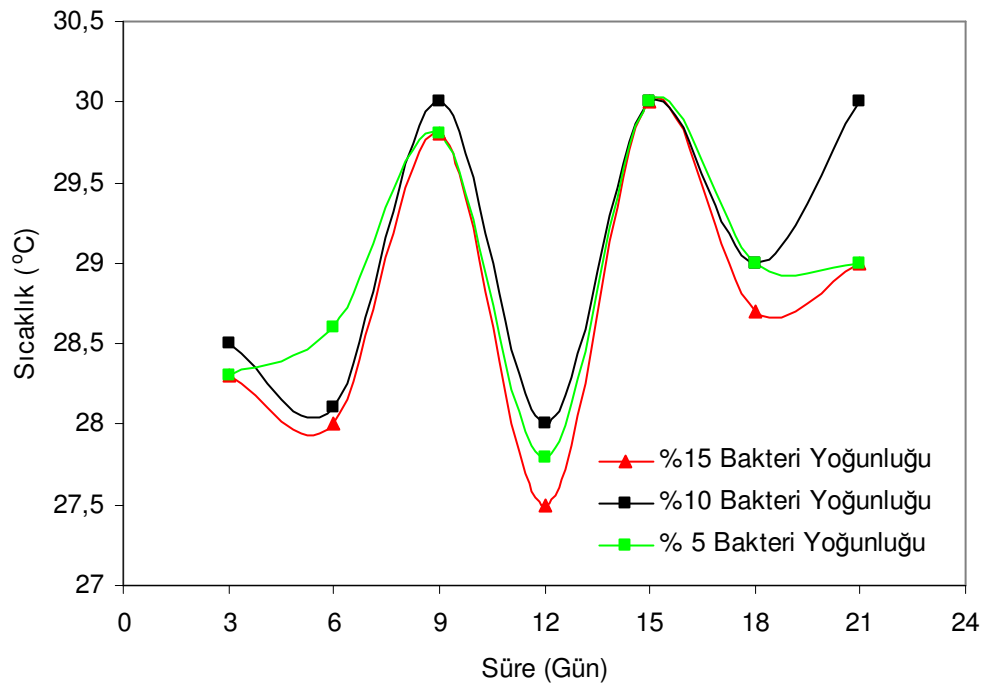
Şekil 4.9. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Yoğunluklarında (%5, %10, %15) Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim

Acidithiobacillus ferrooxidans ile %5, %10 ve %15 bakteri yoğunluklarında yapılan biyoliç deneylerinde mV değerleri sırasıyla 322.7, 328.1, 329.3’e yükselmiştir.

Biyoliç deneyi sonunda en yüksek mV değeri %15 bakteri yoğunluğunda yapılan biyoliç deneyinde gerçekleşip, başlangıç mV değeri 311.6 iken deney sonunda mV değeri 329.3 olarak belirlenmiştir.

4.2.4. Farklı Bakteri Yoğunluklarındaki Ortam Sıcaklığı

Biyoliç deneyinde her üç günde bir bakteri sayımı, pH ölçümleri, elektrik iletkenliği ve sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Biyoliç deneyinde kullanılan *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü mezofilik bakteri kültürünün farklı bakteri yoğunluklarında sıcaklık değişimleri Şekil 4.10'da verilmiştir.



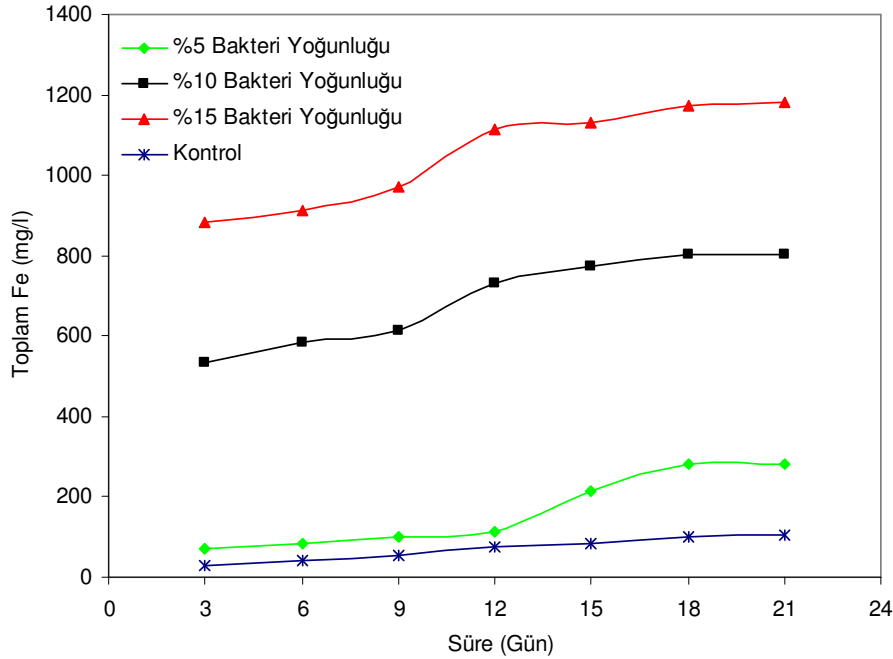
Şekil 4.10. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Yoğunluklarında (%5, %10, %15) Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam Sıcaklığı

Farklı bakteri yoğunluklarında yapılan biyoliç deneyinde sıcaklık değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Biyoliç deneyi başlangıç sıcaklığı %5, %10, %15 bakteri yoğunlukları için 30 °C'dir. Biyoliç deneyi boyunca sıcaklık değerlerinin her bir bakteri yoğunluğu için değişim göstermesinin sebebi, örnek almak amacıyla

inkübatörün durdurulması ve karışımın çökmesi için yaklaşık olarak 5 dakika beklenmesidir. Örnek alındıktan sonra ile pH, elektrik iletkenliği (mV) ve sıcaklığın ölçülmesi için geçen sürede normal olarak sıcaklık değişmiştir.

4.2.5. Çözünmüş Demirin Farklı Bakteri Yoğunluklarında Değişimi

Bakteri yoğunluğunun demir çözünme miktarlarına etkisi amacıyla 21 gün boyunca takip edilen biyoliç deneyinde, çözeltideki toplam demir miktarları ölçülmüştür. Zamana karşı Fe çözünme miktarları Şekil 4.11’de görülmektedir.



Şekil 4.11. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Yoğunluklarında (%5, %10, %15) Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Demir Konsantrasyonları

Her bir bakteri yoğunluğu ile yapılan, biyoliç deneyinde (%5, %10, %15) bakteri sayısının artışıyla doğru orantılı olarak demir çözünme miktarlarında artış olmuştur. Hücre sayısındaki artış ortamdaki sübstrat miktarının artmasına neden olmuştur (Deveci, 2003). Biyoliç deneylerinde %5 bakteri yoğunluğunda çözelti

içerisindeki demir konsantrasyonu yaklaşık 283 mg/l, %10 bakteri yoğunluğunda 803 mg/l ve %15 bakteri yoğunluğunda yapılan deneyde ise 1173 mg/l civarındadır.

Bakterilerin kuluçka evreleri boyunca demir çözünme miktarları düşüktür. Kuluçka evresinin bitimiyle başlayan, çoğalma evresinde ise demir giderimi artmıştır.

Biyoliç deneyinde farklı bakteri yoğunluklarında elde edilen en yüksek demir giderim verimi, %15 bakteri yoğunluğunda yapılan deneyde elde edilmiş olup, %22 demir giderim verimi sağlanmıştır. Zamana karşı Fe giderim verimleri biyoliç çözeltisindeki toplam Fe konsantrasyonu ile giriş numunesindeki Fe miktarının karşılaştırılması sonucu hesaplanmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile biyoliç deneyinde Fe giderim verimleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. %5, %10, %15 Bakteri Yoğunluklarında Fe Giderim Verimleri

Süre (Gün)	%5 Bakteri	%10 Bakteri	%15 Bakteri
3	1.3	9.7	16.1
6	1.5	10.6	16.6
9	1.8	11.1	17.7
12	2.1	13.3	20.3
15	3.8	14.1	20.7
18	5.1	15	21.4
21	5.1	15	21.4

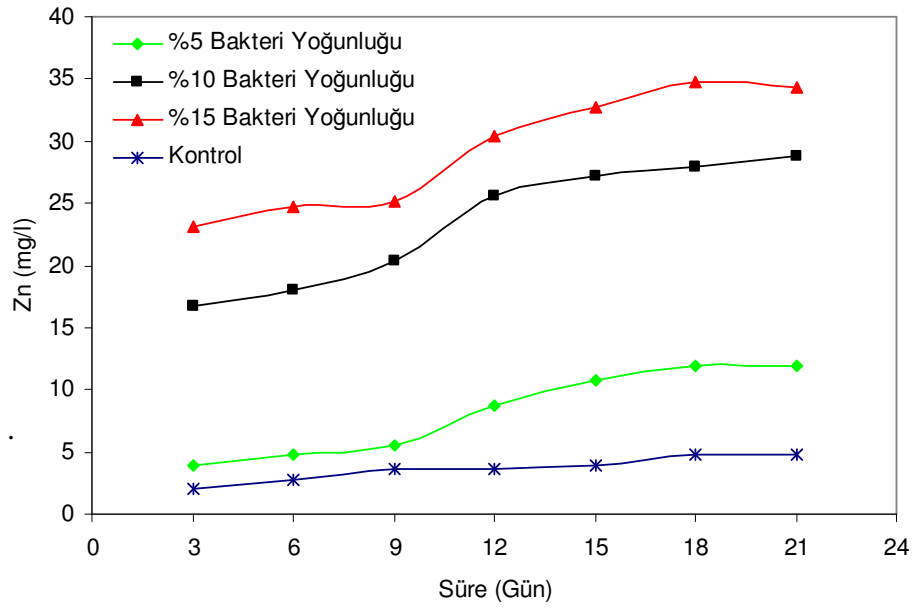
4.2.6. Çözünmüş Çinkonun Farklı Bakteri Yoğunluklarında Değişimi

Bakteri yoğunluğunun çinko çözünme miktarlarına etkisi amacıyla 21 gün boyunca takip edilen biyoliç deneyinde, çözeltideki toplam çinko miktarları ölçülmüştür. Zamana karşı Zn çözünme miktarları Şekil 4.12’de görülmektedir.

Her bir bakteri yoğunluğu ile yapılan, biyoliç deneyinde (%5, %10, %15) bakteri sayısının artışıyla çinko çözünme miktarlarında artış olmuştur. Biyoliç

deneylerinde %5, %10 ve %15 bakteri yoğunluğunda çinko giderim verimi sırasıyla %10, %24 %29 olmuştur.

Bakterilerin kuluçka evreleri boyunca çinko çözünme miktarları düşüktür. Kuluçka evresinin bitimiyle başlayan, çoğalma evresinde ise çinko çözünmesi yavaş bir şekilde artmıştır.



Şekil 4.12. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Bakteri Yoğunluklarında (%5, %10, %15) Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Çinko Konsantrasyonları

Biyoliç deneyinde farklı bakteri yoğunluklarında elde edilen en yüksek çinko çözünme miktarı, %15 bakteri yoğunluğunda yapılan deneyde elde edilmiş olup, çinko giderim verimi yaklaşık olarak %29 hesaplanmıştır. Zamana karşı Zn giderim verimleri biyoliç çözeltisindeki Zn konsantrasyonu ile giriş numunesindeki Zn miktarının karşılaştırılması sonucu hesaplanmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile biyoliç deneyinde Zn giderim verimleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. %5, %10, %15 Bakteri Yoğunluklarında Zn Giderim Verimleri

Süre (Gün)	%5 Bakteri	%10 Bakteri	%15 Bakteri
3	3.3	14.1	19.5
6	4	15.2	20.9
9	4.7	17.2	21.2
12	7.4	21.6	25.6
15	9.1	22.9	27.7
18	10.1	23.6	29.3
21	10.1	24.3	29

Biyoliç aktivitesinin farklı bakteri yoğunluklarında değişimini araştırdığımız bu biyoliç deneyinde; pH, mV ölçüm sonuçları, bakteri sayılarındaki değişim, demir ve çinko çözünme miktarları incelendiğinde en iyi sonucun %15 bakteri yoğunluğunda yapılan biyoliç deneyinde elde edildiğine karar verilmiştir ve optimum bakteri yoğunluğu miktarı %15 olarak belirlenmiştir.

4.3. Biyoliç Aktivitesinin Farklı Tane Boyutlarında Değişimi

Farklı tane boyutlarının, bakteri sayısındaki değişikliğe, pH'a, elektrik iletkenliğine (mV), sıcaklığa ve metal çözünme miktarlarına olan etkisini araştırmak amacıyla 21 gün boyunca yapılan, biyoliç deneyinde çözültiden üç günde bir alınan örneklerin pH, mV, sıcaklık ölçümleri ve bakteri sayımları yapılmıştır. Ayrıca biyoliç çözültisindeki toplam demir ve çinko miktarları ölçülmüştür. Uygulanan deney koşulları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Periyodik olarak incelenen tüm parametrelerde (pH, mV, t, bakteri sayısı, Fe ve Zn çözünmesi) Çizelge 4.7'de verilen deney koşulları geçerlidir.

Çizelge 4.7. Farklı Tane Boyutlarında Gerçekleşen Biyoliç Deney Koşulları

Tane Boyutu (µm)	75	63	45
Katı Oranı (%)	1	1	1
Bakteri Yoğunluğu (%)	15	15	15
Hız (d/d)	150	150	150
Sıcaklık (°C)	30	30	30
pH	1.7	1.7	1.7

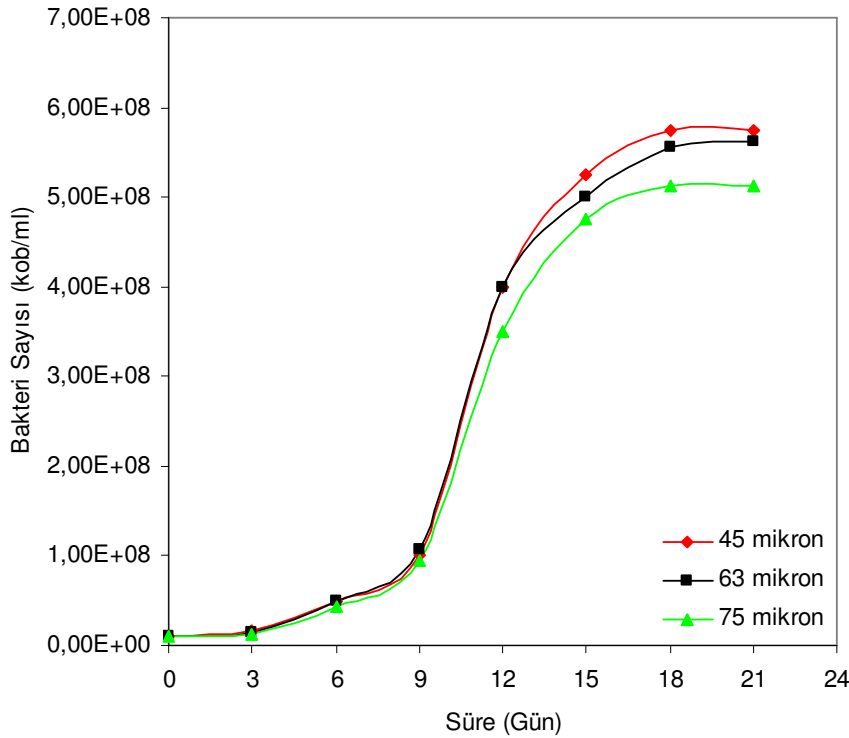
4.3.1. Bakteri Sayısının Farklı Tane Boyutlarında Değişimi

Biyoliç deneyinde *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü mezofilik bakterinin farklı tane boyutlarında (45µm, 63µm, 75µm) davranışları 21 gün (504 saat) boyunca izlenmiştir. *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 583) saf bakteri kültürünün laboratuvarda steril koşullarda uygun besi ortamına ekimi yapılarak, orbital çalkalamalı inkübatörde 7 gün boyunca çalkalanması sağlanmıştır. Bu süre sonunda besi ortamının şeffaf renkten kırmızı renge dönüşmesi, bakteri sayısındaki değişimin bir göstergesi olmuştur. Bakteri sayımı için besi ortamından steril şartlarda 0.5 ml örnek alınarak yeterli sayıda bakteri ($\sim 10^6$ cfu/ml) olduğuna karar verilmiş ve yeniden hazırlanan besi ortamına FeSO₄ yerine her bir tane boyutundan (45µm, 63µm, 75µm) %1 katı oranı konularak, bakteri ekimi (%15) yapılmış ve 21 gün boyunca biyoliç deneyi gerçekleştirilmiştir. Bakteri sayımı için steril şartlarda her üç günde bir 0.5 ml örnek alınarak, Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakterilerin gelişimleri izlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 4.13’de verilmiştir

Biyoliç deneyi boyunca farklı tane boyutlarında, bakteri kültürünün kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri geçirdiği gözlenmiştir. Kuluçka evresi yaklaşık 3 gün boyunca devam etmiştir. Bu yüzden bakteri sayıları ilk 3 gün içerisinde çok fazla bir artış göstermemiştir. 3. günden 18. güne kadar bakterilerin üreme ve aktifleşme

evresi olduğu görülmektedir. Tane boyutlarındaki farklılık, bakterinin kuluçka evre süresini değiştirmemiştir.

Biyoliç deneyinde her bir tane boyutu için bakteri çoğalma evresi yaklaşık 15 gün (360 saat) kadar devam etmiştir. Çoğalma evresinden (360 saat) sonra *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakteri kültürünün her bir tane boyutunda çoğalması durmuştur. Biyoliç deneyi sonunda, tane boyutundaki küçülme ile bakteri sayılarında çok fazla miktarda fark olmamasına karşın artış olmuştur. Maksimum bakteri sayıları 45 µm tane boyutunda yapılan biyoliç deneyi sonucunda elde edilmiştir. Liç hızı liç edilecek mineralin yüzey büyüklüğü ile orantılıdır.



Şekil 4.13. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Yapılan Biyoliç Deneyinde Farklı Tane Boyutlarında (45 µm, 63 µm, 75 µm) Elde Edilen Bakteri Sayıları

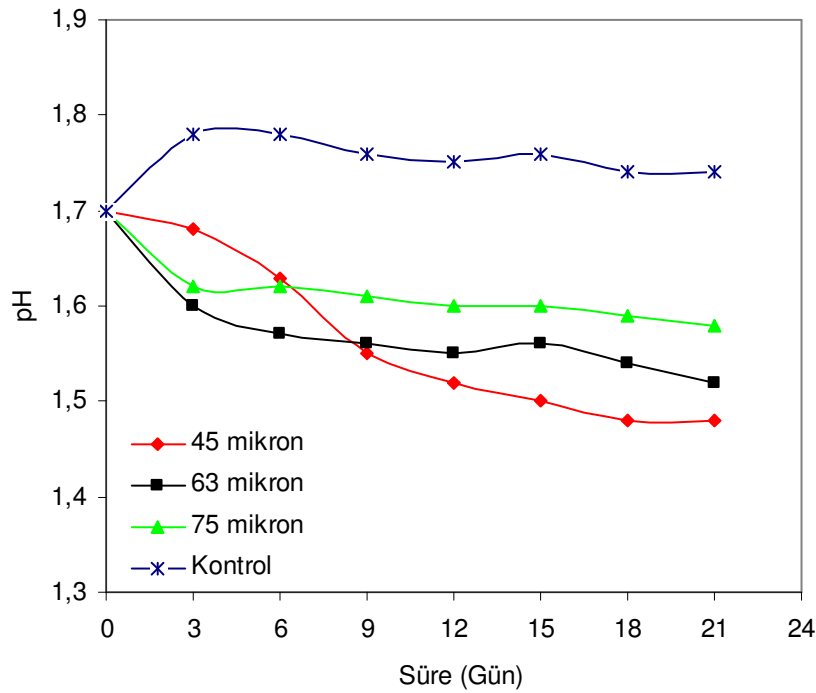
Biyoliç deneyine başlandığında her bir tane boyutundaki bakteri sayıları aynı olup, 1×10^7 bakteri/ml'dir. Deney sonunda *Acidithiobacillus ferrooxidans* için en yüksek bakteri sayısı 45 µm tane boyutunda yapılan deneyde gerçekleşmiş olup, 5.75×10^8 bakteri/ml'dir. Diğer tane boyutlarında gerçekleşen maksimum bakteri

sayıları, 63 µm tane boyutu için 5.6×10^8 bakteri/ml, 75 µm tane boyutu için $5,1 \times 10^8$ bakteri/ml'dir.

Her tane boyutu için deney sonunda belirlenen bakteri sayılarının deney başlangıcındaki bakteri sayıları ile karşılaştırıldığında 45 µm tane boyutunda yaklaşık 60, 63 µm tane boyutunda 55, 75 µm tane boyutunda 52 kat artış gözlenmiştir.

4.3.2. Farklı Tane Boyutlarındaki Ortam pH'ı

Biyoliç deneyinde her üç günde bir bakteri sayımı ile birlikte pH ölçümleri de yapılmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü mezofilik bakteri kültürünün farklı tane boyutlarında pH değişimleri Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Tane Boyutlarında (45 µm, 63 µm, 75 µm) Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH'ı

Bakterilerin demir oksidasyonuna paralel olarak pH değerlerinde zamanla azalma görülmüştür. *Acidithiobacillus ferrooxidans* asidofilik olduğundan yaklaşık

1.0-5.0 aralığında (optimum 1.5-2.5) aktif olan bakterilerdir. Düşük pH değerlerinde üreyen bakteri, başlangıç pH'ından sonra aktifleşmeye başlar ve ferros demiri ferrik demire oksitler. Bundan dolayı ortamın pH'ı sürekli olarak bir düşüş gösterir.

Biyoliç deneyi sonunda en düşük pH değeri 45 µm yapılan deney sonucunda elde edilmiş olup, 1.48 değerindedir. Tane boyutundaki küçülme ile doğru orantılı olarak demirin oksitlenme miktarı artmıştır ve ortamın pH'ı buna paralel olarak en küçük tane boyutunun olduğu deneyde diğerlerine oranla (63 µm, 75 µm) daha fazla düşüş göstermiştir.

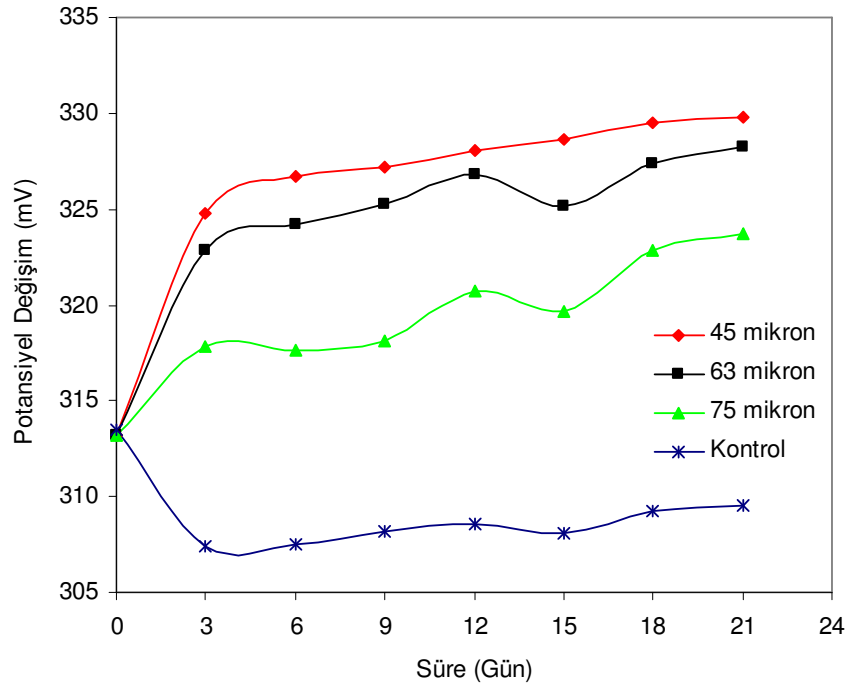
4.3.3. Farklı Tane Boyutlarındaki Potansiyel Değişim (mV)

Biyoliç deneyinde her üç günde bir bakteri sayımı, pH ölçümleri ve potansiyel değişim değerleri ölçülmüştür. Biyoliç deneyinde kullanılan *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü mezofilik bakteri kültürünün farklı tane boyutlarındaki mV değişimleri Şekil 4.15'de verilmiştir.

Bakterilerin demir oksidasyonuna paralel olarak mV değerlerinde zamanla artış gözlenmiştir. *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ın deney başlangıcından hemen sonra aktifleşmeye başlamasıyla demir oksidasyonu da başlamıştır ve çözeltiye geçen demir miktarının süreye bağlı olarak artışıyla, potansiyel değişim değerlerinde sürekli bir artış gözlenmiştir.

Tane boyutu küçüldükçe mV değerlerinde artış meydana gelmiştir. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile 45 µm tane boyutunda yapılan biyoliç deneyinde mV değerleri 329.8'e, 63µm tane boyutunda 328.4'e, 75 µm tane boyutunda 323.7'ye yükselmiştir.

Biyoliç deneyi sonunda en yüksek mV değeri 45 µm tane boyutunda yapılan biyoliç deneyinde gerçekleşip, başlangıç mV değeri 313.2 iken deney sonunda 329.8 olarak belirlenmiştir.

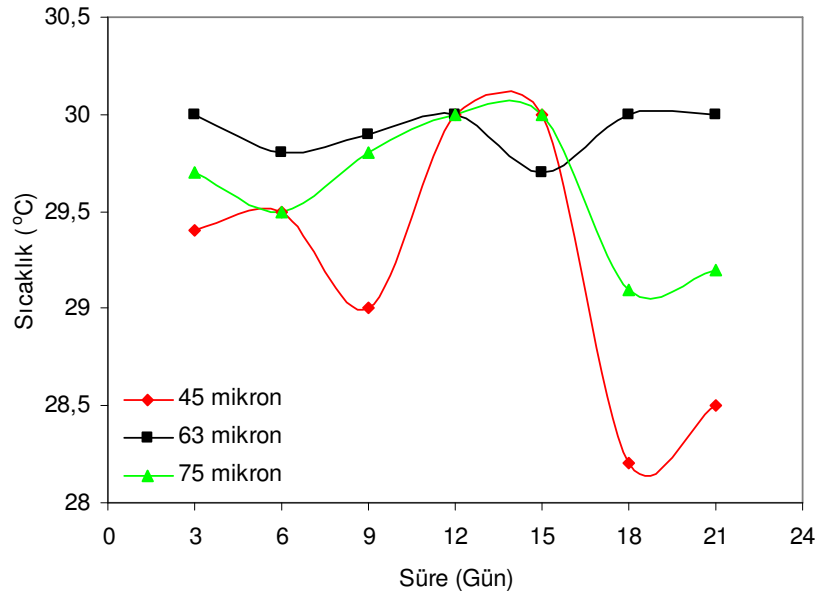


Şekil 4.15. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Tane Boyutlarında (45 μm , 63 μm , 75 μm) Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim

4.3.4. Farklı Tane Boyutlarındaki Ortam Sıcaklığı

Biyoliç deneyinde her üç günde bir bakteri sayımı, pH ölçümleri, elektrik iletkenliği ve sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Biyoliç deneyinde kullanılan *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü mezofilik bakteri kültürünün farklı katı oranlarındaki sıcaklık değişimleri Şekil 4.16'da verilmiştir.

Farklı tane boyutlarında yapılan biyoliç deneyinde sıcaklık değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Biyoliç deneyi başlangıç sıcaklığı 45 μm , 63 μm , 75 μm tane boyutları için 30 °C'dir. Sıcaklık değerlerinin her bir tane boyutu için değişimler göstermesinin sebebi, örnek almak amacıyla inkübatörün durdurulması ve karışımın çökmesi için yaklaşık olarak 5 dakika beklenmesidir. Örnek alındıktan sonra ile pH, elektrik iletkenliği (mV) ve sıcaklığın ölçülmesi için geçen sürede normal olarak sıcaklık değişmiştir.

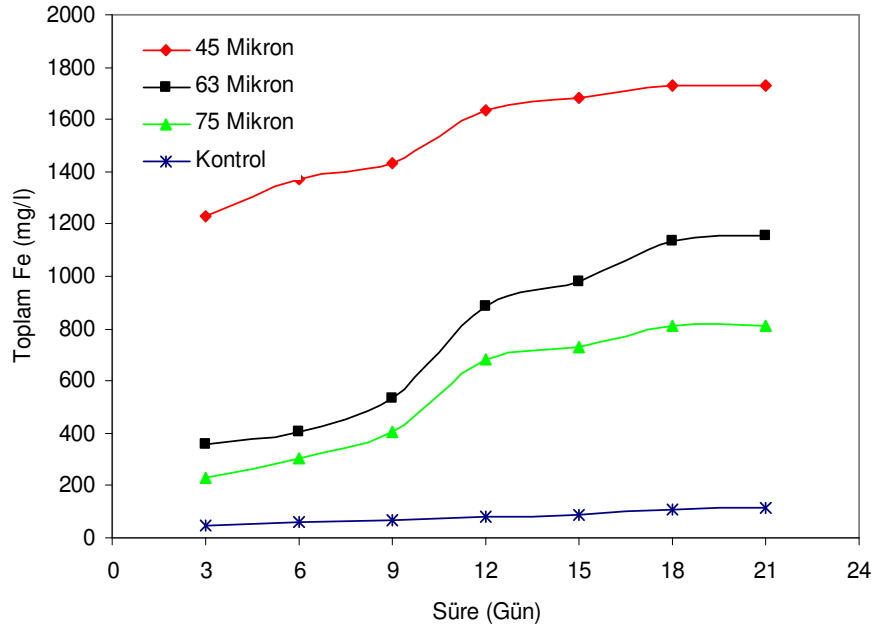


Şekil 4.16. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Tane Boyutlarında (45 μ m, 63 μ m, 75 μ m) Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam Sıcaklığı

4.3.5. Çözünmüş Demirin Farklı Tane Boyutlarında Değişimi

Tane boyutunun demir çözünme miktarlarına etkisi amacıyla 21 gün boyunca takip edilen biyoliç deneyinde, biyoliç çözeltilisindeki toplam demir miktarları ölçülmüştür. Zamana karşı Fe çözünme miktarları Şekil 4.17’de görülmektedir.

Her bir tane boyutu ile yapılan, biyoliç deneyinde (45 μ m, 63 μ m, 75 μ m) tane boyutunun küçülmesiyle demir çözünme miktarlarında artma olmuştur. Biyoliç deneylerinde 45 μ m tane boyutunda çözelti içerisindeki Fe konsantrasyonu yaklaşık 1733 mg/l, 63 μ m’da 1157.5 mg/l ve 75 μ m’da ise 808 mg/l civarındadır. Metal çözünmesi liç edilecek mineralin yüzey büyüklüğü ile orantılıdır. Partikül boyutu ne kadar küçük ise toplam partikül yüzeyi o derece yüksektir, spesifik partikül yüzeyi artar. Bundan dolayı cevher miktarında herhangi bir değişiklik yapılmadan daha fazla metal çözündürülebilir. (Bosecker 1997, Göktepe ve Pooley 2003). Partikül yüzeyi küçüldükçe bakterilerin demiri oksitlemeleri hızlanmıştır ve demir çözünme miktarları artmıştır.



Şekil 4.17. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Tane Boyutlarında (45 µm, 63 µm, 75 µm) Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Demir Konsantrasyonları

Bakterilerin kuluçka evreleri boyunca demir çözünme miktarları düşüktür. Kuluçka evresinin bitimiyle başlayan, çoğalma evresinde ise demir çözünmesi artmıştır.

Biyoliç deneyinde farklı tane boyutlarında elde edilen en yüksek demir çözünme miktarı, 45 µm tane boyutunda elde edilmiş olup demir giderim verimi yaklaşık olarak, %32 hesaplanmıştır. Zamana karşı Fe giderim verimleri biyoliç çözeltisindeki toplam Fe konsantrasyonu ile giriş numunesindeki Fe miktarının karşılaştırılması sonucu hesaplanmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile biyoliç deneyinde Fe giderim verimleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. 45, 63, 75 µm Tane Boyutlarında Fe Giderim Verimleri

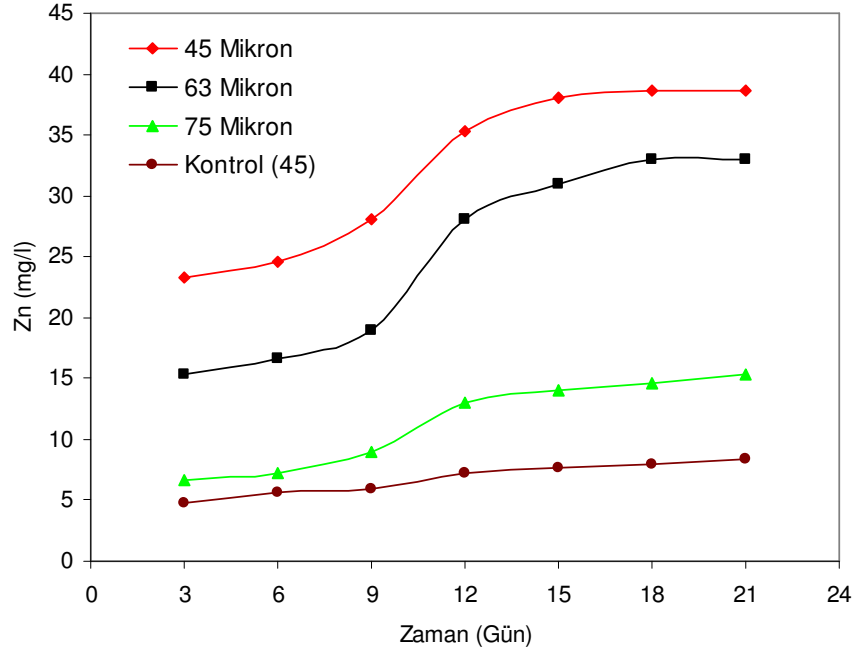
Süre (Gün)	45µm	63 µm	75 µm
3	22.7	6.5	5.2
6	24.1	7.4	7
9	26.4	9.7	9.1
12	30.1	16.1	15.3
15	31	18	16.5
18	32	20.7	18.2
21	32	21.1	18.2

4.3.6. Çözünmüş Çinkonun Farklı Tane Boyutlarında Değişimi

Farklı tane boyutlarının çinko çözünme miktarlarına etkisi amacıyla 21 gün boyunca takip edilen biyoliç deneyinde, biyoliç çözeltisindeki toplam çinko miktarları ölçülmüştür. Zamana karşı Zn çözünme miktarları Şekil 4.18’de görülmektedir

Bakterilerin kuluçka evreleri boyunca çinko çözünme miktarları düşüktür. Kuluçka evresinin bitimiyle başlayan, çoğalma evresinde ise çinko giderimi 63 µm, 75 µm tane boyutlarında yavaş, 45 µm tane boyutunda daha hızlı bir şekilde artmıştır.

Partikül boyutunun küçülmesiyle çinko çözünme miktarlarında artış olmuştur (Liao, 2004). Biyoliç deneylerinde 75 µm tane boyutunda çinko giderim verimi %21, 63µm tane boyutunda çinko giderim verimi yaklaşık %28 iken 45µm tane boyutunda yapılan biyoliç deneyinde çinko giderim verimi yaklaşık %30 olmuştur.



Şekil 4.18. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Tane Boyutlarında (45 μ m, 63 μ m, 75 μ m) Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Çinko Konsantrasyonları

Biyoliç deneyinde farklı tane boyutlarında elde edilen en yüksek çinko çözünme miktarı, 45 μ m tane boyutunda yapılan deneyde elde edilmiş olup, çinko giderim verimi yaklaşık olarak %30 hesaplanmıştır. Zamana karşı Zn giderim verimleri biyoliç çözeltisindeki Zn konsantrasyonu ile giriş numunesindeki Zn miktarının karşılaştırılması sonucu hesaplanmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile biyoliç deneyinde Zn giderim verimleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. 45 µm, 63 µm ve 75 µm Tane Boyutlarında Zn Giderim Verimleri

Süre (Gün)	45µm	63 µm	75 µm
3	18.5	13	9.2
6	19.5	14	10.1
9	22.2	15.7	12
12	28	24.2	18.4
15	30.1	25.9	19.3
18	30.7	28.1	20.3
21	30.7	28.1	21.2

Biyoliç aktivitesinin farklı tane boyutlarında değişimini araştırdığımız bu deneyde; pH, mV ölçüm sonuçları, bakteri sayılarındaki değişim, demir ve çinko giderim verimleri incelendiğinde en iyi sonucun 45 µm tane boyutunda elde edildiğine karar verilmiştir.

4.4. Biyoliç Aktivitesinin Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Değişimi

Tane boyutunun ve bakteri yoğunluğunun, bakteri sayısındaki değişikliğe, pH'a, elektrik iletkenliğine (mV), sıcaklığa ve metal çözünme miktarlarına olan etkisini araştırmak amacıyla 21 gün boyunca yapılan, biyoliç deneyinde çözeltiden üç günde bir alınan örneklerin pH, mV, sıcaklık ölçümleri ve bakteri sayımları yapılmıştır. Ayrıca biyoliç çözeltisindeki toplam demir ve çinko miktarları ölçülmüştür. Uygulanan deney koşulları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

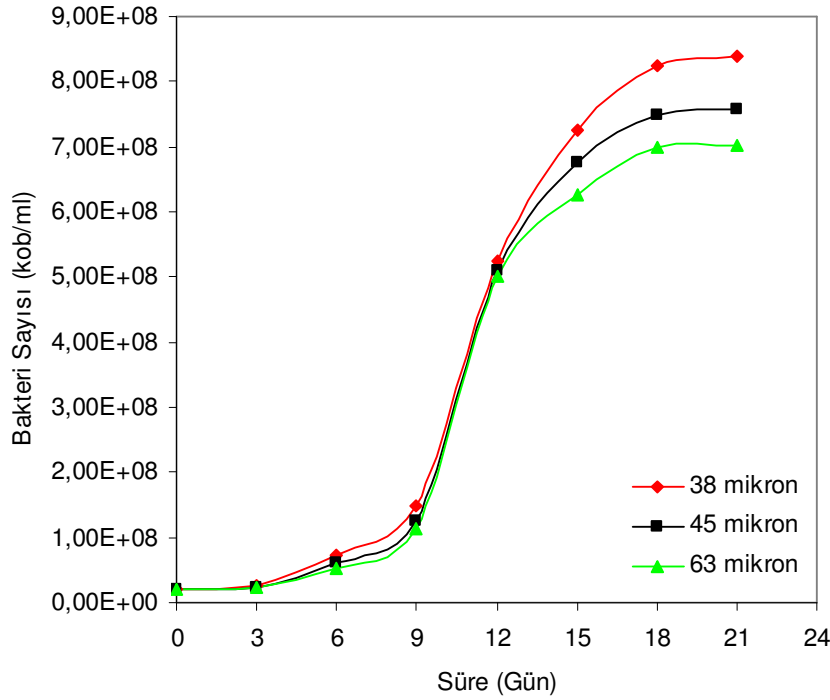
Çizelge 4.10. Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Gerçekleşen Biyoliç Deney Koşulları

Tane Boyutu (µm)	38	45	63
Bakteri Yoğunluğu (%)	20	20	20
Katı Oranı (%)	1	1	1
Hız (d/d)	150	150	150
Sıcaklık (°C)	30	30	30
pH	1.7	1.7	1.7

4.4.1. Bakteri Sayısının Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Değişimi

Biyoliç deneyinde *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü mezofilik bakterinin farklı tane boyutlarında (38 µm, 45 µm, 63 µm) bakteri yoğunluğu arttırılarak (%20) yapılan biyoliç deneyinde davranışları 21 gün (504 saat) boyunca izlenmiştir. *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 583) saf bakteri kültürünün laboratuvarda steril koşullarda uygun besi ortamına ekimi yapılarak, orbital çalkalamalı inkübatörde 7 gün boyunca çalkalanması sağlanmıştır. Bu süre sonunda besi ortamının şeffaf renkten kırmızı renge dönüşmesi, bakteri sayısındaki değişimin bir göstergesi olmuştur. Bakteri sayımı için besi ortamından steril şartlarda 0.5 ml örnek alınarak yeterli sayıda bakteri ($\sim 10^6$ cfu/ml) olduğuna karar verilmiş ve yeniden hazırlanan besi ortamına FeSO₄ yerine her bir tane boyutundan (38 µm, 45 µm, 63 µm) %1 katı oranı konularak, %20 oranında bakteri ekimi yapılmış ve 21 gün boyunca biyoliç deneyi gerçekleştirilmiştir. Bakteri sayımı için steril şartlarda her üç günde bir 0.5 ml örnek alınarak, Petroff-Hausser bakteri sayım lamında bakterilerin gelişimleri izlenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 4.19'da verilmiştir.

Şekil 4.19 incelendiğinde, biyoliç deneyi boyunca farklı tane boyutlarında, bakteri kültürünün kuluçka, çoğalma ve duraklama evreleri geçirdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.19. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Yapılan Biyoliç Deneyinde Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Elde Edilen Bakteri Sayıları

Kuluçka evresi yaklaşık 3 gün boyunca devam etmiştir. Bu yüzden bakteri sayıları ilk 3 gün içerisinde çok fazla bir artış göstermemiştir. 3. günden 18. güne kadar bakterilerin üreme ve aktifleşme evresi olduğu görülmektedir. Tane boyutlarındaki farklılık, bakterinin kuluçka evre süresini değiştirmemiştir.

Biyoliç deneyinde her bir tane boyutu için bakteri çoğalma evresi yaklaşık 15 gün (360 saat) kadar devam etmiştir. Çoğalma evresinden (360 saat) sonra *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakteri kültürünün her bir tane boyutunda çoğalması durmuştur. Biyoliç deneyi sonunda, tane boyutundaki küçülme ile bakteri sayılarında çok fazla miktarda fark olmamasına karşın artış olmuştur. Maksimum bakteri sayıları 38 µm tane boyutunda yapılan biyoliç deneyi sonucunda elde edilmiştir. Partikül boyutu ne kadar küçük ise toplam partikül yüzeyi o derece yüksektir ve spesifik partikül yüzeyinin artışıyla bakterilerin çoğalması ve cevher üzerinde aktif olması

kolaylaşır bundan dolayı bakterilerin daha çok çoğalması ve cevher miktarında herhangi bir değişiklik yapılmadan daha fazla metal çözünmesi sağlanmış olur (Bosecker, 1997).

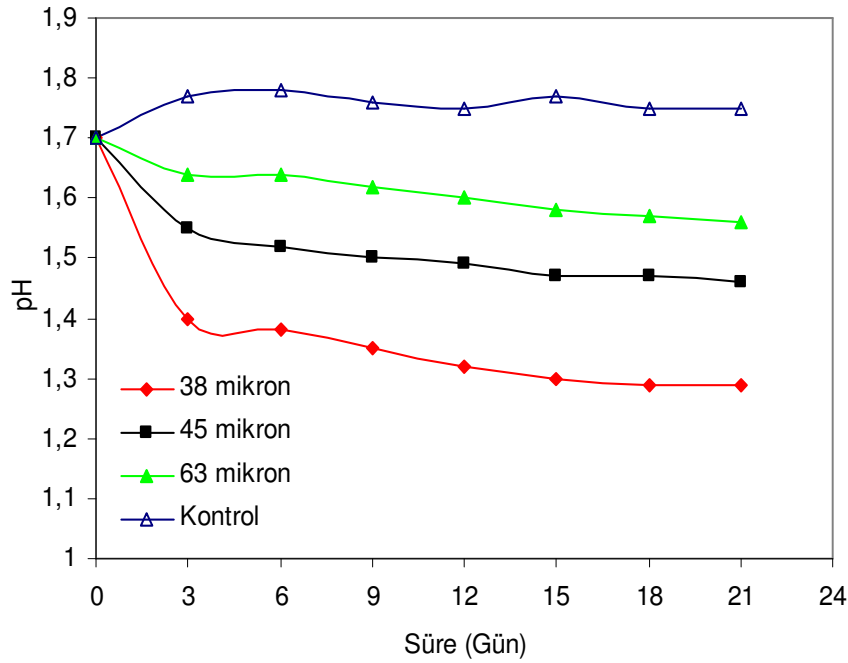
Biyoliç deneyine başlandığında her bir tane boyutundaki bakteri sayıları aynı olup, 2×10^7 bakteri/ml'dir. Deney sonunda *Acidithiobacillus ferrooxidans* için en yüksek bakteri sayısı 38 μm tane boyutunda yapılan deneyde gerçekleşmiş olup, 8.3×10^8 bakteri/ml'dir. Diğer tane boyutlarında yapılan biyoliç deneyinde gerçekleşen maksimum bakteri sayıları, 45 μm tane boyutu için 7.5×10^8 bakteri/ml, 63 μm tane boyutu için 7×10^8 bakteri/ml'dir.

Her bir tane boyutu için deney sonunda belirlenen bakteri sayılarının deney başlangıcındaki bakteri sayıları ile karşılaştırıldığında 38 μm tane boyutunda yaklaşık 45, 45 μm 'da 40 ve 63 μm 'da ise 35 kat artış gözlenmiştir.

4.4.2. Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğundaki Ortam pH'ı

Biyoliç deneyinde her üç günde bir bakteri sayımı ile birlikte pH ölçümleri de yapılmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü mezofilik bakteri kültürünün farklı tane boyutlarında pH değişimleri Şekil 4.20.'de verilmiştir.

Bakterilerin demir oksidasyonuna paralel olarak pH değerlerinde zamanla azalma görülmüştür. *Acidithiobacillus ferrooxidans* asidofilik olduğundan yaklaşık 1.0-5.0 aralığında (optimum 1.5-2.5) aktif olan bakterilerdir. Düşük pH değerlerinde üreyen bakteri, başlangıç pH'ından sonra aktifleşmeye başlar ve ferros demiri ferrik demire oksitler. Bundan dolayı ortamın pH'ı sürekli olarak bir düşüş gösterir. Biyoliç deneyi sonunda en düşük pH değeri 38 μm yapılan deney sonucunda elde edilmiş olup, 1.29 değerindedir. Tane boyutundaki küçülme ile doğru orantılı olarak demirin oksitlenme miktarı artmıştır ve ortamın pH'ı buna paralel olarak en küçük tane boyutunun olduğu deneyde diğerlerine oranla (45 μm , 63 μm) daha fazla düşüş göstermiştir.



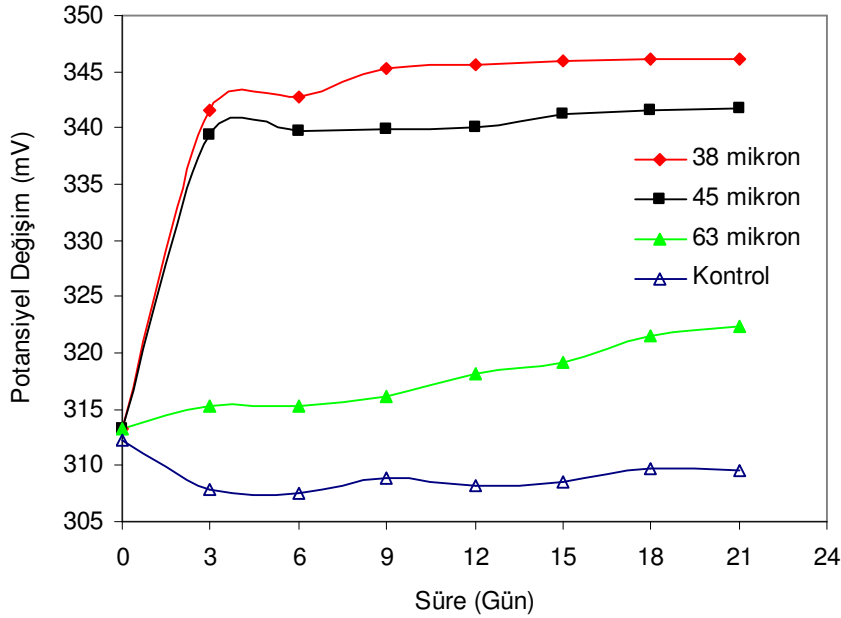
Şekil 4.20. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH'ı

4.4.3. Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Potansiyel Değişim (mV)

Biyoliç deneyinde her üç günde bir bakteri sayımı, pH ölçümleri ve potansiyel değişim değerleri ölçülmüştür. Farklı tane boyutlarında mV değişimleri Şekil 4.21'de verilmiştir.

Bakterilerin demir oksidasyonuna paralel olarak mV değerlerinde zamanla artış gözlenmiştir. *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ın deney başlangıcından hemen sonra aktifleşmeye başlamasıyla demir oksidasyonu da başlamıştır ve çözeltiliye geçen demir miktarının süreye bağlı olarak artışıyla, potansiyel değişim değerlerinde sürekli bir artış gözlenmiştir. Tane boyutu küçüldükçe mV değerlerinde daha hızlı artış meydana gelmiştir. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile 38 µm tane boyutunda yapılan biyoliç deneyinde mV değerleri 346.2'e, 45 µm'da 341.7'ye, 63 µm'da 322.3'e yükselmiştir. Biyoliç deneyi sonunda en yüksek mV değeri 38 µm tane

boyutunda yapılan biyoliç deneyinde gerçekleşip, başlangıç mV değeri 313.2 iken deney sonunda 346.2 olarak belirlenmiştir.



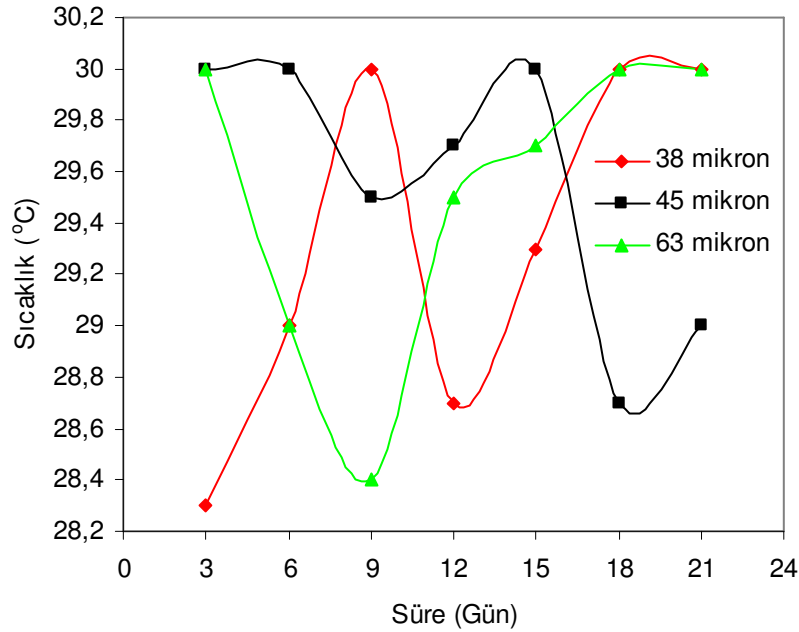
Şekil 4.21. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim

4.4.4. Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğundaki Ortam Sıcaklığı

Biyoliç deneyinde her üç günde bir bakteri sayımı, pH ölçümleri, elektrik iletkenliği ve sıcaklık değerleri ölçülmüştür. *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü mezofilik bakteri kültürünün farklı tane boyutlarında sıcaklık değişimleri Şekil 4.22’de verilmiştir.

Farklı tane boyutlarında yapılan biyoliç deneyinde sıcaklık değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Başlangıç sıcaklığı 38 μm , 45 μm , 63 μm tane boyutları için 30 °C’dir. Biyoliç deneyi boyunca sıcaklık değerlerinin her bir tane boyutu için değişimler göstermesinin sebebi, örnek almak amacıyla inkübatörün durdurulması ve karışımın çökmesi için yaklaşık olarak 5 dakika beklenmesidir. Örnek alındıktan

sonra ile pH, elektrik iletkenliği (mV) ve sıcaklığın ölçülmesi için geçen sürede normal olarak sıcaklık değişmiştir.



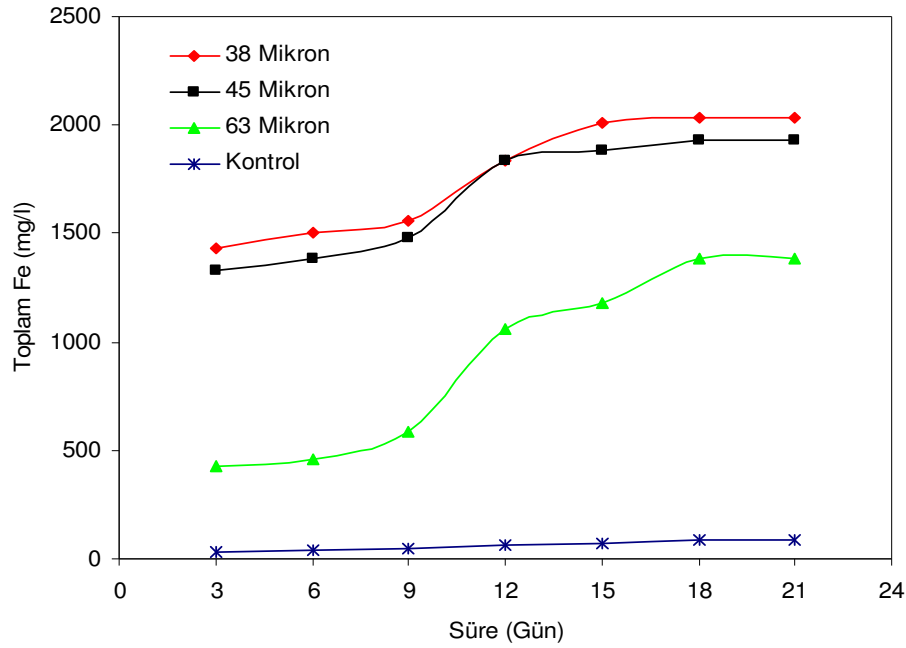
Şekil 4.22. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam Sıcaklığı

4.4.5. Çözünmüş Demirin Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Değişimi

Tane boyutunun demir çözünme miktarlarına etkisi amacıyla 21 gün boyunca takip edilen biyoliç deneyinde, çözültedeki toplam demir miktarları ölçülmüştür. Zamana karşı Fe çözünme miktarları Şekil 4.23’de görülmektedir.

Her bir tane boyutu ile yapılan, biyoliç deneyinde (38 μm , 45 μm , 63 μm) tane boyutunun küçülmesiyle demir çözünme miktarlarında artma olmuştur. 38 μm tane boyutunda çözülti içerisindeki demir konsantrasyonu yaklaşık 2033 mg/l, 45 μm ’da 1933 mg/l ve 63 μm ’da 1383 mg/l civarındadır. Metal çözünmesi liç edilecek mineralin yüzey büyüklüğü ile orantılıdır. Partikül boyutu ne kadar küçük ise toplam

partikül yüzeyi o derece yüksektir, spesifik partikül yüzeyi artar bundan dolayı cevher miktarında herhangi bir değişiklik yapılmadan daha fazla metal çözünmesi sağlanabilir. Bundan dolayı partikül yüzeyi küçüldükçe bakterilerin demiri oksitlemeleri hızlanmıştır ve demir çözünme miktarları artmıştır (Bosecker, 1997).



Şekil 4.23. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözültideki Toplam Demir Konsantrasyonları

Bakterilerin kuluçka evreleri boyunca demir çözünme miktarları düşüktür. Kuluçka evresinin bitimiyle başlayan, çoğalma evresinde ise demir çözünmesi artmıştır.

Biyoliç deneyinde farklı tane boyutlarında elde edilen en yüksek demir çözünme miktarı, 38 μm tane boyutunda elde edilmiş olup demir giderim verimi yaklaşık olarak, %37 hesaplanmıştır. Zamana karşı Fe giderim verimleri biyoliç çözeltisindeki toplam Fe konsantrasyonu ile giriş numunesindeki Fe miktarının karşılaştırılması sonucu hesaplanmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile biyoliç deneyinde Fe giderim verimleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. 38, 45, 63 µm Tane Boyutlarında Fe Giderim Verimleri

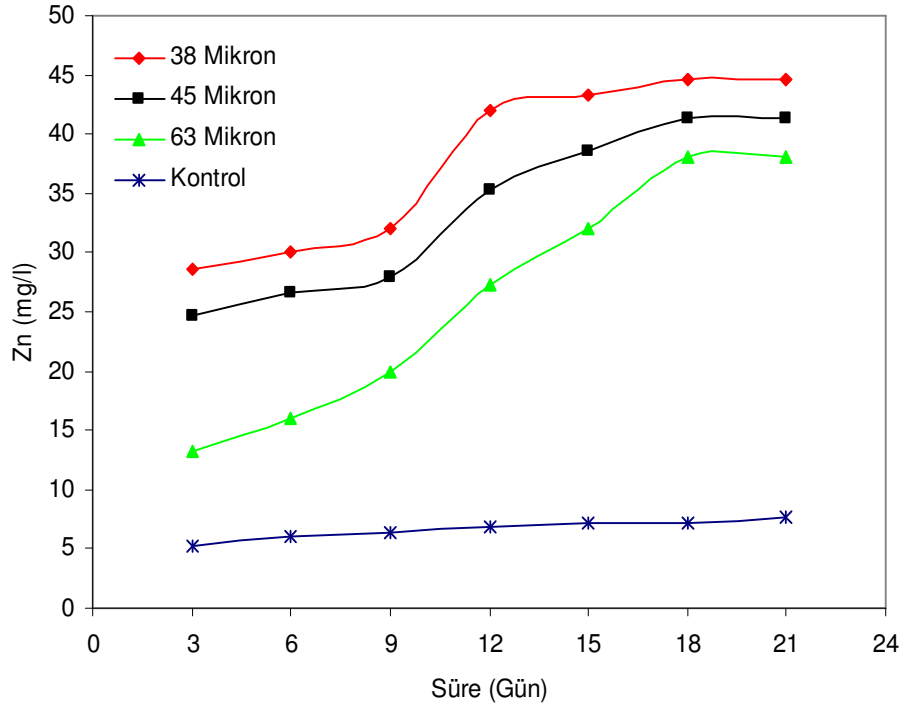
Süre (Gün)	38µm	45 µm	63 µm
3	26.1	24.6	7.9
6	27.5	25.5	8.3
9	28.4	27.3	10.6
12	34.4	33.8	19.3
15	36.7	34.7	21.6
18	37.1	35.6	25.2
21	37.1	35.6	25.2

4.4.6. Çözünmüş Çinkonun Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Değişimi

Farklı tane boyutlarının çinko çözünme miktarlarına etkisi amacıyla 21 gün boyunca takip edilen biyoliç deneyinde, çözeltideki toplam çinko miktarları ölçülmüştür. Zamana karşı Zn çözünme miktarları Şekil 4.24’de görülmektedir

Her bir tane boyutunda yapılan, biyoliç deneyinde (38 µm, 45 µm, 63 µm) partikül boyutunun küçülmesiyle çinko çözünme miktarlarında artış olmuştur. Biyoliç deneylerinde 63 µm tane boyutunda çinko giderim verimi yaklaşık olarak %32, 45 µm’da %33 iken 38 µm da %35 olmuştur

Bakterilerin kuluçka evreleri boyunca çinko çözünme miktarları düşüktür. Kuluçka evresinin bitimiyle başlayan, çoğalma evresinde ise elde edilen en yüksek çinko çözünme miktarı, 38 µm tane boyutunda yapılan deneyde elde edilmiş olup, çinko giderim verimi yaklaşık olarak %35 hesaplanmıştır. Zamana karşı Zn giderim verimleri biyoliç çözeltisindeki Zn konsantrasyonu ile giriş numunesindeki Zn miktarının karşılaştırılması sonucu hesaplanmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile biyoliç deneyinde Zn giderim verimleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.24. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Farklı Tane Boyutlarında ve %20 Bakteri Yoğunluğunda Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözeltideki Toplam Çinko Konsantrasyonları

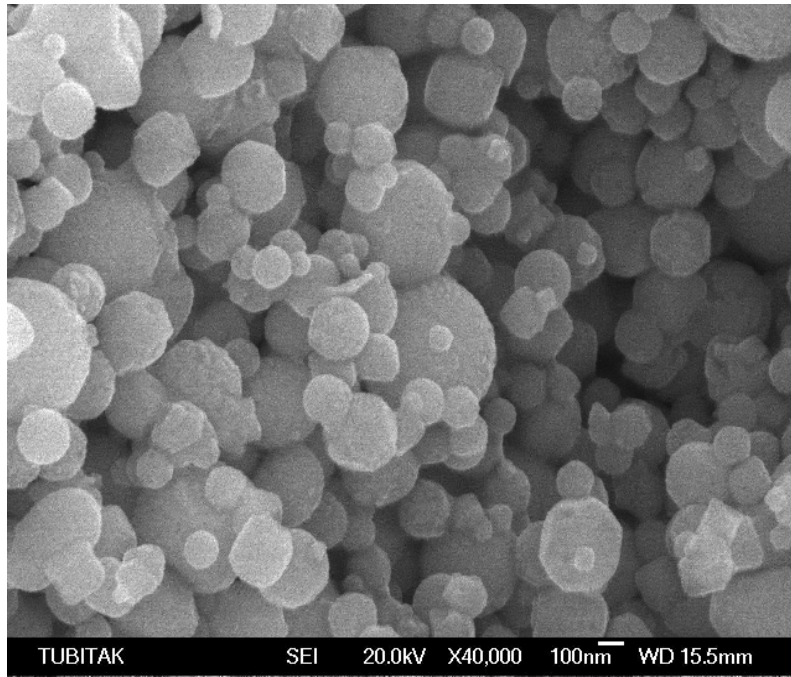
Çizelge 4.12. 38 µm, 45 µm ve 63 µm Tane Boyutlarında Zn Giderim Verimleri

Süre (Gün)	38 µm	45 µm	63 µm
3	22.7	19.5	11.2
6	23.8	21.1	13.5
9	25.4	22.2	16.8
12	33.3	28	23
15	34.4	30.7	28.1
18	35.4	32.8	32
21	35.4	32.8	32

Tüm yapılan biyoliç deneyleri sonucunda maksimum metal giderim verimleri 38 µm tane boyutunda, %20 bakteri aşısı ve %1 katı oranında elde edilmiş olup Fe için %37, Zn için %35'tir. Bu şartlarda mikroorganizmalar tarafından etkilenen numunenin kimyasal analizi Çizelge 4.13'de ve fotoğrafı Şekil 4.25.'de görülmektedir.

Çizelge 4.13.Biyoliç İşlemi Uygulanmış Numunenin Kimyasal Analizi

Element	Zn	Fe
%	0.81	33.57



Şekil 4.25. *Acidithiobacillus ferrooxidans* Tarafından Etkilenen Çinko Parçacıkları

4.5. Kinetik

Atık malzemeye uygulanan biyoliç yöntemlerinde, ağır metallerin çözünme hızları I. Derece reaksiyon kinetiği ile ifade edilerek eşitlik 4.1 gösterilmiştir (Chen ve Lin, 2001^b; Chen ve Lin, 2000; Gomez ve ark, 1999).

(4.1)

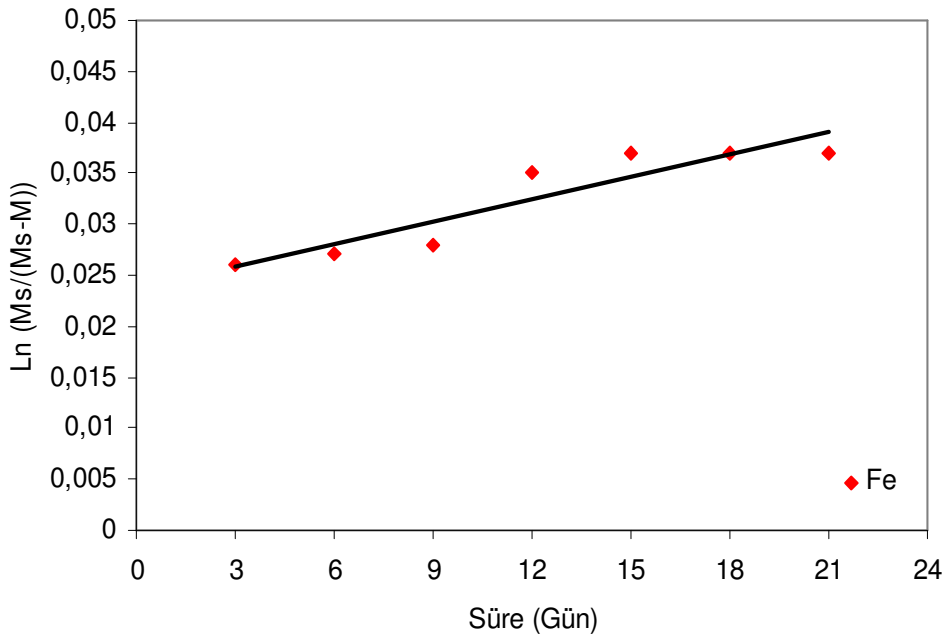
$$-dM/dt = k (M_S - M)$$

Bu eşitlikte; k, hız sabitini (gün^{-1}); M_S , atıktaki başlangıç metal konsantrasyonunu (mg); M ise biyoliç çözeltisindeki metal konsantrasyonunu (mg) ifade etmektedir. Eşitlik 4.1, $M=M_S$ den $M=M$ ye ve $t=0$ dan $t=t$ ye sınır şartları içinde integre edilirse;

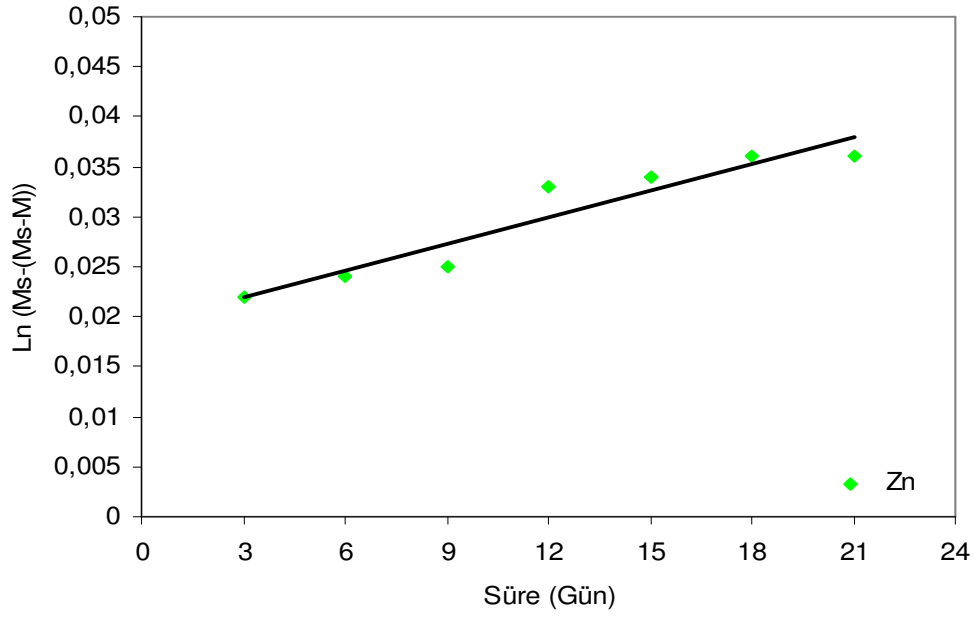
$$\ln[M_S / (M_S - M)] = kt \quad (4.2)$$

4.2. eşitliği elde edilir. $\ln[M_S / (M_S - M)]$ ifadesi zamana karşı (t) grafiğe geçirilirdiğinde, eğimi k'ya eşit olan bir doğru elde edilir.

Bu çalışmada Fe ve Zn çözünme miktarlarının katı miktarının artışıyla azaldığı tespit edilmiştir. Tane boyutunun küçülmesi ve bakteri yoğunluğundaki artış metal giderim verimlerini arttırdığı belirlenmiştir. Bu değerlendirmelere %1 katı, 38 μm tane boyutu ve %20 bakteri aşısı uygulanan biyoliç deneyi için elde edilen Fe ve Zn çözünürlüklerinin zamana karşı değişimi eşitlik 4.1 ve 4.2'ye göre incelenmiş ve elde edilen değerler Şekil 4.26 ve 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.26. Biyoliç İşleminde Fe Çözünme Hızının Zamana Karşı Değişimi



Şekil 4.27. Biyoliç İşleminde Zn Çözünme Hızının Zamana Karşı Değişimi

Bu çalışmada %1 katı, 38 μm tane boyutu ve %20 bakteri aşısı uygulanan biyoliç deneyi için elde edilen hız sabitleri (k) ve lineer regresyon katsayıları (R^2) Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Biyoliç İşleminde Fe ve Zn’nun Çözünme Hızı Sabitleri (k) ve Lineer Regresyon Katsayıları (R^2)

Metal	k (gün ⁻¹)	R^2
Fe	0,0007	0,8596
Zn	0,0009	0,9049

Çizelge 4.14’de görüldüğü gibi biyoliç işlemi sonucunda çinkonun çözünme hızı demirin çözünme hızına göre daha yüksektir.

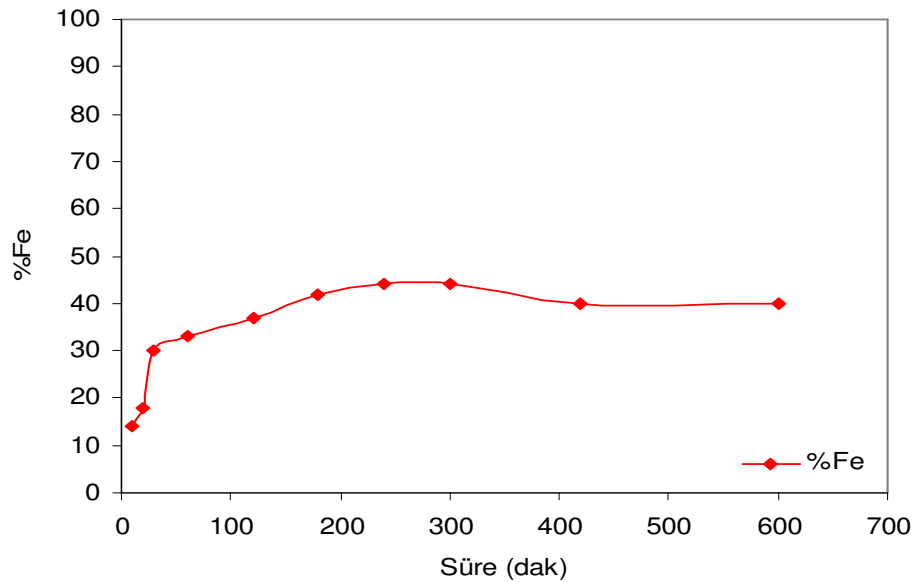
4.6. Kimyasal Liç

Optimum kimyasal liç süresini belirlemek amacıyla 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 420, 600 dakikalık sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları Çizelge 4.15’de verilmiştir.

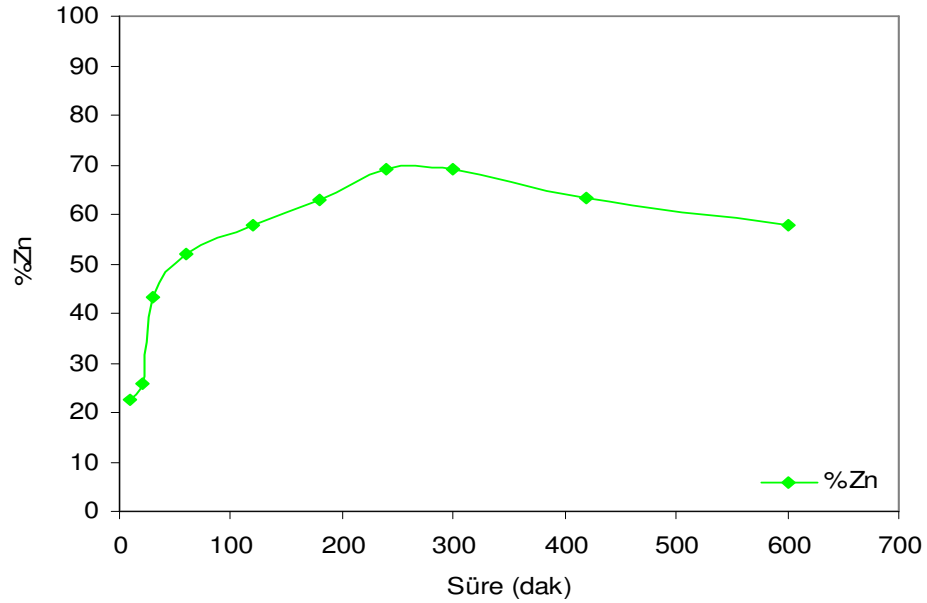
Çizelge 4.15. Optimum Kimyasal Liç Süresi Deney Koşulları

Tane İriliği (µm)	45
Sıcaklık (°C)	60
Karıştırma Hızı (d/d)	150
H ₂ SO ₄	0.9
Katı Miktarı (%)	10

Her süre sonunda liç çözeltileri filtre edilip kurutulduktan sonra Fe ve Zn miktarları ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda optimum Fe ve Zn değerlerinin 240 dakikalık periyotta elde edildiği anlaşılmıştır (Şekil 4.28 ve 4.29).



Şekil 4.28. Kimyasal Liç Ön Deneme Toplam Fe Konsantrasyonları



Şekil 4.29. Kimyasal Liç Ön Deneme Toplam Zn Konsantrasyonları

Optimum sürede (240 dak) Yates deneysel düzen tekniğine göre düzenlenen Ek-1 ve Ek-2'deki hesaplama işleminde aşağıdaki sıralama izlenmiştir (Özensoy, 1982; Milton ve ark., 1995).

(i) 1. Kolon 2^4 faktöriyel deney tasarımına göre Yates sıralaması (4 parametrenin liç işlemine etkisi araştırılmıştır).

(ii) 2. Kolon Yates sıralamasına göre oluşturulan liç deneyleri %Fe (Ek-1) %Zn (Ek-2) 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 4 değişkene (parametre) göre yapıldığı için bu işlem 4 kez aynı şekilde 4, 5 ve 6. Kolonlar için tekrarlanır.

(iv) 7. Kolon 6. Kolondaki (Toplam Etki) her bir değer karesinin deney sayısına bölünmesi ile elde edilir.

(v) 8. Kolon serbestlik derecesidir.

(vi) 9. Kolon F (hesap) kolonudur. 7. Kolonun 8. Kolon ile standart hatanın (S^2) çarpımına oranıdır.

(vii) 10. Kolon F (tablo) kolonudur. F (1, 16, 0.05) için F-istatistiğinin değeri tablodan bulunur (Özensoy, 1982)

(viii) 11. Kolon sonucu oluşturan karar kolonudur. F-istatistiksel değere göre etkin olup olmadığı belirlenir

(ix) 12, 13 14 ve 15. Kolonlar (f) fonksiyonundaki (eşitlik 4.4 ve 4.5) kodlanmış değerlerdir.

(x) 16. Kolon oluşturulan modelden elde edilen Y değerleridir.

Gelişigüzel sıralama ve Yates deneysel düzen tekniğine göre elde edilen deney sonuçları Anova Varyans analizi ile birleştirilerek her bir değerlendirme için fonksiyonlar bulunmuştur. Deneysel hataların (S^2) hesaplanması için merkez noktası tekrarlı yöntemle başvurulmuş ve Yates tekniğine göre yapılan deney verilerinin orta değerlerinde 5 adet deney tekrarlanmıştır. Yates tekniğinde modelin tespit edilmesi Yates tekniği ve Anova Varyans analizinin birleştirilmesi ile f ($X_1, X_2, \dots, X_n$) fonksiyonu hesaplama yoluyla bulunur. Anova uygulanmasının amacı kararları ve modeli basitleştirmesidir (Özensoy, 1982). Bu yöntemde X değerleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$X = \frac{(a - b)}{(c - b)} \quad (4.3)$$

a: Değişkenin (parametre) sınanma değeri

b: Değişkenin (parametre) standart değeri

c: Düşük veya yüksek değer

Yates düzenlemesine göre yapılan deneylerde temel etki ve iç etkileşimler göz önünde bulundurularak ve etkili sonuçlara bağlı olarak bir model oluşturulur. Oluşturulan bu modele göre olması gereken deney sonuçları (Y) hesaplanır. Bu çalışmada Anova analizi Fe ve Zn giderim verimlerine göre hesaplanmıştır. Ek-1 ve Ek-2’de verilen Etkin (E) değerler baz alınarak deney sonuçları (Y) hesaplanarak Fe için Eşitlik (4.4) ve Zn için Eşitlik (4.5)’de verilmiştir.

$$Y = 28.57 + 5.43X_1 - 8.68X_2 + 0.93X_1X_2 - 1.68X_3 + 6.31X_4 + 0.93X_1X_4 - 2.43X_2X_4 \quad (4.4)$$

$$Y = 37.87 + 6.125X_1 - 16.5X_2 - 1.875X_3 + 11.375X_4 + 1.875X_1X_4 - 6.25X_2X_4 \quad (4.5)$$

Burada;

X_1 : Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)

X_2 : Katı Oranı (%)

X_3 : Tane Boyutu (μm)

X_4 : Asit Miktarı(%)

Deney ortalaması ve deneysel hatanın (S^2) bulunmasında Fe için Ek-1'deki ve Zn için Ek-2'deki Fe, Zn değerleri baz alınmış ve bu değerler Eşitlik 4.6'ya göre hesaplanmıştır.

$$\text{Deney Ortalaması } (n_{\text{ort}}) = (n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5) / 5 \quad (4.6)$$

$$S^2 = [(n_1 - n_{\text{ort}})^2 + (n_2 - n_{\text{ort}})^2 + (n_3 - n_{\text{ort}})^2 + (n_4 - n_{\text{ort}})^2 + (n_5 - n_{\text{ort}})^2 + (n_6 - n_{\text{ort}})^2] / (n-1)$$

Çizelge 4.16. Deneysel Hatanın Hesaplanmasında Kullanılan Değişkenlerin Standart Değerleri (Fe)

Deney No (n)	Katı Oranı (%)	Asit Oranı (%)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Liç Süresi (dk)	Tane Boyutu (μm)	%Fe
1	10	10	70	240	45	42
2	10	10	70	240	45	40
3	10	10	70	240	45	41
4	10	10	70	240	45	41
5	10	10	70	240	45	42

$$\text{Deney Ortalaması} = [42 + 40 + 38 + 41 + 42] / 5 = 40.6$$

$$S^2 = [(42 - 40.6)^2 + (40 - 40.6)^2 + (38 - 40.6)^2 + (41 - 40.6)^2 + (42 - 40.6)^2] / 4$$

$$= 2.8$$

Çizelge 4.17. Deneysel Hatanın Hesaplanmasında Kullanılan Değişkenlerin Standart Değerleri (Zn)

Deney No (n)	Katı Oranı (%)	Asit Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Liç Süresi (dk)	Tane Boyutu (µm)	%Zn
1	10	10	70	240	45	75
2	10	10	70	240	45	75
3	10	10	70	240	45	67
4	10	10	70	240	45	70
5	10	10	70	240	45	73

$$\text{Deney Ortalaması} = [75 + 75 + 67 + 70 + 73] / 5 = 72$$

$$S^2 = [(75 - 72)^2 + (75 - 72)^2 + (67 - 72)^2 + (70 - 72)^2 + (73 - 72)^2] / 4 = 12$$

Ek-1 ve Ek-2 incelendiğinde Fe ve Zn için en etkin parametrelerin asit oranı, sıcaklık ve tane boyutunun olduğu görülmektedir. Buna göre optimum deney şartları aşağıdaki gibidir:

Katı oranı : %5

Asit Oranı : %15

Sıcaklık : 80 °C

Tane Boyutu : 38 µm

Ek-1'de Fe için verilen deney sonuçları ile model (Eşitlik 4.4)'e göre hesaplanan deney sonuçları (Y) arasındaki ilişki Şekil 30'da gösterilmiş ve aralarında

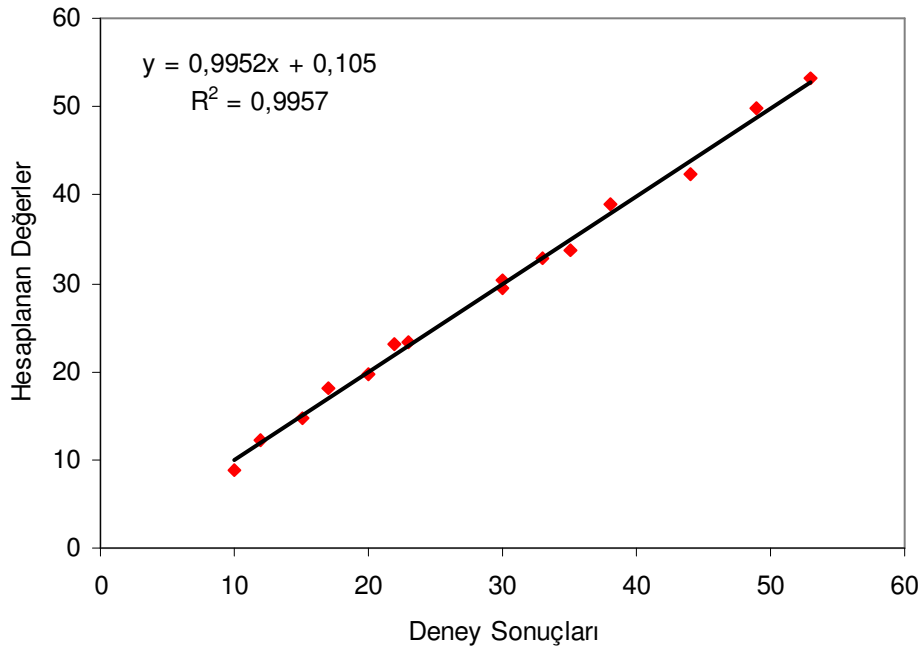
$Y = 0.9952X + 0.105$ bağıntısı bulunmuştur. Veriler arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.9957 olarak hesaplanmıştır.

Ek-2’de ise Zn için verilen deney sonuçları ile model (Eşitlik 4.5)’e göre hesaplanan deney sonuçları (Y) arasındaki ilişki Şekil 31’de gösterilmiş ve aralarında $Y = 0.989X + 0.3895$ bağıntısı bulunmuştur. Veriler arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.9888 olarak hesaplanmıştır.

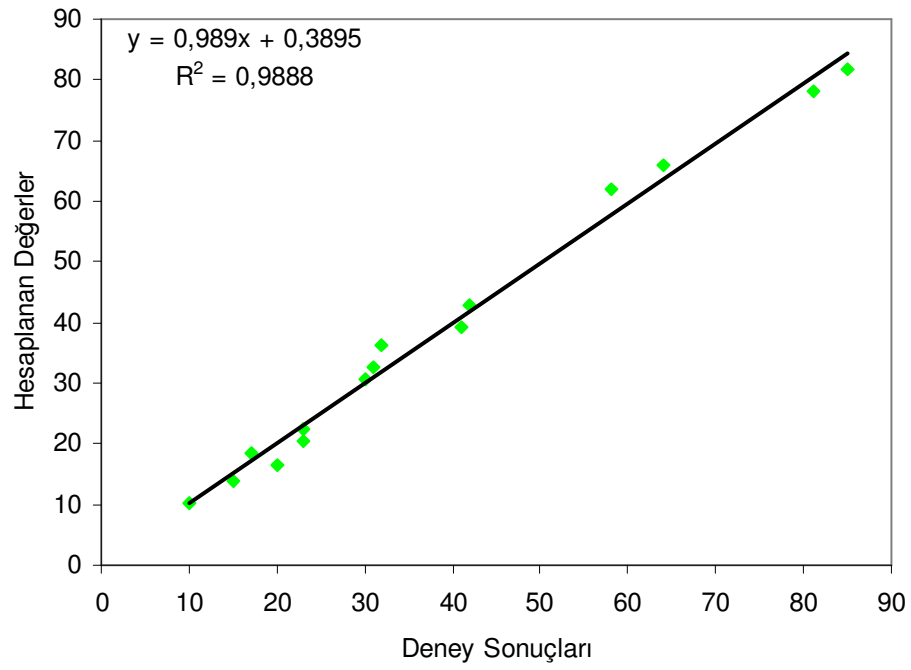
Liç testleri sonucunda ortalama %85 Zn giderimi, %51 Fe giderimi elde edilmiştir.

Çizelge 4.18. Kimyasal Liç Uygulanmış Numunesinin Kimyasal Analizi

Element	Zn	Fe
(%)	0.208	26.72



Şekil 4.30. Deney Sonuçları ile Hesaplanan Değerler Model (Eşitlik 2) Arasındaki İlişki (Fe)



Şekil 4.31. Deney Sonuçları ile Hesaplanan Değerler Model (Eşitlik 2) Arasındaki İlişki (Zn)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada İskenderun Demir Çelik Fabrikası atıklarına *Acidithiobacillus ferrooxidans* saf bakteri kültürü ile katı miktarı, bakteri yoğunluğu ve tane boyutu gibi değişkenlerin biyoliç işlemi üzerindeki etkileri tespit edilmiştir. Ayrıca Yates deney tekniği ve Anova analizi kullanılarak tane boyutu, asit miktarı, sıcaklık ve katı miktarı gibi parametrelerin kimyasal liçteki etkileri belirlenmiş ve uygulanan biyoliç işlemi ile karşılaştırılması yapılmıştır.

Uygulanan dört farklı biyoliç yönteminde bekletme süresine bağlı olarak mikroorganizmalar kuluçka, çoğalma, durma ve ölme evreleri geçirmişlerdir. Maksimum bakteri sayıları %1 katı miktarında, 38 µm tane boyutunda %20 bakteri aşısıyla elde edilmiştir. Süreye bağlı olarak, pH azalması ve elektrik iletkenliğinin artması ile atıktan çözünen ağır metal yüzdelерinin arttığı tespit edilmiştir. Eklenen katı miktarının artmasıyla çözeltiye geçen Fe ve Zn oranlarında düşüş belirlenmiştir. Bakteri yoğunluğundaki artış ve partikül boyutunun küçülmesi ile birlikte çözünen Fe ve Zn miktarlarında artış gözlenmiştir.

Biyoliç çalışmasında %37 Fe ve %35 Zn giderimi, %1 katı miktarında, 38 µm tane boyutunda %20 bakteri ekiminde 21 gün bekletme süresinde elde edilmiştir. Kimyasal liç çalışmasında ise %85 Zn giderimi, %51 Fe giderimi, %5 katı miktarında, %15 asit oranı, 80°C sıcaklık, 38µm tane boyutunda ve 240 dak bekletme süresinde elde edilmiştir.

Biyoliç işleminin kinetik değerlendirilmesi sonucunda, elde edilen çözünme hızları (k) değerleri Fe için 0,0007 gün⁻¹, Zn için 0,0009 gün⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Biyoliç çalışmasında atık numuneden kaynaklanan yabancı maddelerin ortamda bulunması ve bakterilere toksik etki yaptıklarından dolayı Zn ve Fe giderim verimleri düşüktür. Ayrıca Zn giderim veriminin düşük olmasının nedeni ortamdaki Fe iyonlarının fazla olmasıdır. Fe iyonları bakterilerin Zn metaline olan etkisini azalttığından giderim verimi düşüktür.

Bu konuyla ilgili gelecekte yapılacak olan çalışmalarda; mezofilik bakteriler yerine termofilik bakteriler ve karışık kültürler ile daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmalıdır. Termofilik bakteriler ile yapılacak olan çalışmalarda metal çözünme

hızının, liç verimlerinin daha yüksek olacağı ve liç süresinin azalacağı düşünülmektedir.

Daha önce yapılmış çeşitli çalışmalarda, atık malzemelere uygulanan farklı liç yöntemlerinde, metal çözünme hızları I. Derece reaksiyon kinetiği ile ilişkilendirilmiş ve bu çalışmada da aynen uygulanmıştır. Metallerin çözünme hızlarının gerçekten I. Dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olup olmadığının ileride yapılacak çalışmalar ile belirlenmesinin, uygulanan kinetik modeli doğrulamak açısından önemli olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- ADDEMİR, O., AÇMA, E., ARSLAN, C., Sistem Yayıncılık, 1994. ISBN: 975-7397-41-5, İstanbul
- AKÇIL, A., ÇİFTÇİ, H., 2003. Küre Bakır Cevherlerinin Bakteriyel Liçi. Madencilik. 42: 15-25
- AYHAN, A., 1983. Aladağ (Yahyalı-Çamardı) Yöresi Karbonatlı Çinko-Kurşun Yatakları, Türkiye Jeoloji Kur. Bült. 26, 2 : 107-116
- BOON, M., HEIJNEN, J.J., 1998. Chemical Oxidation Kinetics of Pyrite in Bioleaching Process. Hydrometallurgy. 48: 27-41
- BOSECKER, K., 1997. Bioleaching: Metal Solubilization by Microorganisms, FEMS Microbiology Reviews. 20: 591-604
- BRIERLY, J.A., 1978. Thermophilic Iron-Oxidizing Bacteria Found in Copper Leaching Dumps. Appl. Environ. Microbial. 36: 523-525
- BRIERLEY, J.A., BRIERLEY, C.L., 1973. A Chemo autotrophic Microorganism Isolated from an Acid Hot Spring. Can. J. Microbial. 19: 183-188
- BRIERLEY, J.A., and LE ROUX, N.W., 1977. A Facultative Thermophilic Thiobacillus-like Bacterium, Oxidation of Iron and Pyrite. In: Conference Bacterial Leaching (Schwartz, W., Ed). pp: 55-66
- BROMBACHER, C., BACHOFEN, R., BRANDL, H., 1997. Biohydrometallurgical Processing of Solids, A Patent Review. Appl. Microbial. Biotechnol. 48: 577-587
- BUREAU of MINES, 1992. Mineral Commodity Summaries. United States Department of Interior, Bureau of Mines. 204s
- CANBAŞ, A., 1996 Endüstriyel Mikrobiyoloji Ders Kitabı, Adana
- CHEN, S. Y., 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: 649-656
- CHEN, S. Y., LIN, J.G., 2001^b. Effect of Substrate Concentration on Bioleaching of Metal-Contaminated Sediment. Journal of Hazardous Materials. B82: 77-89
- COLMER, A.R., and HINKLE, M.E., 1947. The Role of Microorganisms in Acid Mine Drainage, a Preliminary Report. Science 106: 253-2

- ÇAKMAKÇI, L., KARAHAN, A. G., 1995. Mikrobiyolojiye Giriş Kitabı, Ankara.
- ÇİLİNGİR, Y., 1996. Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri Cilt:1, İzmir
- ÇİFTÇİ, H., AKÇIL, A., 2003. Piritli Bakır Cevherlerinin Mezofilik Bakterilerle Çözündürülmesinde Demir Oksidasyonu Üzerine Bir Çalışma. Yerbilimleri. 43 ISBN: 1019-1003
- DEVECİ, H., ALP, I., USLU, T., 2003^a. Effect of Surface Area, Growth Media and Inert Solids on Bioleach of Complex Zinc/Lead Sulphides. 18th International Mining Congress and Exhibition of Turkey. ISBN: 975-395-605-3
- DEVECİ, H., AKÇIL, A., ALP, I., 2004^b. Bioleaching of complex Zinc Sulphides Mesophilic and Thermophilic Bacteria: Comparative Importance of pH and Iron. Hydrometallurgy. 73: 293-303
- DEVECİ, H., ALP, I., USLU, T., 2003. Effect of Surface Area, Growth Media and Inert Solids on Bioleach of Complex Zinc/Lead Sulphides. 18th International Mining Congress and Exhibition of Turkey. ISBN
- DPT, 2005. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Komisyonu Kuşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Gurubu Raporu. ÖİK: 639, ISBN: 975-19 2858-3, Ankara
- 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., 1986. What Types of Microorganisms are in Bioleaching, Bioaccumulation of Metals, Ore, Benefication and Desulfurization of Fossil Fuels? Biotechnology and Bioengineering Symp, 16: 227-237.
- ERTUGAY, Z., CERTEL, M., 1992. Biyoteknoloji I. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Erzurum.
- FİLALİ-MEKNASİ, Y., TYAGİ, R. D., NARASİAH, K. S., 2000. Simultaneous Sewage Sludge Digestion and Metal Leaching: Effect of Aeration. Process Biochemistry. 36: 263-273
- GARCÍA FRUTOS, 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): 93-106
- GÖKTEPE, F., POOLEY, F.D., 2003. Bacterial Leaching of Pyrite. 18th International Mining Congress and Exhibition of Turkey. ISBN: 975-395-605-3
- HABASHI, F., 1999. Textbook of Hydrometallurgy. Second Edition, Quebec City, Canada, ISBN: 2-980-3247-7-9
- GRUPTA, A., BIRENDRA, K., MISHRA, R., 2003. Study on the Recovery of Zinc from Moore Cake: a Biotechnological Approach. *Minerals Engineering*. 16: 41-43
- KARAVAİKO, G.L., GOLOVACHEVA, R.S., PİVOVAROVA, T.A., TZAPLİNA, I.A., VARTANJAN, N.S., 1988. Thermophilic Bacteria of the Genus *Sulfabacillus*. In: *Biohydrometallurgy*. pp: 29-41
- KEELİNG, S.E., PALMER, M.L., CARACATSANİS, F.C., JOHNSON, J.A., WATLİNG, H.R., 2005. Leaching of Chalcopyrite and Sphalerite Using Bacteria Enriched from a Spent Chalcocite Heap. *Minerals Engineering*. 18: 1289-1296
- LİAO, M.X., DENG, T.L., 2004. Zinc and Lead Extraction from Complex Raw Sulfides by Sequential Bioleaching and Acidic Brine Leach. *Minerals Engineering*. 17: 17-22
- MASON, L.J. and RİCE N.M., 2002. The Adaptation of *Thiobacillus Ferrooxidans* for the Treatment of Nickel-Iron Sulphide Concentrates, *Mineral Engineering*. 15: 795-808
- MİLTON, J.S., 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.
- MOUSAVİ, S.M., JAFARİ, A., YAGHMAEI, S., VOSSOUGHİ, M., ROOSTAAZAD, R., 2006^a. Bioleaching of Low Grade Sphalerite Using a Column Reactor. *Hydrometallurgy*. 82: 75-82
- MOUSAVİ, S.M., YAGHMAEI, S., VOSSOUGHİ, M., ROOSTAAZAD, R., 2006^b. *Int. J. Mineral Process*. 20: 30-30
- NAVAKE, R., 1986. Bacterial Leaching of Ores and Other Materials, Institut für Mikrobiologie, Technische Universität Braunschweig, Fed. Rep. Germany.
- ÖZBAYOĞLU, G., HOŞTEN, Ç., ATALAY, M.Ü., YILMAZ, C.H., AROL, A.İ., 2000. Mineral Processing on the Verge of the 21st Century. 16, 18: 358-371

- 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.
- ÖZTUNALI, Ö., 1982. Türkiye Çinko-Kurşun Yatakları, Yerbilimlerinde Panel, Türkiye Jeol. Kur. ve TMMOB Jeol. Müh. Odası, 7-21
- PİNA, P.S., LEAO, V.A., SİLVA, C.A., DAMAN, D., FRENAY, J., 2005. The Effect of Ferrous and Ferric Iron on Sphalerite Bioleaching with Acidithiobacillus sp. Minerals Engineering. 18: 549-551
- POOLEY, F.D., 1998. The Role of Biohydrometallurgy in Mineral Processing, In: Proceedings of the 7 th International Mineral Processing Symposium, Innervations in Mineral and Coal Processing. 435-446, İstanbul, Türkiye.
- ROGRÍGUEZ, Y., BALLESTER, A., BLAZQUEZ, M.L., GONZALEZ, F., MUNOZ, J.A., 2003. New Information on the Sphalerite Bioleaching Mechanism at Low and High Temperature. Hydrometallurgy. 71: 57-66
- SEİFELNASR, A.A.S. and ABOUZEİD., 2000. Cevher Hazırlamada Yeni Eğilimler, Bakteriyel Aktivitelerin Kullanımı, Ore Dressing. 4: 17-41
- SHİ, S., FANG, Z., Nİ, J., 2006. Comparative Study on the Bioleaching of Zinc Sulphides. Process Biochemistry. 41:438-446
- SİLVERMAN, M.P., 1967. Mechanism of Bacterial Pyrite Oxidation. j. Bacteriol. 94: 1046-1051
- SOLÍSİO, C., LODİ, A., VEGLİO, F., 2002. Bioleaching of Zinc and Aluminium from Industrial Waste Sludges by Means of Thiobacillus Ferrooxidans. Waste Management. 22: 667-675
- STEFANO, U., CARLO, A., MARCELLO, C., ÇİÇO, S., 2004. The Bacterial Leaching of Ore Coming from Albania. Processing of Xth International Mineral Processing Symposium-Çeşme-Turkey
- TELEFONCU, A., 1995. Biyoteknoloji, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No:152, İzmir
- TEMUR, S., 2001. Metalik Maden Yatakları, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Konya

- TEMUR, S., 1987. Horzum (Kozan-Adana) Yöresi Piritli Çinko-Kurşun Yataklarının Jeolojik, Petrografik ve Jenetik İncelemesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Doktora Tezi, 253s
- TEMUR, S., 1991. Bolkardağı (Ulukışla-Niğde)Yöresi Çinko-Kurşun Yataklarının Minerolojik İncelemesi, Maden Teknik Arama Dergisi, 112: 71-84
- TORMA, A.E., 1971. Microbiological Oxidation of Synthetic, Cobalt, Nickel and Zinc Sulfides by Thiobacillus Ferrooxidans. Rev. Can. Biol. 30: 209-216
- TORMA, A.E. and BOSECKER, K., 1982. Progress in Industrial Microbiology , 16: 77-105
- UZ, B., 1990. Mineraller, Kristalografi-Mineroloji, 436s
- WOODS, D., RAWLINGS, E. D., 1989. Revolution in Biotechnology, Bacterial Leaching and Biomining, 7: 82-92, 634-637.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Çanakkale'nin Çan ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Çan'da tamamladı. 1996 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2001 yılında mezun oldu. 2002-2003 öğretim yılında Çukurova Üniversitesi Yabancı Diller Eğitim Merkezinde İngilizce eğitimini tamamladı ve Çukurova Üniversitesi'nde Yüksek lisans eğitimine başladı.

EKLER

Ek-1 Fe İçin Deney Sonuçları ve Anova Analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Yates Düzeni	Deney Sonuçları	3. Kolon	4. Kolon	5. Kolon	Toplam Etki	$[TE]^2/16$	S.D.	F(Hesap) $7 / (8 \cdot S^2)$	F(Tablo) 1,16,0.05	Karar	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y Hesap
1	26	61	95	178	457	13053					-1	-1	-1	-1	
a	35	34	83	279	87	473.06	1	168.95	4.49	E	+1	-1	-1	-1	33.76
b	12	53	147	36	-139	1207.56	1	431.27	4.49	E	-1	+1	-1	-1	12.26
ab	22	30	132	51	15	14.06	1	5.02	4.49	E	+1	+1	-1	-1	23.12
c	23	97	19	-50	-27	45.56	1	16.27	4.49	E	-1	-1	+1	-1	23.26
ac	30	50	17	-89	-1	0.062	1	0.02	4.49	E.D	+1	-1	+1	-1	30.4
bc	10	87	25	4	9	5.062	1	1.80	4.49	E.D	-1	+1	+1	-1	8.9
abc	20	45	26	11	-1	0.062	1	0.02	4.49	E.D	+1	+1	+1	-1	19.76
d	44	9	-27	-12	101	637.56	1	227.7	4.49	E	-1	-1	-1	+1	42.24
ad	53	10	-23	-15	15	14.06	1	5.02	4.49	E	+1	-1	-1	+1	53.1
bd	17	7	-47	-2	-39	95.06	1	33.95	4.49	E	-1	+1	-1	+1	18.16
abd	33	10	-42	1	7	3.062	1	1.09	4.49	E.D	+1	+1	-1	+1	32.74
cd	38	9	1	4	-3	0.56	1	0.2	4.49	E.D	-1	-1	+1	+1	38.88
acd	49	16	3	5	3	0.56	1	0.2	4.49	E.D	+1	-1	+1	+1	49.74
bcd	15	11	7	2	1	0.062	1	0.02	4.49	E.D	-1	+1	+1	+1	14.8
abcd	30	15	4	-3	5	1.56	1	0.55	4.49	E.D	+1	+1	+1	+1	29.38
Toplam	28.57														

a: Sıcaklık (°C)

b: Katı Oranı (%)

c: Tane Boyutu (µm)

d: Asit Miktarı (%)

S.D.: Serbestlik Derecesi

Ek-2 Zn İçin Deney Sonuçları ve Anova Analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Yates Düzeni	Deney Sonuçları	3. Kolon	4. Kolon	5. Kolon	Toplam Etki	$[TE]^2/16$	S.D.	F(Hesap) $7 / (8 \cdot S^2)$	F(Tablo) 1,16,0.05	Karar	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y Hesap
1	34	76	114	212	606	22952					-1	-1	-1	-1	
a	42	38	98	394	98	600.25	1	50.02	4.49	E	+1	-1	-1	-1	42.87
b	15	71	204	34	-264	4356	1	363	4.49	E	-1	+1	-1	-1	13.87
ab	23	27	190	64	-28	49	1	4.08	4.49	E.D	+1	+1	-1	-1	22.37
c	30	149	16	-82	-30	56.25	1	4.68	4.49	E	-1	-1	+1	-1	30.62
ac	41	55	18	-182	6	2.25	1	0.18	4.49	E.D	+1	-1	+1	-1	39.12
bc	10	139	30	-4	0	0	1	0	4.49	E.D	-1	+1	+1	-1	10.12
abc	17	51	34	-24	-4	1	1	0.08	4.49	E.D	+1	+1	+1	-1	18.62
d	64	8	-38	-16	182	2070.25	1	172.52	4.49	E	-1	-1	-1	+1	65.87
ad	85	8	-44	-14	30	56.25	1	4.68	4.49	E	+1	-1	-1	+1	81.87
bd	23	11	-94	2	-100	625	1	52.08	4.49	E	-1	+1	-1	+1	20.37
abd	32	7	-88	4	-20	25	1	2.08	4.49	E.D	+1	+1	-1	+1	36.37
cd	58	21	0	-6	2	0.25	1	0.02	4.49	E.D	-1	-1	+1	+1	62.12
acd	81	9	-4	6	2	0.25	1	0.02	4.49	E.D	+1	-1	+1	+1	78.12
bcd	20	23	-12	-4	12	9	1	0.75	4.49	E.D	-1	+1	+1	+1	16.62
abcd	31	11	-12	0	4	1	1	0.08	4.49	E.D	+1	+1	+1	+1	32.62
Toplam	36.44														

a: Sıcaklık (°C)

b: Katı Oranı (%)

c: Tane Boyutu (µm)

d: Asit Miktarı (%)

S.D.: Serbestlik Derecesi