

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan SERTKAYA

**KOLEMANİT ATIKLARDAN BİYOLİÇ YÖNTEMİ İLE BORİK ASİT
ELDESİ**

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2007

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KOLEMANİT ATIKLARDAN BİYOLİÇ YÖNTEMİ İLE BORİK ASİT
ELDESİ**

Gökhan SERTKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

**Bu Tez 4 / 10 / 2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği ile
Kabul Edilmiştir.**

İmza.....

Doç. Dr. Belgin BAYAT
DANIŞMAN

İmza.....

Prof. Dr. Oktay BAYAT
ÜYE

İmza.....

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
ÜYE

İmza.....

Prof. Dr. Şermin GÜL
ÜYE

İmza.....

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Biyoteknoloji Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu Çalışma Ç. Ü. Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: MMF 2007YL-9

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOLEMANİT ATIKLARDAN BİYOLİÇ YÖNTEMİ İLE BORİK ASİT ELDESİ

Gökhan SERTKAYA

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Belgin BAYAT

Yıl : 2007, Sayfa : 77

Jüri : Doç. Dr. Belgin BAYAT

Prof. Dr. Oktay BAYAT

Prof. Dr. Sadık DİNÇER

Prof. Dr. Şermin GÜL

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

Bu çalışmada, Etibor AŞ Kütahya Emet işletme tesisinden temin edilen kolemanit atık numunesine biyoliç ve kimyasal liç yöntemleri uygulanmıştır. Biyoliç işleminde Ç.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji bölümünden temin edilen *Aspergillus niger* kullanılmıştır. Biyoliç deneylerinde farklı katı oranlarındaki pH, potansiyel değişim (mV), sıcaklık, organik asit (oksalik ve sitrik asit) miktarı, %B₂O₃ çözeltiye alma verim değerlerine bakılmıştır. Anova-Yates deneysel test tekniği ile oksalik asit kullanılarak yapılan kimyasal liç deneylerinde de katı oranı, asit derişimi, sıcaklık ve %B₂O₃ çözeltiye alma verim değerleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Biyoliç deneylerinde katı oranının artmasıyla %B₂O₃ ve çözünme veriminde düşüşler yaşanmış, pH'ın azalmasıyla da çözünme verimlerinde artış gözlenmiştir. Biyoliç uygulamasında en iyi çözünme verimini %3 katı oranında (pH 3.98, mV 180.8 ve 32 °C sıcaklık) %97.31 ile kimyasal liç deneylerinde ise %5 katı, 20 g/L asit derişimi ve 30 °C sıcaklıkta %64.08 ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyoliç, Kimyasal Liç, *Aspergillus niger*, Kolemanit

ABSTRACT

MASTER DEGREE THESIS

PRODUCTION OF BORIC ACID FROM COLEMANITE WASTES BY BIOLEACHING TAILINGS

Gökhan SERTKAYA

UNIVERSITY OF ÇUKUROVA
INSTITUTE OF NATUREL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMET BIOTECHNOLOGY

Advisor : Assoc. Prof. Dr. Belgin BAYAT
Year : 2007, Page: 77
Juries : Assoc. Prof. Dr. Belgin BAYAT
Prof. Dr. Oktay BAYAT
Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Prof. Dr. Şermin GÜL
Assoc. Prof. Dr. Mehmet YILDIRIM

In this study, the methods of bioleaching and chemical leaching were applied to recover boric acid from colemanite tailings. The samples, taken from Etibor A.Ş. Emet, Kütahya and *Aspergillus niger* produced from Biology department, Faculty of Literature and Science, University of Çukurova, were used in the bioleaching experiments. The pH in various solid rates, potential changing (mV), heat, organic acid concentration (oxalic and citric acid) and B₂O₃% on the process of bioleaching were measured during the experimental work. Chemical leaching using oxalic acid with Anova-Yates experimental test technique was also studied with respect to the effects on the solids rates, oxalic acid concentration, heat and B₂O₃% extraction yield. Solubility of B₂O₃% increased with decreasing of pH but it decreased with increasing of solids rate for bioleaching experiments. The highest extraction values of B₂O₃% were determined as 97.31% at 3% solids rates, pH 3.98, mV 180.8 and 32 °C for bioleaching and as 64.08% at 5% solids, 20 g/L acid concentration and 30 °C for chemical leaching.

Key words: Bioleaching, Chemical leaching, *Aspergillus niger*, Colemanite

TEŞEKKÜR

Deneyisel çalışmalarında gerekli ortamı hazırlayan, bilgileriyle bana ışık tutan, yaptığı yardım ve katkılarından dolayı tez danışmanım Doç. Dr. Belgin BAYAT'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince değerli bilgileri ile bana yol gösteren Prof. Dr. Oktay BAYAT'a teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım esnasında beni yönlendiren Prof. Dr. Sadık DİNÇER'e ve tez yazım aşamasındaki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Volkan ARSLAN'a teşekkür ederim.

Bugüne kadar ki hayatım boyunca bana maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen aileme (Muhittin SERTKAYA, Zahide SERTKAYA ve Esra SERTKAYA) teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Bor	2
1.2. Bor Elementi.....	3
1.2.1 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
1.3. Bor Mineralleri.....	5
1.4. Ticari Önemi olan Bor Mineralleri.....	8
1.5. Türkiye’de Kolemanit.....	11
1.6. Borik Asit.....	12
1.6.1. Bor Oksit.....	13
1.7.Dünya ve Türkiye’de Bor Rezervi.....	14
1.8. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları.....	15
1.8.1. Cam ve Cam Elyafı Sanayi.....	16
1.8.2. Sabun ve Deterjan Sanayi.....	17
1.8.3. Metalürji Sanayi.....	17
1.8.4. Tarım Sektörü.....	18
1.8.5. Nükleer Uygulamalar.....	18
1.8.6. Otomobil Hava Yastıkları ve Antifriz.....	18
1.8.7. Atık Temizleme.....	19
1.8.8. Sağlık Sektörü.....	19
1.8.9. Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler.....	19
1.8.10. Yakıt.....	19
1.9. Biyoliç.....	20
1.9.1. Biyoliç Mekanizması.....	21

1.9.2. Doğrudan (Direkt) Biyoliç Mekanizması.....	22
1.9.3. Dolaylı (İndirekt) Biyoliç Mekanizması.....	22
1.10. Biyoliçte Etkili olan Mikroorganizmalar.....	25
1.10.1. <i>Aspergillus</i>	25
1.10.2. <i>Thiobacillus</i>	26
1.11. Biyoliçi Etkileyen Faktörler.....	28
1.11.1. Besi Maddeleri (Nütrientler).....	28
1.11.2. Oksijen ve Karbondioksit.....	29
1.11.3. pH.....	29
1.11.4. Sıcaklık.....	30
1.11.5. Mineral Madde (Substrat).....	30
1.11.6. Ağır Metaller.....	31
1.11.7. Yüzey Aktif Maddeler ve Organik Çözücüler.....	31
1.12. Biyoliç Uygulamaları.....	31
1.12.1. Kolon Liçi	32
1.12.2. Karıştırma Liçi.....	32
1.12.3. Endüstriyel Çaptaki Uygulamalar.....	33
1.12.3.1. Yığılma (Dump) Liçi.....	33
1.12.3.2. Yığın (Heap) Liçi.....	34
1.12.3.3. Yerinde (İn-situ) Liç.....	35
1.12.3.4. Tank Liçi.....	35
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	37
3. METARYAL VE METOD.....	43
3.1. Atık Kolemanit Numunesi ve Hazırlanması.....	43
3.2. Deneylerde Kullanılan Mikroorganizmanın Kültür ve Gelişme Ortamı..	43
3.3. Biyoliç Deneyleri.....	43
3.4. Kimyasal Liç Deneyleri.....	48
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	51
4.1. pH'ın Farklı Katı Oranlarındaki Değişimi.....	51
4.2. Farklı Katı Oranlarındaki Potansiyel Değişimi (mV).....	53
4.3. Farklı Katı Oranlarındaki Ortam Sıcaklığı.....	56

4.4. Farklı Katı Oranlarındaki Organik Asit (Oksalik ve Sitrik Asit)	
Miktarları.....	57
4.5. Farklı Katı Oranlarındaki Çözünme Veriminin Değişimi.....	59
4.6. Kimyasal Liç.....	61
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	73
EKLER.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri.....	5
Çizelge 1.2. Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri.....	9
Çizelge 1.3. Kolemanitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	11
Çizelge 1.4. Dünya Bor Rezervi.....	15
Çizelge 1.5. İşletmeler itibarıyla Türkiye Bor Rezervi.....	16
Çizelge 1.6. Biyoliç Prosesinde Kullanılan Besi Ortamlarının Reçeteleri.....	29
Çizelge 3.1. <i>Aspergillus niger</i> İçin Uygun Besi Yeri.....	45
Çizelge 3.2. Yates Düzenek (2 ³).....	49
Çizelge 4.1. Kimyasal Liç Deney Şartları.....	61
Çizelge 4.2. Atık Kolemanitin %B ₂ O ₃ ve Verim Değerleri.....	61
Çizelge 4.3. Deneysel Hatanın Hesaplanmasında Kullanılan Değişkenlerin Standart Değerleri.....	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Direk ve Dolaylı Biyoliç Mekanizmalarının Şematik Gösterisi.....	21
Şekil 1.2. Dolaylı Biyoliç Mekanizmasının Şematik Görünümü.....	24
Şekil 1.3. Dolaylı Biyoliçte Tiyosülfat ve Polisülfid Mekanizmaları.....	24
Şekil 1.4. Yığma (Dump) Liç İşleminin Şematik Görünümü.....	34
Şekil 1.5. Yığın (Heap) Liç İşleminin Şematik Görünümü.....	35
Şekil 3.1. Nüve Marka OT-032 Model Otoklav.....	45
Şekil 3.2. Nüve Marka MN-120 Model Steril Kabin.....	46
Şekil 3.3. Daiki Marka KBLee-1001 Model Orbital Çalkalamalı İnkübatör.....	46
Şekil 3.4. WTW Marka S-720 Model pH metre Cihazı.....	47
Şekil 3.5. Shimadzu Prominence Serisi HPLC cihazı.....	47
Şekil 3.6. Velp Marka Are Model Manyetik Karıştırma Cihazı.....	50
Şekil 4.1. <i>Aspergillus niger</i> ile %1 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH Değerinin Değişimi.....	52
Şekil 4.2. <i>Aspergillus niger</i> ile %3 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH Değerinin Değişimi.....	52
Şekil 4.3. <i>Aspergillus niger</i> ile %5 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH Değerinin Değişimi.....	53
Şekil 4.4. <i>Aspergillus niger</i> ile %10 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH Değerinin Değişimi.....	53
Şekil 4.5. <i>Aspergillus niger</i> ile %1 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim.....	54
Şekil 4.6. <i>Aspergillus niger</i> ile %3 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim.....	55
Şekil 4.7. <i>Aspergillus niger</i> ile %5 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim.....	55
Şekil 4.8. <i>Aspergillus niger</i> ile %10 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim.....	56
Şekil 4.9. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam Sıcaklığı.....	57

Şekil 4.10. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde	
Ortamda Bulunan Oksalik Asit Miktarı.....	58
Şekil 4.11. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde	
Ortamda Bulunan Sitrik Asit Miktarı.....	58
Şekil 4.12. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde	
Ortamda Bulunan B_2O_3 Miktarı.....	60
Şekil 4.13. <i>Aspergillus niger</i> ile Farklı Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde	
Çözünme Verimi.....	60
Şekil 4.14. Deney Sonuçları ile Hesaplanan Değerler ile Model Arasındaki İlişki....	64

1. GİRİŞ

Maden kaynakları bakımından dünyanın zengin ülkeleri arasında yer alan ülkemiz birçok madende dünyanın en büyük rezervlerine sahiptir. Bugün ülkemiz madencilik sektöründe, 53 farklı maden ve minerallerin üretimi yapılmaktadır ve bunların çoğu yurt dışına ihraç edilmektedir.

Bor, üstün özellikleri nedeniyle dünyada en çok kullanılan elementlerden birisidir. Bor mineralleri ve ürünlerinin çok geniş bir kullanım alanı bulunmakta ve bu alanlar giderek artmaktadır. Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılır. Bor mineralleri ve ürünleri; cam, seramik, temizleme ve beyazlatma, yanmayı önleyici madde, tarım, nükleer uygulamalar, tekstil ve metalürji gibi pek çok sanayi kolunda kullanılmaktadır.

Bor teknolojisi alanında, üretimin artırılması ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi için cevherlerin özelliklerine göre yeni üretim teknolojisine gereken yatırımların öncelikli olarak yapılması ve kaynakların değişik alternatiflerde yaratılması zorunludur.

Dünyanın en büyük bor mineralleri rezervine sahip olan Türkiye; bor cevherlerinin çevre kirliliği yaratmayacak şekilde değerlendirilmesiyle ilgili çalışmaları desteklemek, canlı sağlığını korumaya yönelik araştırma ve uygulamalara önderlik etmek sorumluluğuna sahiptir.

Çevre kirliliğini en aza indirmek için uygulanan cevher hazırlama ve geri kazanım çalışmalarından birisi biyoliçtir. Biyoliç prosesi; her tür kalitedeki cevher ya da atık malzemeye uygulanabilmesi, daha az sermaye gerektirmesi, doğada zaten var olan su, hava ve bakteri gibi bileşenlerin kullanılması, SO₂ ve CO₂ emisyonu oluşturmaması, atmosfer basıncında ve ortam sıcaklığında basit ve ekonomik bir şekilde işletilmesi gibi avantajlara sahiptir. Avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar; uzun vadeli ve kontrolü zor bir proses olması, mikroorganizmaların sürekli takip edilerek faaliyetlerini sürdürmelerinin sağlanması

ve dolayısı ile çok yaygın kullanım alanının olmamasıdır (Lundgren ve ark, 1986; Brombacher ve ark., 1997 Billiton, 2000;).

Bu çalışmanın amacı; çevre kirliliğine duyarlı biyoliç yöntemi ile kolemanitten borik asit eldesinin pahalı ve çevreye zararlı atıklar vermesi nedeniyle sınırlı kullanım alanı olan klasik kimyasal liç işlemlerinin bir alternatifi olarak değerlendirilmesidir. Çünkü klasik sülfürik asit kullanılarak yapılan kolemanitten borik asit eldesin de açığa çıkan üründeki sülfat kontaminasyonu, jips oluşumu, toprak ve su kirliliği gibi problemler biyoliç uygulaması esnasında oluşmaz. Ayrıca kolemanit atık malzemelerinin yeniden değerlendirilmesi ile bölgede hem çevre kirliliğinin hem de atık malzemenin değerlendirilip stoklanması azalması gibi nedenlerle ekonomik fayda elde edilmesi söz konusudur.

1.1. Bor

Bor, kelime kökeni olarak Arapça *buraq/baurach* ve Farsça'da *burah* kelimelerinden gelen bir elementtir (Bilim ve Ütopya Dergisi, 2002).

Farklı kullanım alanları ve yararları bulunan bor minerali, uygarlığın ilk zamanlarından itibaren bilinmektedir. Altın ve gümüş kuyumcuları tarafından akışkanlığı artırmakta, seramikçiler tarafından ise sırlama işinde kullanılmıştır. Ayrıca mikrop öldürme özelliğinden dolayı Mısırlılar tarafından yine tedavi amaçlı ve mumyalama işlerinde, Eski Yunanlılar tarafından ise temizlik maddesi olarak kullanıldığı tahmin edilmektedir. Ancak bor mineralinin kullanım alanlarına dair ilk yazılı metine 762 senesinde Arap yerleşimleri çevresinde rastlanmaktadır. Bu tarihten kısa bir süre sonra kimyaya ilişkin Arapça dilinde yazılan kaynakların çevrilmesi sonucu Çin'e, sonrasında da 12. ve 13. yüzyılda Avrupa'ya taşınmıştır. 15. yüzyıla gelindiğinde, boraks ticareti Venediklilerin eline geçmiş ve 200 yıl kadar onlar tarafından devam ettirilmiştir. 17. yüzyılda Hollandalılar ticareti üstlenmiş, işlenmesi konusunda da oldukça fazla bir bilgi birikimine sahip olmuşlardır. 1900'lü yıllara gelindiğinde İtalya'da keşfedilen doğal borik asit, Avrupa pazarının ihtiyacını büyük oranda karşılamıştır. Bu tarihlerden sonra dünyanın çeşitli yerlerinde borat yatakları keşfedilmiştir.

Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. Modern bor endüstrisi ise 13. yy'da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.

Türkiye'de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir.

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde %3 olan payını 1962'de %15, 1977'de %39 düzeyine yükseltmiştir (<http://www.etiholding.gov.tr>).

1.2. Bor Elementi

Bor, ametal (metal olmayan) sınıfında B harfi ile gösterilen bir kimyasal elementtir. Aslında metal ile ametal arasındaki bir sınırdadır. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Atom numarası 5'tir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800,6, 2427,1 ve 3659,7 kJmol⁻¹ 'dir ve grup IIIA' nın diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktürler (Greenwood, 1975; Gmelin, 1981).

Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor; yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10–20 mg/L, deniz suyunda 0,5–9,6 mg/L, tatlı sularda ise 0,001–1,5 mg/L aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijenle bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve Amerika'nın kurak

volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerinde bulunmaktadır (Ediz ve Özday, 2001).

1.2.1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir. Saf olarak bor elde etmek zordur. %95–98 safsızlıkta bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri içerir ve küçük kristaller halinde koyu kahve renge sahiptir. Ayrıca bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir.

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral yapısı 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Kimyasal olarak ametallik olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik aside dönüşebilmektedir. ¹⁰B ısıya ait veya yavaş elektronları çok iyi absorblar ve nükleer kontrol çubuğu ve kılıf olarak kullanılır. Ayrıca nötron detektörü olarak kullanıldığı gibi roket yapımında da faydalanılır. Tutuşma sıcaklığı yüksek ve yanıcı bir madde olan bor, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon

açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılan bir maddedir. Bunun yanı sıra bor ve bileşikleri, termoelektrik tipindeki elektrik üreticileri ve yüksek sıcaklıkta emniyetle çalışan yarı iletkenler için infrared (kırmızı ötesi) ışınlarla saydam olan pencereleri yapmak için malzeme olarak kullanılır. Buna ilaveten, plastik ve metallerin mukavemetini attırmak için bor telleri kullanılır. Çizelge 1.1.'de bor elementinin fiziksel özellikleri verilmiştir (<http://www.etiholding.gov.tr>).

Çizelge 1.1. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri (<http://www.etiholding.gov.tr>)

Atom Ağırlığı:	10,811 ± 0,005 g/mol
Kaynama Noktası:	2500 °C
Yoğunluğu:	2,34 g /cm ³
Oksidasyon Sayısı:	3
Elektronegatifliği:	2,0
İyonlaşma Enerjisi:	191 k cal /g atom
Sertliği:	9,3 Mohs
Atom Yarıçapı:	85 pm
Erime Isısı:	5,3 kcal / g atom
Buharlaşma Isısı:	128 kcal / g atom
Kristal Yapısı:	Hekzagonal

1.3. Bor Mineralleri

Bor elementinin oksijene karşı aktivitesi oldukça yüksektir ve uygun şartlarda bor oksitleri meydana getirmektedir. Bor oksitler alkali ve toprak alkali metalleriyle kolaylıkla birleşerek bor bileşiklerini meydana getirirler. Bor bileşiklerini başlıca yedi ana grup altında toplamamız mümkündür (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

Kristal Suyu İçeren Boratlar

Kernit (razorit) :	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit :	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks (Tinkal) :	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sborgit :	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit :	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Probertit :	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit :	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nobleit :	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Gowerit :	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Florovit :	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit :	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit :	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyoit :	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Pandermit :	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tercit :	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ginorit :	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit :	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kaliborit :	$\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Kurnakavit :	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
İnderit :	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Pedorazhenskit :	$\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit :	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
İnderborit :	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Larderellit :	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborit :	$(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Veatçit :	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bileşik Boratlar (Hidroksil ve/veya Diğer Tuzlar İle)

Teepelit :	$\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit :	$\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$

Hilgardit :	$\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH})_4 \text{Cl}$
Borasit :	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit :	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit :	$\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F}) \text{BO}_3$
Suseksit :	MnBO_3H
Szaybelit :	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Roveit :	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{22} + ((\text{OH})_4 (\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2))$
Seamanit :	$\text{Mn}_{32} + (\text{OH}) (\text{B} (\text{OH})_4 (\text{PO}_4))$
Viserit :	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5 (\text{OH}, \text{Cl})_4$
Lüneburgit :	$\text{Mg}_3 (\text{PO}_4)_2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit :	Ca_2BAs
Sulfoborit :	$\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4 (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Borik Asit

Sassolit (doğal borik asit) :	$\text{B}(\text{OH})_3$
-------------------------------	-------------------------

Susuz Boratlar

Jenemejevit :	$\text{Al}_6\text{BO}_{15} \cdot (\text{OH})_3$
Kotoit :	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$
Nordenskiöldine :	CaSnB_2O_6
Rodozoit :	$\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}$
Varvikit :	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$
Ludvigite :	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}_2^+\text{BO}_5$
Paygeit :	$(\text{Fe}_2^+, \text{Mg})_2\text{Fe}_3^+\text{BO}_5$
Pinakiolit :	$\text{Mg}_3\text{Mn}_2^+\text{Mn}_{23}^+\text{B}_2\text{O}_{10}$
Hulsit :	$(\text{Fe}_2^+\text{Mg}_2^+, \text{Fe}_3^+, \text{Sn}_4^+)_3 \text{BO}_3\text{O}_2$

Borofluoritler

Avagadrit :	$(\text{K}, \text{Cs}) \text{BF}_4$
Ferruksit :	NaBF_4

Borosilikat Mineralleri

Akzinit grubu :	(Ca, Mn, Fe, Mg) $3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$
Bakerit :	$\text{Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})3\text{H}_2\text{O}$
Kapelenit :	$(\text{Ba,Ca,Ce,Na})_3(\text{V,Ce,La})_6(\text{BO}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_9$
Karyoserit :	Melanoseritin toryumca zengin türüdür.
Danburit :	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Datolit :	CaBSiO_4OH
Dumortiyerit :	$\text{Al}_7\text{O}_3(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3$
Grandidiyerit :	$(\text{Mg, Fe})\text{Al}_3\text{BSiO}_9$
Homilit :	$(\text{Ca, Fe})_3\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
Hovlit :	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$
Hyalotekit :	$(\text{Pb, Ca, Ba})_4\text{BSi}_6\text{O}_{17}(\text{OH, F})$
Kornerupin :	$\text{Mg}_3\text{Al}_6(\text{Sr, Al, B})_5\text{O}_{21}(\text{OH})$
Manondonit :	$\text{LiAl}_4(\text{AlBSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Melanoserit :	$\text{Ce}_4\text{CaBSiO}_{12}(\text{OH})$
Safirin :	$\text{Mg}_3,5\text{Al}_9\text{Si}_5\text{O}_2$
Searlesit :	$\text{NaBSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$
Serendibit :	$\text{Ca}_4(\text{Mg, Fe, Al})_6(\text{Al, Fe})_9(\text{Si, Al})_63\text{O}_4$

Turmalin Grubu Mineraller

Tritom :	$(\text{Ce, La, YTh}_5(\text{Si, B})_3(\text{O, OH, F})_{13})$
İdokreyz (Vezüvyanit) :	$\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{Si}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4$

1.4. Ticari Önemi olan Bor Mineralleri

Bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır. Sayıları 100'e yakındır. Bazı mineraller genellikle her yatakta gözlenirken bazıları çok ender olarak gözlenirler. Pandermitin, sadece dünyada Balıkesir-Susurluk yatağında bulunuşu buna örnek olarak verilebilir. Ticari önemi bulunan Bor Minerallerinin değerleri içerdikleri B_2O_3 ile doğru orantılıdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları Çizelge 1.2.'de verilmiştir (Roskill, 1995; Garrett, 1998). Başlıcaları;

Çizelge 1.2. Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri (Roskill, 1995; Garrett, 1998)

Mineral Adı	Kimyasal Formül	%B ₂ O ₃	Bulunduğu Yer
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	36,5	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4H ₂ O	51,0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Kolemanit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ . 5H ₂ O	50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ . 7H ₂ O	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ . 8H ₂ O	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5H ₂ O	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ . 6H ₂ O	50,5	Emet

Kernit (Rasorit): Renksiz, saydam beyaz, uzunlamasına bireysel iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3 mohs, özgül ağırlığı 1,95 gr/cm³'dür. B₂O₃ içeriği %51'dir. Üfleç alevinde kabırır ve kolayca eriyerek beyaz karnabahar biçiminde bir kitle bırakır. Soğuk suda yavaşça çözünür. Sıcak suda ve asitlerde derhal çözünür. Ayrışınca dehidrasyon ile Tinkalkonit'e dönüşür. Türkiye'de Kırka Boraks yataklarında cevher kütesinin alt kısımlarında oluşmuştur. Renksiz, saydam, iğne biçiminde kristalleri grup halindedir. Tek kristallerin uzunluğu 10 cm'e ulaşır (<http://www.mta.gov.tr>).

Üleksit: Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Masif, karnabahar, lifsel, koni, rozet, pamuk yumağı ve çubuksal görünümsergiler. B₂O₃ içeriği %43'tür. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile

birliktedir. Kırka'da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır (<http://www.mta.gov.tr>).

Pandermit (Priseit): Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur. B_2O_3 içeriği %49,8'dir. Türkiye'de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka-Borat yataklarında nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında bulunur. Kırka'da Ca-borat zonu üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kütleler halindedir (<http://www.mta.gov.tr>).

Probertit: Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49,6'dır. Kestelek yataklarında probertit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur (<http://www.mta.gov.tr>).

Hidroborasit: Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. B_2O_3 içeriği %50,5'dir. Kolemanit, Üleksit bazen Tünelit ve Veaçit-A ile birlikte rastlanır. İğne şeklinde kristalleri koni biçiminde topluluklar oluşturur. Ayrıca ışınsal dokulu yumrular ve bunların rastgele konumları ile oluşan topluluklar gösterir (<http://www.mta.gov.tr>).

Kolemanit: Kolemanitin içinde bulunması muhtemel en önemli safsızlıklardan biri olan arsenik, daha çok orpiment (As_2S_3) ve realgar (As_2S_2) şeklinde bulunmaktadır (Çakaloz, 1971; Çakaloz, 1973). Cevherde bulunan açık kırmızı-kahve renkli realgarın oksidasyon sonucu açık sarı-kırmızı renkli orpimente dönüşürken bir miktar As_2O_3 de oluşturabileceği belirtilmektedir (Kayadeniz ve ark., 1979). Kolemanitin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.3'de verilmiştir.

Kolemanitin dekrepitasyon işlemi için genellikle 450-500 °C'lik sıcaklıklar kullanılmakta, kristal suyu mineralden ayıran ve toz haline gelen malzeme belli tane boyutunda elenerek kalsine ürün elde edilmektedir. Bu ürünün sülfürik asitle çözündürülmesi sonrası çözeltiden borik asit üretimi gerçekleştirilmektedir. Ancak

geleneksel olan H_2SO_4 liçi prosesi esnasında yan ürün olarak jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) elde edilmektedir. Bu ürün prosesinin süzme kademelerinde, jips ve artıklarını stoklama aşamasında birçok çevre sorunları oluşmaktadır. Asitlerdeki çözünürlüğün yanı sıra, kolemanitin sudaki çözünürlüğü de birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Alpar ve Gülensoy, 1961; Lawrence, 1974). CO_2 kapsayan çözeltilerdeki kolemanit çözünürlüğü hakkında yapılan araştırmalar sınırlı olup Baykara ve Metin (1971) yaptıkları çalışmada B_2O_3 yerine CO_2 kullanarak H_3BO_3 üretilmesini araştırmıştır.

Çizelge 1.3. Kolemanitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

Kimyasal Formülü	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$
Kristal Biçimi	Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli; masif, kompakt, taneleş.
Kimyasal Bileşimi	% 27,28 CaO , %50,81 B_2O_3 , % 21,91 H_2O
Sertlik	4,5 Mohs.
Özgül Ağırlık	2,42 gr / cm^3 .
Renk ve Şeffaflık	Renksiz, beyaz; şeffaf, yarı şeffaf

1.5. Türkiye’de Kolemanit

Türkiye’de kolemanit yatakları Batı Anadolu bölgesinde, merkezleri Mustafa Kemal Paşa, Balıkesir, Bigadiç ve Emet olan sahalarda toplanmıştır. Bursa’nın Mustafa Kemal Paşa ilçesine bağlı Kestelek köyünde bilinen tek borat yatağı, kolemanit patatesleri veya yumrularından oluşmaktadır. Siyah ve gri renkli killerin ara tabakalarında bulunur. Kolemanit içinde dev kazanları andıran boşluklar olup, bu

boşluklarda 5-6 cm uzunluğunda monoklinal kolemanit kristalleri meydana gelmiştir. Bazı kolemanit patatesleri 500–1000 kg ağırlığına erişir. Balıkesir'in Bigadiç ilçesi civarındaki borat yataklarında ana cevher kolemanit olmakla beraber, yatakların bazılarında inyoit, üleksit, pandemit, havlit, hidroborasit, meyerhofferit veterçit bulunmaktadır. Kolemanit, yatakların çoğunda, içinde boşluk bulunan ve kil içine gömülmüş yumru ve patateslerden ibaret bantlar halinde bulunur. Nadiren kompakt ve sütunsal yapı gösterir. Kütahya'nın Emet bölgesinde ana cevher kolemanit olup, bazı ocaklarda az miktarda üleksit, sölestin (SrSO_4), realgar (As_2S_2), orpiment (As_2S_3) ve kalsit (CaCO_3)'e rastlanmaktadır. Kolemanit killer içinde yumru ve patatesler halinde bulunmaktadır. Yumru ve patates içindeki kolemanit genellikle beyaz, renksiz ve cam parlaklığındadır. Bazılarında ortadaki boşlukta mavi renkli, uzun, ortorombik sölestin kristallerine rastlanır. Orpiment ve realgar, killerin boşluk ve çatlaklarında çok ufak kristal toplulukları şeklinde çökelmişlerdir. Kolemanit kristalleri monoklinik şekillerde olup, genellikle kısa prizmalar halinde bulunmaktadırlar. Kolemanit görünüşte feldspara, kalsite ve diğer bazı sparlara benzemektedir, fakat üfleme borusu (blow-pipe) testi ile onlardan ayırt edilebilmektedir. Kolemanit ısıtıldığı zaman su vermekte, üfleme borusu önünde ısıtıldığı zaman parçalanmakta ve alevi sarımsı yeşil bir renge boyamaktadır. Kolemanit, odun kömürü üzerinde ısıtıldığı zaman beyazlaşmaktadır. Kolemanitin sudaki çözünürlüğü 1100 kısım suda 1 kısım olarak verilmiştir.

1.6. Borik Asit

Birçok sanayi alanında kullanılan borik asit, dünyanın çeşitli yerlerinde olduğu gibi Türkiye'de de üretilmektedir. Borik asit; antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, tekstil, gübre, katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır sanayilerinde kullanılmaktadır. Avrupa ülkeleri ve Türkiye'de borik asit kolemanitten üretilir. Yaklaşık 100.000 ton borik asit üretim kapasitesine sahip batı Avrupa'daki tesislerde genellikle Türk kolemanitleri kullanılmaktadır. Türkiye'de borik asit, Etibank'ın Bandırma'daki tesislerinde üretilmektedir. Bandırma Borik asit ve boraks fabrikaları Türkiye'de tıkal yatakları bulunmadan önce kurulmuştur ve

1967 yılında kolemanitten boraks ve borik asit üretimine başlanmıştır. Tinkal rezervlerinin bulunmasından sonra boraks üretimi için tinkal kullanılmaya başlanılmıştır. Borik asit üretimi için kolemanit kullanılmaya devam edilmektedir. Borik asit'in kolemanitten üretiminde cevher kırılmakta, kalsine edilmekte ince toz haline getirilmektedir. Daha sonra seyreltilmiş ana çözelti ve sülfürik asit ile hızla karıştırılarak reaksiyona sokulmaktadır. Yan ürün kalsiyum sülfat çökeltme ve filtrasyon ile ayrılır. Borik asit filtratın soğutulması ile kristallendirilir.

Türkiye'de borik asit üretimi tüketimin üzerindedir. Yurt içi borik asit tüketimi yılda 2000 ton civarındadır. Borik asit üretimi ihracata dönüktür. Yılda yaklaşık 15.000 ton borik asit ihraç edilmektedir. Borik asit çok özel amaçlar için az miktarlar dışında ithal edilmemektedir. İhracatın ve üretim kapasitesinin artırılmasına çalışılmaktadır. Ticari olarak önemi olan bor oksit (B_2O_3) dür. Genellikle borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Renksiz cam görünümlüdür. Oda sıcaklığında higroskopiktir. Ticari olarak satılan bor oksit genellikle %1 su içermektedir. (Balkan ve Tolun, 1979).

1.6.1 Bor Oksit (Susuz Borik Asit- B_2O_3)

Bor oksit ve susuz boraks cam sanayinde çok kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta borik asitten su buharlaşırken B_2O_3 kaybı artmaktadır. Enerji ve hammadde kaybı açısından borik asitin yerine B_2O_3 kullanıldığında, cam üretim prosesinde bor oksit avantaj sağlamaktadır. Bor oksit'in fiziksel özellikleri su içeriğine ve geçirdiği ısı işleme göre değişmektedir. ABD'de iki ayrı kalitede bor oksit ticari olarak üretilmektedir. Yüksek kaliteli %99'luk B_2O_3 rafine ve granüle borik asit'in cam fırınlarında ergitilmesi sonucu elde edilir. Ergitilen cam halindeki bor oksit soğuk merdaneler üzerinde soğutulur, kırılır, elenir, nem geçirmeyen ambalajlara alınır. Saf ve pahalı bir üründür. %96-97'lik ucuz borik oksit elde etmek için boraks ve sülfürik asit karışımı ergitme fırınlarında 750 °C'de ergitilir. B_2O_3 ve Na_2SO_4 iki ayrı tabaka halinde ayrılır. Pek çok işlem için saflığı yeterlidir ve fiyatı da saf olanın yarısı kadardır. Bor oksit, porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde, seramik kaplamada kullanılır. Gelecekte fiberglas

sanayinin en büyük kullanıcısı olacağı tahmin edilmektedir. Ayrıca bor oksit pek çok organik reaksiyonun katalizörüdür. Pek çok bor bileşiğinde başlangıç maddesidir, örneğin bor halojenürler, bor esterler, bor karbürler, bor nitrürler ve metalik borürler bunlardandır.

1.7. Dünya ve Türkiye’de Bor Rezervi

Dünya bor mineralleri rezervleri ülkeden ülkeye değişiklikler gösterdiğinden, güvenilir ve kesin rezerv değerleri ortaya koymak oldukça güçtür. Bu da bor elementinin Dünya üzerinde yer alan ülkeler için taşıdığı stratejik önemi gözler önüne sermektedir. Günümüzde Dünya bor rezervlerinin ve üretiminin en fazla olduğu iki ülke olan A.B.D. ve Türkiye’de yayınlanan verilere göre Dünya toplam görünür rezervi 442.000.000 ton B_2O_3 eşdeğerlikli olarak tahmin edilmektedir. Bu değerlere muhtemel ve mümkün rezervler de eklendiğinde dünya bor rezervlerinin 2004 genel toplamı 1.176.000.000 ton B_2O_3 olmaktadır. Önemli üretici ülkelerin bu üretimdeki payları sırasıyla, Türkiye %33, A.B.D. %28, Rusya %23 ve diğer ülkeler %16 düzeyindedir. Çizelge 1.4’de dünya bor rezervi verilmiştir.

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye’de bulunmaktadır. Ülkemizin kuzey-batı bölümünde bulunan ve bilinen bor yatakları dört bölgede yoğunlaşmış olup, yaygın olarak bulunan bor mineraller ise tinkal, kolemanit ve üleksit’tir. Bu bölgeler doğudan batıya doğru, Eskişehir-Seyitgazi-Kırka, Kütahya-Emet, Bursa-Mustafakemalpaşa-Kestelek, Balıkesir-Bigadiç’tir. Türkiye’deki bor cevheri nispeten dar bir sahada büyük yataklar halinde konuşlanmış olup, açık ocak yöntemleriyle üretim yapılabilmektedir. Aynı zamanda, bor cevherinin zenginleştirilmesi de nispeten kolaydır. Türkiye bor madenleri işletmeciliğini tekel konumunda bir kamu kuruluşu olan Eti Holding A.Ş’ye bağlı dört işletme tarafından yapılmakta olup, işletme bazında bor rezervleri Çizelge 1.5’de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Dünya Bor Rezervleri (Bin Ton-B₂O₃) (<http://www.etiholding.gov.tr>)

ÜLKE	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV	MUHTEMEL MÜMKÜN REZERV	TOPLAM REZERV	TOPLAM REZERVDEKİ PAY (%)
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72,20
A.B.D.	40.000	40.000	80.000	6,80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8,50
Çin	27.000	9.000	36.000	3,10
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0,80
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1,60
Sili	8.000	33.000	41.000	3,50
Peru	4.000	18.000	22.000	1,90
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1,30
Sirbistan	3.000	0	3.000	0,30
TOPLAM (Bin Ton)	369.000	807.000	1.176.000	100,00

Çizelge 1.5'den de görüldüğü gibi, Türkiye'nin 2.071.500.000 ton bor rezervi bulunmakta olup, B₂O₃ bazında ise 564.000.000 ton civarındadır. Bu rezervin (B₂O₃ bazında) %69,9'nu (394 milyon ton) kolemanit cevheri, %27,7'sini (156 milyon ton) tinkal cevheri ve %2,5'ini de (14 milyon ton) üleksit cevheri oluşturmaktadır. İşletme bazında bor rezervi ise, Emet Bor işletmesinin (%39,9) ilk sırada olduğu ve bu işletmeyi Bigadiç Bor işletmesi (%29,6+%2,5), Kırka Bor işletmesi (%27,7) ve Kestelek Bor işletmesinin (%0,3) izlediği görülmektedir (<http://www.etiholding.gov.tr>).

1.8. Bor Ürünlerinin Başlıca Kullanım Alanları

Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10 'a yakın bir bölümü

doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır.

Çizelge 1.5. İşletmeler itibarıyla Türkiye Bor Rezervi ($\times 10^6$ ton)
(<http://www.etiholding.gov.tr>)

Rezerv Yeri	Cevher	Rezerv	%	Rezerv (B_2O_3)	%	Tenör (% B_2O_3)
Eskisehir Kırka Bor İşletmesi	Tinkal	604	29,2	156	27,7	26-27,5
Balıkesir Bigadiç Bor İşletmesi	Üleksit	49	2,4	14	2,5	28-30
	Kolemanit	576	27,8	167	29,6	28-30
Kütahya Emet Bor İşletmesi	Kolemanit	835	40,3	225	39,9	26-28
Bursa Kestelek Bor İşletmesi	Kolemanit	7,5	0,3	2	0,3	29-31
TOPLAM		2.071,5	100,0	564	100,0	

1.8.1. Cam ve Cam Elyafı Sanayi

Ergimiş cama %7 bor oksit verecek şekilde bor pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanmakta, bazen borik asitten yararlanılmaktadır. Kullanılan bor oksitin %24'ü A.B.D.'de, %14'ü Batı Avrupa'da yalıtıcı cam elyafı üretiminde tüketilmektedir. Binalarda asbestin yerine ısı ve ses yalıtımında kullanılan cam elyafları, malzemelerde sertlik ve dayanıklılık kazandırmakta, ayrıca malzemenin de hafif olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle plastiklerde, lastiklerde, sınaî elyaflarda, otomotiv, uçak ve diğer sanayi sektörlerinde çelik ve diğer metallerin yerine, spor malzemelerinde kullanılmaktadır. İngiltere'de oto başına 70-75 kg cam yünü tüketilmektedir. Bu gibi ürünlerde rafine kolemanit tercih edilmektedir.

Camın ısıya dayanımının artması ve cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor, aynı zamanda camın yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de artırmaktadır. Ayrıca bor camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam eriyiğinin %0,5 ile %0.23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Ateşe dayanıklı olan Pyrex camlarda %13,5 B₂O₃ vardır (<http://science.ankara.edu.tr>).

1.8.2. Sabun ve Deterjan Sanayi

Temizleyici maddeler klorlu veya peroksitli bileşiklerdir. Deterjanların ağırlığının %20-25'i sodyum perborattır. En önemli rakip maddeler sodyum hidroksit, sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir. Bulaşık deterjan üretiminden çok çamaşır deterjanı üretiminde tercih edilmektedir. Perborat ürününün %90'nı çamaşır deterjanı üretiminde kullanılmaktadır. Ancak bilinçsiz ve aşırı deterjan kullanımı nedeniyle, atık suların içerisindeki bor oranı yükseldiğinden çevre kirlenmesine sebep olmakta ve günümüzde bu konuda yoğun tartışmalar yapılmaktadır. Özellikle balıklarda manfaka hastalığı olarak bilinen bir hastalığın bordan kaynaklandığı bilinmektedir (<http://science.ankara.edu.tr>).

1.8.3. Metalürji Sanayi

Metalürjide yararlanılan özellikler:

- Ergime sıcaklığını düşürür.
- Cürufun akışkanlığını azaltır.
- Çeliği sertleştirir.
- Fırın tuğlalarının aşınmasını azaltır.

Demir-çelik hammaddelerinin ergime sıcaklığını düşürmek suretiyle tüketilen enerjide tasarruf sağlar. Bor türevlerinin kendisinin ya da çelik ile alaşımlarının yüksek sertliği nedeniyle aşındırıcı ve kesici aletlerde kullanılır. Son dönemlerde manyetik ayırıcılarda kullanılmasıyla devrim yaratan, sürekli yüksek manyetik alan şiddeti oluşturan magnetlerin içinde nadir metallerin yanı sıra bor da bulunmaktadır. Bor, kaplama sanayinde kullanılan elektrolitlerin oluşturulmasında ve lehimleme işlemlerinde de kullanılmaktadır (<http://science.ankara.edu.tr>).

1.8.4. Tarım Sektörü

Bor tarımda gübre, herbisit, pestisit ve algisit üretiminde kullanılmaktadır. Herbisitler bitkiye kritik bir miktardan fazla verildiği zaman toksik etki gösterir. Ayrıca sulu bakır metaborat, kereste ve diğer selülozik maddelerde fungusit olarak işlev görmektedir. Bitkinin beslenmesi için az miktarda bor'a ihtiyaç vardır. Bitkilerde şekerin hücre zarından geçişini kolaylaştırdığı için büyümede etkilidir. Topraklarında bor oranı düşük olan ülkelerde gübrelere katkı maddesi olarak toprağa %1-3 oranında bor verecek şekilde kullanılmaktadır. Bor oranı yüksek olan topraklarda ise verim düşürücü etkisi olmaktadır. Yeni üretilen, keresteyi böceklerden korumak için borik asit veya boraks pentahidrat banyosu kullanılmaktadır. Dizel ve uçak yakıtlarında gelişen funguslerin önlenmesi için borik asit esteri kullanılmaktadır. Karınca ve hamam böceği için de etkili bir öldürücüdür (<http://science.ankara.edu.tr>).

1.8.5. Nükleer Uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında B¹⁰ kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

1.8.6. Otomobil Hava Yastıkları ve Antifriz

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

1.8.7. Atık Temizleme

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

1.8.8. Sağlık Sektörü

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. İnsan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

1.8.9. Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler

Bor, kendisinin oksit olması ve ergime ısısının 2300 °C olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı yanmayı önleyici madde olarak kullanılır veya bu özellikteki maddelerin içerisine değişik oranlarda katılır. Özellikle, çinko borat, boraks, amonyum florborat ürünleri olan yangın önleyiciler antımuhan trioksit ile birlikte kullanılmakta olup dumanın emilme hızını uzattığı, kor halindeki ateşi çabuk bastırdığı için daha üstün bir üründür. Ancak maliyetleri (Alümina trihidrat, magnezyum hidroksit) bileşimli olan yangın önleyicilere nazaran daha yüksektir (<http://science.ankara.edu.tr>).

1.8.10. Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise Callery Chemical Co. tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır. Diboran, B₂H₆ ve B₅H₉ gibi bor hidrürler; uçaklarda

yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boranlar, hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir (<http://bor.balikesir.edu.tr>).

1.9. Biyoliç

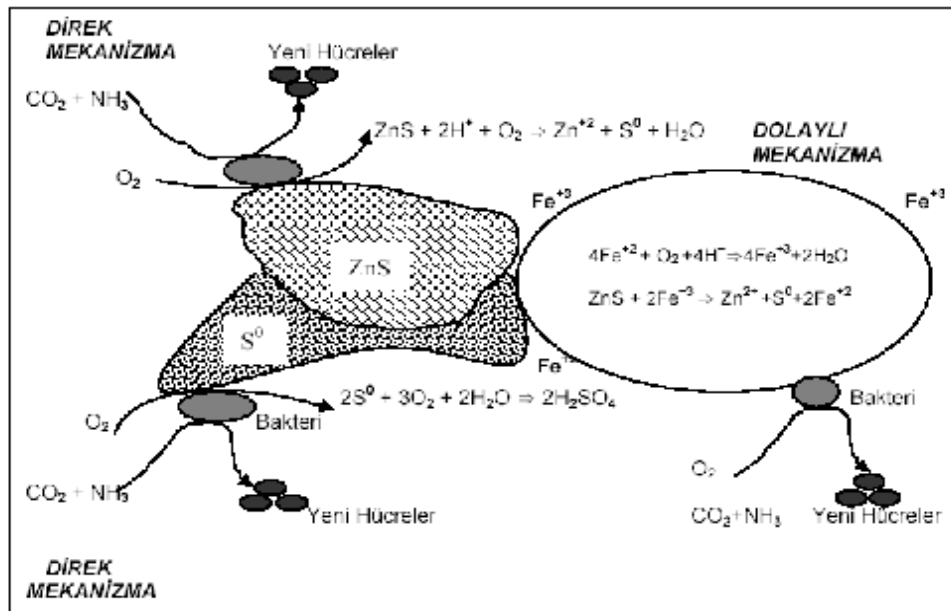
Geleneksel teknolojileri kullanarak düşük tenörlü cevherlerden ve endüstriyel atıklardan metallerin elde edilmesi, yüksek enerji gereksinimi ve ilk yatırım maliyetinden dolayı pahalı yöntemlerdir. Bu nedenle daha ekonomik ve çevreye karşı daha duyarlı yöntemler geliştirme yoluna gidilmiştir. Bu yöntemlerden birisi olan biyoliç, doğada kendiliğinden gerçekleşen ve 1940 lı yıllarda keşfedilen bir prosestir. Biyoliç; mikrobiyal bir metabolizmanın sonucunda çözünmeyen metal sülfürlerin çözülmüş metal sülfatlara dönüşmesi olarak tanımlanmıştır (Lundgren ve ark., 1986; Haddadin ve ark., 1995; Leveille. 2000; Billiton, 2000; Nemati ve Harison, 2000; Sampson ve ark., 2000; Sand ve ark., 2001).

Doğada kendiliğinden gerçekleşen biyoliç işlemi çevresel açıdan potansiyel bir tehlikeyi temsil etmektedir. Zira biyoliç prosesi sonucu oluşan ürünler, yüksek ağır metal konsantrasyonlarını ve askıda katı maddeleri içeren son derece asidik sularlardır (Krebs ve ark., 1997; Leveille, 2000). Bununla birlikte, bu prosesin kontrol altına alınarak ve geliştirilerek madencilik ve diğer endüstriyel alanlarda metal kazanımı veya giderimi amacıyla kullanılması mümkündür. Biyoliç prosesi, her tür kalitedeki cevher ya da atık malzemeye uygulanabilmesi, daha az sermaye gerektirmesi, doğada zaten var olan su, hava ve bakteri gibi bileşenleri kullanması, SO₂ ve CO₂ emisyonu oluşturmaması, atmosfer basıncında ve ortam sıcaklığında basit ve ekonomik bir şekilde işletilmesi gibi avantajlara sahiptir. Avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar; biyoliç yöntemi uzun vadeli bir prosestir, kontrolü zordur, mikroorganizmaların sürekli takip edilerek faaliyetlerini sürdürmeleri sağlanmak zorundadır ve çok yaygın kullanım alanı yoktur (Lundgren ve ark, 1986; Brombacher ve ark., 1997; Billiton, 2000).

1.9.1. Biyoliç Mekanizması

Biyoliç prosesi; düşük kaliteli cevherlerden, zor işlenen sülfürlü minerallerden ve endüstriyel atıklardan metallerin geri kazanılmasında artan bir şekilde uygulanmaktadır (Nemati ve Harison, 2000).

Biyoliç prosesi biyolojik ve kimyasal oksidasyon proseslerinin etkileşimleri üzerine esaslandırılmıştır. Doğada ve teknik uygulamalarda hem doğrudan hem de dolaylı biyoliç mekanizmasının bir arada gerçekleştiği düşünülmektedir. Bununla birlikte son yıllarda yapılan çalışmalarda tüm biyoliç proseslerinde doğrudan biyoliç mekanizmasının var olduğuna dair kanıtlar vardır (Bosecker, 1997). Buna karşıt olarak, Sand ve ark. (2001), biyoliç prosesinin sadece dolaylı tiyosülfat veya dolaylı polisülfid mekanizması ile gerçekleştiğini, Brock ve Gustafson (1976) ise tüm şartlar için gerçekleşmesi muhtemel olan mekanizmanın dolaylı biyoliç mekanizması olduğunu bildirmiştir. Biyoliç prosesi ve var olduğu düşünülen doğrudan ve dolaylı biyoliç mekanizması Şekil 1.1’de verilmiştir (Tributsch, 2001).



Şekil 1.1. Direk ve Dolaylı Biyoliç Mekanizmalarının Şematik Gösterimi (Tributsch, 2001).

1.9.2. Doğrudan (Direkt) Biyoliç Mekanizması

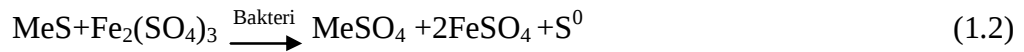
Silverman (1967) tarafından yapılan bir çalışmada, direkt biyoliçte bakteri ve sülfürlü mineral arasında fiziksel bir temas olduğu ve metal sülfata oksitlemenin tamamen biyolojik reaksiyonlarla enzimatik olarak çeşitli aşamalar sonucu meydana geldiği belirtilmiştir. Genellikle bakterilerin mineral yüzeyine yapışması direkt biyoliç olarak yorumlanmaktadır. Direkt biyoliç işleminde sülfürlü mineral, herhangi bir ara ürün oluşmaksızın bakteriler tarafından oksitlenmektedir (Eşitlik 1.1):



Genelde sülfatların çözünür olmasına rağmen, ağır metal sülfürler sulu asidik liç ortamında çözünmezler. Torma (1977) tarafından yapılan bir çalışmada, kovelin (CuS), kalkosin (Cu₂S), galen (PbS), sfalerit (ZnS), molibdenit (MoS₂) gibi demir içermeyen sülfürlü minerallerin *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü bakteriler ile direkt olarak oksitlenebileceği belirtilmiştir.

1.9.3. Dolaylı (İndirek) Biyoliç Mekanizması

İndirekt biyoliçte bakteri, sülfür mineralini kimyasal olarak oksitleyerek Lixivicantı oluşturur. Asit solüsyonundaki bu Lixivicant, Fe⁺³ iyonudur. Bu durumda metal çözünmesi aşağıdaki şekilde gerçekleşir (Eşitlik 1.2):



Metal sülfürlerin kimyasal oksidasyon çözeltisinde yeterince Fe iyonu tutmak için pH'ın 5'in altında olması gerekir. Bu reaksiyonda ortaya çıkan Fe⁺², *T.ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans*' lar tarafından yeniden Fe⁺³ e oksitlenir ve tekrar oksidasyon prosesinde kullanılır. İndirekt biyoliçte bakteri mineral yüzeyle temasa ihtiyaç duymaz. Onlar sadece katalitik bir fonksiyona sahiptir. Bakteri yokluğunda çok yavaş gerçekleşen Fe⁺²'nin Fe⁺³'e oksidasyonunu hızlandırırlar. pH 2-3

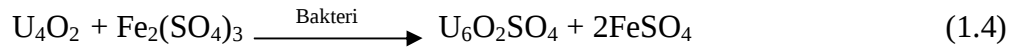
aralığında Fe^{+2} 'nin bakteriyel oksidasyonu, Fe^{+2} 'nin kimyasal oksidasyonundan 105-106 kez daha hızlıdır (Bosecker, 1997):

Aynı zamanda ortaya çıkan S^0 , *T.ferrooxidans* tarafından H_2SO_4 'e oksitlenebilir (Eşitlik 1.3):



T. thiooxidans' ın biyoliçteki rolü, *T. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans* gibi Fe^{+2} yi oksitleyen bakterilerin büyümesi için istenilen asidik ortamı sağlamaktır.

İndirekt biyoliç için iyi bilinen bir örnek, cevherden uranyum ekstraksiyonudur ve suda, +4 değerli uranyum +6 değerli uranyuma oksitlenerek çözünülür (Eşitlik 1.4):

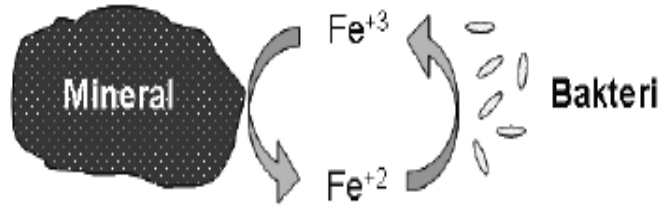


Lixiviant, pirit oksidasyonu sırasında *T. ferrooxidans* tarafından oluşturulabilir. *T. ferrooxidans* U_4 'ü U_6 'ya oksitleyebilir. Bu reaksiyondan elde edilen enerjinin bir kısmı CO_2 asimilasyonu için kullanır. Biyoliç prosesinde asıl önemli nokta Fe^{+2} ve Fe^{+3} döngüsüdür.

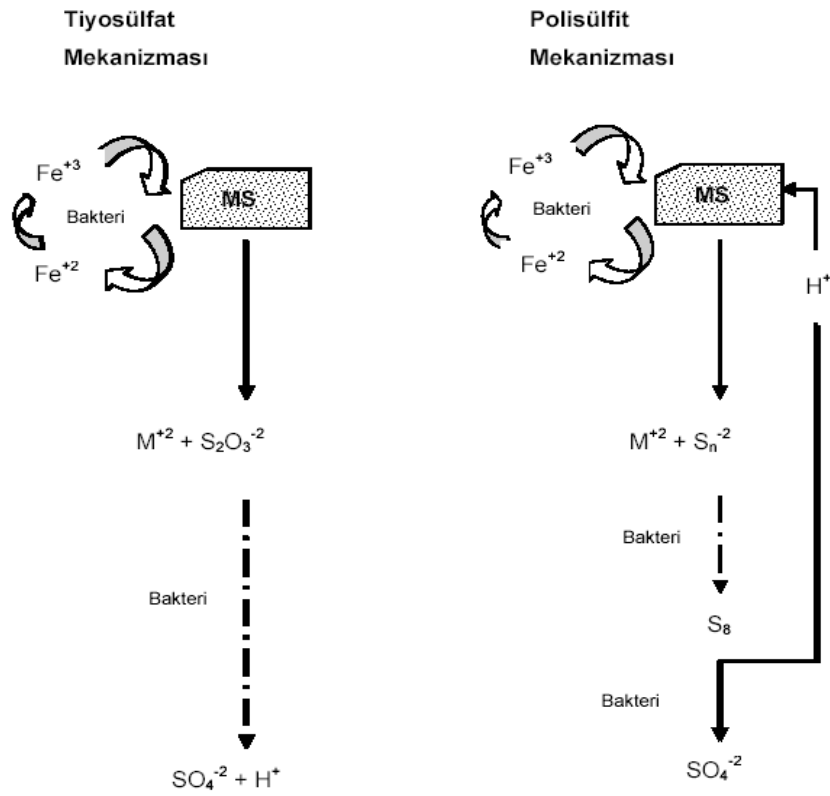
Liç işlemlerinde yoğun olarak kullanılan sülfürik asitin mikrobiyolojik olarak üretimi, doğal sülfür döngüsü ile gerçekleşir. Sülfür döngüsü, sülfürün farklı formlarının yer aldığı birçok mikrobiyolojik prosten ibarettir. Bu prosesler; sülfat indirgenmesi, elementer sülfür için kısmi sülfid oksidasyonu ve tamamlanmış sülfür oksidasyonu adımlarından oluşur.

Biyoliç işleminde ilk adım olan metalin katı maddeden çözündürülmesi işlemi cevher mineralin oksidasyonu (yükseltgenmesi) veya redüksiyonu (indirgenmesi) ile gerçekleşir. Mikrobiyolojik olarak ilerleyen oksidasyon adımlarından oluşan bir prosese, metal sülfürlerin asidofilik *Thiobacilli*, *Sülfolobus* ve *Leptospirillum* gibi bakteriler tarafından çözünmesine örnek olarak gösterilebilir. Benzer şekilde; demir oksit içeren minerallerden Fe^{+2} 'nin elde edilmesi de mikrobiyolojik adımlardan bir prosesle gerçekleşir (Bosecker, 1997) (Şekil 1.2).

Bazı araştırmacılar, indirekt biyoliç mekanizmasını tiyosülfat ve polisülfid mekanizması olarak iki gruba ayırırlar (Schippers ve Sand, 1999; Sand ve ark., 2001) (Şekil 1.3):



Şekil 1.2. Dolaylı Biyoliç Mekanizmasının Şematik Görünümü (Fowler ve ark., 2001).



Şekil 1.3. Dolaylı Biyoliçte Tiyosülfat ve Polisülfid Mekanizmaları (Sand ve ark., 2001).

1.10. Biyoliçte Etkili olan Mikroorganizmalar

Biyoliç prosesinde etkili olan mikroorganizmalar genellikle prokaryotik, zorunlu kemolitotrof ve aerobiktir.

1.10.1. *Aspergillus spp.*

*Aspergillus*lar ilk defa 1815 yılında Mayer ve Emmert tarafından tanımlanmıştır. *Aspergillus* ismi ilk defa kuşların, hava keselerinde çalışan Fresenius tarafından 1850 yılında kullanılmıştır. İnsanlarda *Aspergillus sp.* oluşturduğu enfeksiyonu ilk defa Sluyter tarafından 1847 yılında tanımlanmıştır. 1897 yılında Renan tüm *Aspergillusları* içine alan bir sınıflama yapmış ve bunu yayımlamıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda insanlarda ve farklı hayvan türlerinde kolinize olup enfeksiyon oluşturan *Aspergillus spp* türleri ile ilgili çeşitli bilgiler yayınlanmıştır.

Günümüzde 300'den fazla *Aspergillus spp* türü bilinmektedir. Çoğunu çevrede görmek mümkündür. Özellikle toprakta ve çürümüş bitki atıkları üzerinde bu mikroorganizmalar sıklıkla görülmektedir. Buna karşılık organik atıklar üzerinde bu mikroorganizmalara sıklıkla rastlanmamaktadır. *Aspergillus spp.*, türleri yaşanan çevrede yaygın görülmesine karşılık sadece 8 tanesi insanlarda hastalık oluşturabilmektedir. *Aspergillus niger de* bu 8 türden birisidir.

***Aspergillus niger*:** Organik maddeler üzerinde aerobik koşullarda gelişen filamentli bir fungusdur. Doğada toprak, çöp ve çürüyen bitki materyali üzerinde bulunur. *Aspergillus niger* geniş bir sıcaklık aralığında üreyebilir (6-47 °C) ve optimum sıcaklığı göreceli olarak 35-37 °C gibi yüksek bir değerdir. Büyümeyi sınırlayan su aktivitesi ise diğer *Aspergillus spp.* türleri ile karşılaştırıldığında yüksek bir değer olan 0.88'dir. Ayrıca *Aspergillus niger* 1,4-9,8 gibi geniş bir pH aralığında gelişebilir. Bu özellikler ve hava ile dağılan konidyosporların verimli üretimi, bu türün sıcak ve nemli bölgelerde daha sık olmak üzere geniş bir yayılım göstermesini sağlar (Schuster, 2002).

Aspergillus niger aseksüel bir mantar olmakla beraber seksüel olarak da çoğalabilir. *Aspergillus niger*ler doğada her yerde bulunur. Coğrafi olarak geniş bir dağılım gösterir. Geniş bir spektrumda konakçı dağılımına sahiptirler. Sebebi çok farklı madde kullanıyor olabilmeleridir. *Aspergillus niger* atıkların üzerinde, bekletilmiş hububatların üzerinde, tüylerin üzerinde ve bozulmuş bitkilerin üzerinde geniş bir dağılım gösterir.

Kolonilerin bazal miselyumlar (saç kılı gibi tüy) beyazdan sarıya doğru değişmektedir. Daha sonra konidiel (spor taşıyan) yapıların oluşmasıyla beraber siyah renge dönüşmektedir. Konidiel sporlar siyah, yuvarlak ve büyük yapılardır.

Aspergillus niger'in en önemli kullanım alanı, fermentasyon yoluyla organik asit ve enzimleri ürettiği alandır (Magnuson ve ark., 2003):

Ürettiği Asitler

1. İkamohim asit
2. Glukonik asit
3. Sitrik asit
4. Oksalik asit

Ürettiği Enzimler

1. Amilaz
2. Amiloglukozidoz
3. Selüloz invertaz
4. Pektinaz
5. Asit proteazlar

1.10.2. *Thiobacillus spp.*

Thiobacillus spp. türü bakteriler biyoliç prosesindeki en aktif bakterilerdir, gram negatiftirler ve boyutları 0,5 x 1-4 µm arasında değişir. Görünüşleri çubuk şeklinde olup spor oluşturmazlar ve polar flagellaları ile hareket ederler. *Thiobacillus spp.* türü bakteriler aerobiktir ve aynı zamanda kemotrofik bakterilerdir, yeni hücrelerin sentezi için karbon kaynağı olarak karbondioksiti (CO₂) kullanırlar. Optimum büyüme sıcaklıkları 25-30 °C arasında değişir. İndirgen sülfür bileşiklerini

ve Fe^{+2} 'yi oksitleyerek enerji elde edebilirler (Holt ve ark., 1994; Bosecker, 1997). Biyoliç prosesinde etkili olan *Thiobacillus* spp. türlerinin en etkilileri *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* ve *Thiobacillus acidophilus*' dur.

***Thiobacillus ferrooxidans*:** Aerobik, asidofilik, ototrofik, gram-negatif bakteridir. Bu bakteri, 0,5 µm genişliğinde ve 2 µm uzunluğunda çubuk şeklindedir. Bu bakterinin en iyi gelişme pH'ı 2.0 olup 1.5- 5 pH aralığında aktiftir (Silverman 1967). Mesofilik türlerin en iyi gelişme sıcaklığı 35 °C'dir, fakat bu değer türe bağlı olarak değişir. Bu bakteri, nitrojen, fosfat ve iz miktarda kalsiyum, magnezyum ve potasyum kaynağına gereksinim duyar. Gelişmesi için gerekli enerji, Fe^{+3} ün, çözünmeyen sülfürlerin ve çözünen sülfür bileşiklerinin oksidasyonundan sağlanır. *Thiobacillus ferrooxidans* çok değişik doğal ortamlarda bulunabilir. Ancak sülfür minerallerinin yoğun olduğu ortamlarda kolayca üreyebilirler.

***Thiobacillus thiooxidans*:** Asidofilik, ototrofik, çubuk şeklinde, mesofilik bakterilerdir ve elementel sülfür ve çözünen sülfür bileşiklerinde gelişirler. Fakat, bu bakteriler Fe^{3+} veya çözünmeyen sülfürleri oksitleyemezler.

***Thiobacillus acidophilus* ve *Thiobacillus organoporus*:** Bu tür bakteriler, büyümeleri için sadece elementel sülfürü oksitleyen mezofilik, miksotrofik, asidofilik ve çubuk şeklinde olan bakterilerdir. En iyi pH 1.5-3 değerlerinde olmak üzere 1,5'dan 5'e kadar olan pH larda gelişirler. Bu tür bakterilerin mineral liçindeki rolleri *Acidithiobacillus ferrooxidans*'lar tarafından salgılanan ve daha sonraki organizmaların gelişmesine zararlı olan organik bileşiklerin uzaklaştırılmasıdır (Pooley, 1987).

***Sulfobacillus spp.*:** *Sulfolobus* spp. türü bakteriler aşırı termofilik bakteriler olarak bilinir ve 80 °C gibi yüksek sıcaklıklarda aktif halde bulunabilirler. Zorunlu aerobiktirler, boyutları 0,5-1 µm arasında değişir. Büyümeleri için optimum pH 2-3'dür. 55–87 °C sıcaklık aralığında yaşamakla birlikte optimal büyüme sıcaklığı 65-70 °C'dir. Aerobik şartlarda elementer sülfürü oksitlerken, anaerobik şartlarda elementer sülfürü indirgerler. Bunun yanında Fe^{+2} iyonu Fe^{+3} iyonuna ve sülfürü sülfata oksitleme yeteneğine sahiptirler. En önemli alt türleri *Sulfolobus acidocaldarius*, *Sulfolobus sofataricus*, *Sulfolobus brierley* ve *Sulfolobus ambioalious*'dur (Das ve ark., 1999).

Leptospirillum spp.: Vibrio veya spiral şeklinde olan, gram-negatif ve bir tek polar flagellayla hareket eden bakterilerdir. Boyutları 0,2-0,4 x 0,9-1,1 µm arasında değişir. Zorunlu aerobik ve kemotrofik olan hücreler enerji kaynağı olarak Fe^{+2} iyonunu kullanırlar. Büyümeleri için optimum pH 2,5-3 aralığındadır (Holt ve ark., 1994). Biyoliç proseslerinde etkili olan en önemli türü *Leptospirillum ferrooxidans*tır. *Leptospirillum ferrooxidans* diğer biyoliç bakterilerine göre daha yüksek asit tolere etme kapasitesine sahiptir. Isı değişimlerine ve Fe^{3+} 'ün inhibisyon etkisine karşı dirençlidirler (Norris ve ark., 2000).

1.11. Biyoliçi Etkileyen Faktörler

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik faktörlerin birçoğu biyoliç prosesi üzerinde etkiye sahiptir. Biyoliç prosesine etki eden bu faktörleri tam olarak anlamak prosesi optimize etmek için oldukça önemlidir (Chen ve Lin, 2000). Genel olarak biyoliç prosesinin etkinliği mikroorganizmaların verimliliğine ve liç edilecek malzemenin mineralojik ve kimyasal kompozisyonuna bağlıdır.

Maksimum metal kazanımı, mikroorganizmanın optimum büyüme şartları ile biyoliç şartları uyduğu zaman gerçekleşir (Bosecker, 1997). Biyoliç prosesini etkileyen en önemli faktörler besi maddeleri (nütrientler), oksijen, karbondioksit, pH, sıcaklık, mineral madde (substrat), ağır metaller, yüzey aktif maddeler (sümfaktanlar) ve organik çözücülerdir (Ehrlich, 1986; Gomez ve ark., 1999; Das ve ark., 1999; Chen ve Lin, 2000).

1.11.1. Besi Maddeleri (Nütrientler)

Sülfürlü minerallerden metal ekstraksiyonu için kullanılan mikroorganizmalar kemotrofik bakterilerdir ve büyümeleri için sadece inorganik bileşiklere ihtiyaç duyarlar. Mineral besinler genelde çevreden ve liç edilen malzemedan elde edilir. Optimum büyüme için demir ve sülfür bileşiklerinin yanında amonyum, fosfat, magnezyum ve kalsiyum tuzlarına da ihtiyaç duyarlar (Bosecker, 1997; Gomez ve ark., 1999). Gomez ve ark. (1999), farklı besi ortamlarının bakteri büyümesi ve metal çözünürlüğü üzerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında, biyoliç hızlarını (V)

$V_{9K} > V_{Noms} > V_{D1} > V_{D2}$ olarak tespit etmişlerdir. Kullanılan besi ortamlarının reçeteleri Çizelge 1.6’da verilmiştir (Gomez ve ark., 1999).

Çizelge 1.6 Biyoliç Prosesinde Kullanılan Besi Ortamlarının Reçeteleri (Gomez ve ark., 1999)

Besi Maddeleri		Besi Ortamları			
		9K	Norris	D1	D2
$(NH_4)_2SO_4$	(gr/L)	3	2	0,06	0,01
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	(gr/L)	0,5	2	0,06	0,01
K_2HPO_4	(gr/L)	0,5	2	0,02	0,01
KCl	(gr/L)	0,1	-	0,02	0,01
$Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$	(gr/L)	0,01	-	-	-

1.11.2. Oksijen ve Karbondioksit

Mikrobiyal liçe kullanılan mikroorganizmalar genel olarak, ototrofik ve aerobik (O_2 varlığında) şartlarda geliştiğinden bakterilerin oksitleyici aktivitesi oksijen ve karbondioksitin varlığına bağlı olmaktadır (Deveci, 2003). Laboratuar 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 CO_2 kullanıldığından ek olarak ortama tekrar ilavesine gerek yoktur (Bosecker, 1997).

1.11.3. pH

Biyoliç işlemlerinde ağır metallerin çözünmesi için en önemli faktörün pH olduğu belirtilmiştir (Chen ve Lin, 2001). Metal sülfürlerin ve Fe^{+2} nin biyolojik oksidasyonu, elektron olarak hidrojen iyonu varlığını gerektirir. Biyoliç prosesinde

özellikle zorunlu kemotrofik, asidofilik ve heterotrofik mikroorganizmalar için optimal pH aralığı 1,5-2,5 olarak belirlenmiştir (Haddadin ve ark., 1995; Bosecker, 1997). Bu pH aralığı; en kısa adaptasyon süresi, en hızlı biyooksidasyon hızı ve en hızlı metal ekstraksiyon ürünü baz alınarak tespit edilmiştir.

1.11.4. Sıcaklık

Sıcaklık biyoliç sürecinde etkili olan en önemli parametrelerden birisidir. Fe^{+2} ve mineral sülfürlerin biyoliç bakterileri tarafından oksidasyonunda optimum sıcaklık 28-30 °C arasındadır. Ancak 4 °C’de bile Cu, Co, Ni ve Zn’nin bakteriyel olarak çözündüğü tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda (>30°C) ağır metal çözünmesinde azalmalar görüldüğü tespit edilmiştir. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda (50-80 °C) biyoliç işlemlerinde termofilik bakteriler kullanılmaktadır (Haddadin ve ark., 1995; Bosecker, 1997).

1.11.5. Mineral Madde (Substrat)

Liç edilen mineralin mineralojik özellikleri biyoliç prosesi için oldukça önemlidir. Yüksek karbonat içeren veya gangue gibi malzemeler liç ortamının pH’ında artışa sebep olarak bakteriyel aktivitenin inhibisyonuna neden olurlar (Bosecker, 1997).

Biyoliç prosesinde liç oranı ve hızı mineral maddenin toplam yüzey alanına da bağlıdır. Partikül boyutunun küçülmesi partikülün toplam yüzey alanını arttıracığından biyoliç prosesinde ağır metal çözünürlüğü de artar (Bosecker, 1997). Bunun yanında, biyoliç prosesinde mineral madde yoğunluğu (katı yükleme oranı) da önemlidir.

Gomez ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada, biyoliç denemelerinde %5 ile %20 arasında değişen katı yükleme oranları uygulandığında, en yüksek ağır metal çözünürlüğünün %5’lik uygulamada elde edildiği bildirilmiştir. Katı yükleme oranının artmasıyla (>%20) ağır metal çözünürlüğünün azaldığı tespit edilmiştir (Haddadin ve ark., 1995; Gomez ve ark., 1999).

1.11.6. Ağır Metaller

Biyoliç proseslerinin verimliliği liç çözeltisindeki ağır metal konsantrasyonlarının artmasıyla değerlendirilir. Biyoliç prosesinde etkili olan mikroorganizmalar yüksek ağır metal konsantrasyonlarını tolere etme kapasitesine sahiptir (≤ 50 gr/L Ni, ≤ 55 gr/L Cu, ≤ 112 gr/L Zn). Bu mikroorganizmaların bazı alt türleri ağır metaller için farklı hassasiyetler gösterebilirler. Mineral madde veya ağır metal konsantrasyonlarının dereceli olarak artırılmasıyla bu alt türlerin yüksek ağır metal konsantrasyonlarına adaptasyonu sağlanabilir (Bosecker, 1997).

1.11.7. Yüzey Aktif Maddeler ve Organik Çözücüler

Yüzey aktif maddeler ve organik çözücüler liç çözeltisinden ağır metalin geri kazanılmasında ve konsantreleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler mineral yüzey gerilimini ve oksijenin çözünürlüğünü azaltarak biyoliç prosesini inhibe eder. Bu nedenle, özellikle sulu fazda zenginleşen organik çözücüler, biyoliç prosesine geri devir yapılmadan önce liç çözeltisinden uzaklaştırılmalıdırlar (Bosecker, 1997).

1.12. Biyoliç Uygulamaları

Minerallerin biyoliçi, sülfürlü cevherlerin işlenmesi için basit ve etkili bir teknolojidir. Bu yöntem, bakır, altın ve uranyumun kazanımı için endüstriyel ölçekte uygulanmaktadır. Biyoliç proseslerinin ekonomiklik ve etkinliği bakterilerin aktivitesine ve cevherin mineralojik ve kimyasal bileşimine büyük ölçüde bağlıdır. Endüstriyel bir uygulamadan önce optimum liç şartlarının her bir tip cevher için detaylı bir şekilde incelenerek belirlenmesi gerekmektedir.

1.12.1. Kolon Liçi

Bu yöntemde; ince boyuttaki cevher, altında tanelerin geçemeyeceği gözeneklere sahip bir filtre malzemesi ile kaplı kolonun içine doldurulmaktadır. Daha sonra mikroorganizma içeren liç çözeltisi kolonun üstünden cevher üzerine dağıtılmakta ve belirli bir hızla aşağı doğru süzülen çözelti kolonun altında toplanmaktadır. Bu yüklü çözelti ya tekrar aynı kolona ya da paralel bir kolona gönderilerek değerli metal yönünden yeterli konsantrasyona gelinceye kadar devrettirilir. Kolon liçi, yığma (dump) veya yığın (heap) liç prosesleri için bir model olarak kullanılmaktadır. Boyutlarına bağlı olarak kolonlar cam, plastik, beton kaplı veya çelikten yapılabilir. Kolonların kapasitesi birkaç kilogramdan birkaç tona kadar değişebilmektedir (Bosecker, 1997).

1.12.2. Karıştırma Liçi

Oksijen temininin yetersiz ve yüzey oranının düşük olmasından dolayı kolon liçi çok etkili değildir. Kolon liçinde deneyler 100 ile 300 gün arasında sürebilmektedir. Bu yüzden karıştırma liçi büyük ölçüde ince taneli malzemeler ($<100\mu\text{m}$) için kolon liçinin yerini almıştır. Karıştırma liçinde daha fazla havalandırma, daha doğru gözlem yapabilme ve çeşitli parametrelerin kolayca kontrolü, mikroorganizmaların daha iyi aktivitesi ve gelişmesi mümkün olmaktadır. Böylece reaksiyon zamanı oldukça kısalmakta ve metal kazanımı büyük ölçüde artmaktadır (Bosecker, 1997). Karıştırma liçi, boyutu genellikle 0.5 mm'nin altında olan cevherin liç çözeltisi ile karıştırılması esasına dayanmaktadır. Bir tankın veya reaktörün içindeki pulp bir karıştırıcı pervane ya da hava ile karıştırılır. Bu yöntemin avantajı, çok ince boyutlarda serbest kalan kıymetli metallerin liç edilmesinde, karıştırma nedeniyle bakterilerin daha etkin olması ile liç süresinin kısalması ve veriminin artmasıdır.

Karıştırma liçi, erlenmeyer flasklarda veya daha gelişmiş biçimde biyoreaktörlerde yapılmaktadır. Mekanik karıştırımlı sistemlerin yanında hava yükselmeli (air lift) bir reaktör, cevher konsantresi ve endüstriyel artık ürünlerinin

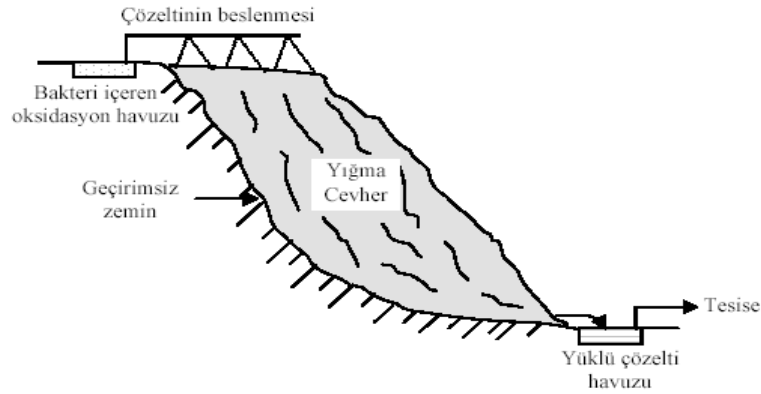
muamelesi ve kömürden sülfürün biyolojik işlemlerle uzaklaştırılması için kullanılabilir (Torma, 1988).

1.12.3. Endüstriyel Çaptaki Uygulamalar

Mikrobiyal liç işleminin en basit yolu malzemeyi yığmak, yığın üzerine liç çözeltisini dağıtmak ve yığının altından metal içeren liç çözeltisini toplamaktır. Sülfürlü cevherlerin bakteriyel oksidasyonunun yavaş olmasından dolayı liç çözeltisi değerli metal yönünden yeterli konsantrasyona gelinceye kadar cevher yığnında aktarılmaktadır. Endüstriyel liç prosesleri; yığma (dump) liçi, yığın (heap) liçi ve yerinde (in-situ) liç olarak uygulanır.

1.12.3.1. Yığma (Dump) Liçi

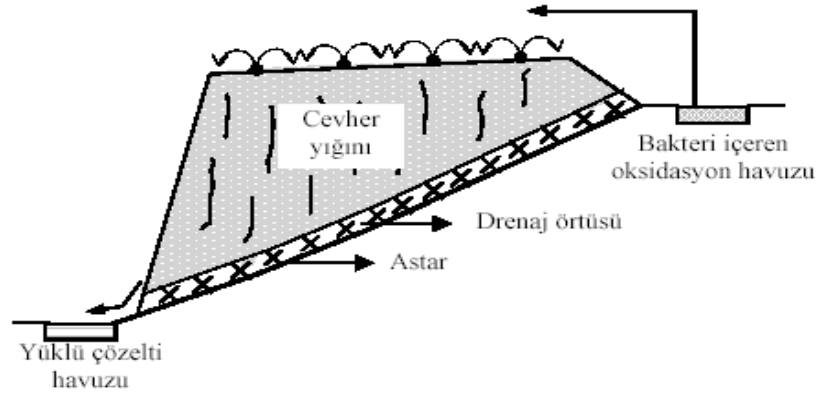
En eski liç prosesidir. Açık ocak madenciliği ile çıkarılan düşük değerli cevherlere uygulanır. İlk olarak yığma yapılacak alan, bu doğal meyiller de olabilir. Asfalt, çimento veya kille kaplanarak geçirimsiz hale getirilir ve liç çözeltisinin sızıntı yapması önlenmiş olur (Torma ve Bosecker, 1982). Eski yığmalar 200 m yüksekliğinde ve 50–100 bin ton cevher alırken günümüzde liç yığmalarının yüksekliği 10–20 m, boyu birkaç yüz metre eni 40 metredir ve birkaç yüz bin ton cevher kapasitesine sahiptir. Bu boyutlar arasındaki yığma hacimleri kolaylaştırır (Telefoncu, 1995). Yığma liçinin şematik görünümü Şekil 1.4’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 ferik demirin tekrar üretilmesi için bir oksidasyon havuzundan geçirilir ve tekrar yığma pompalanır (Bosecker, 1997). Yığma liçi çok yavaş isleyen bir prosestir. Bu yüzden 10–20 yıl kadar sürebilir. Diğer yandan da basit ve ucuz bir uygulamadır. Az çalışma gerektirir (Naveke, 1986).



Şekil 1.4. Yığma (Dump) Liç İşleminin Şematik Görünümü.

1.12.3.2. Yığın (Heap) Liçi

Yığın liçi endüstriyel ölçekte kullanılan en eski biyoliç prosesidir. Yığın liçi, kullanılan cevhere ve bazı farklılıklara bağlı olarak dump ve heap liçi olarak iki şekilde uygulanabilir. Dump liçinde, kullanılan cevherin miktarına bağlı olarak yığının boyutları değişebilir. Yığının üzerine fıskiye ile kesikli veya sürekli olarak su, asitli su ya da asidik demir sülfat çözeltisi verilir. Drenajla toplanan sızıntı, geri devir yapılmadan önce bir oksidasyon havuzundan geçirilerek bakteri ve Fe^{+3} rejenerasyonu yapılır (Bosecker, 1997). Heap liçi, genel olarak dump liçine benzemekle beraber, daha çok flotasyonla zenginleştirilmeyen ince taneli cevherlerin liçinde uygulanır. 12000 ton gibi büyük miktarlarda cevher yığınları bu şekilde liç edilebilir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Yığın (Heap) Liç İşleminin Şematik Görünümü

1.12.3.3. Yerde (İn-situ) Liç

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

1.12.3.4. Tank Liçi

Daldırma ya da karıştırma gibi laboratuvar ölçekli liç uygulamalarında elde edilen yüksek metal çözünme verimleri liç biyoreaktörlerinin kurulmasına neden olmuştur. Karıştırma, havalandırma ve pH gibi şartları kontrol edebilen tanklarda gerçekleştirilen liç işlemi, bakteri yokluğunda su ve havanın katkısıyla doğal olarak gerçekleşen liç işleminden 500.000 kez daha hızlı gerçekleşmektedir. Bunun yanında

tank liçinin yapım ve işletim maliyeti yığın ve yerinde liç uygulamalarına oranla daha yüksektir (Bosecker, 1997).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Aung ve Ting (2005), atık katalizörden ağır metallerin biyoliçi için *Aspergillus niger*'in sıvı katalizör çatlama (FCC) modeli ile kullanımını araştırmıştır. Ayrıca mineral asit (sülfürik ve nitrik asit) ve organik asit (sitrik, oksalik ve glukonik asit) de kullanarak kimyasal liç de çalışmıştır. Bununla birlikte karışık organik asidi aynı konsantrasyonlarda biyolojik olarak da üretmiştir. Deneyler sonucunda *Aspergillus niger* ile yapılan biyoliç çalışmalarında daha fazla metal özütünün mobilizasyonu (Ni (%9), Fe (%23), Al (%30), V (%36) ve Sb (%64)) sağlanmıştır.

Xu ve Ting (2004), biyoliç prosesi üzerinde daha iyi etki yapacak faktörleri kurmak ve en iyi biyoliç koşullarını belirlemek için dört faktör incelemiştir. Bu faktörleri süktroz konsantrasyonu, aşırı spor konsantrasyonu, uçan kül hamur yoğunluğu ve *Aspergillus niger* mantarına uçan kül ekleme süresi olarak belirlemiştir. Merkezi karışım tasarımı (CDD) kullanılmasıyla 31 test yürütmüştür. Bu dört faktörün düşük ve yüksek değerleri ile ulaşılan sonuçlara göre süktroz konsantrasyonu ve hamur yoğunluğu, spor konsantrasyonu ve uçan kül ekleme süresinden daha önemli olduğu belirlenmiştir.

Alkan ve Doğan (2003), kolemanitin oksalik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği ve mekanizmasını partikül boyutu, karıştırma hızı, sıcaklık ve asit konsantrasyonları parametrelerinde kesikli bir reaktörde araştırmışlardır. Çözünme oranının partikül boyutunun azalması ve artan sıcaklık ile arttığı, karıştırma hızı etkisinin önemsiz olduğu, dönüşüm oranının artan asit konsantrasyonu ile 250 mol m⁻³'e kadar arttığı çalışma sonucu belirlenmiştir. Kolemanitin çözünme kinetiği ürün filminden difüzyon kontrollü olup prosese ait aktivasyon enerjisi 9,50 kcal mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Akçıl ve Çiftçi (2003), Küre bakır işletmesi tesisine beslenen dissémine ve masif olarak adlandırılan iki farklı bakır cevherinin bir karışımı olan tüvenan cevher üzerinde bakteriyel liç deneyleri yapmıştır. Bu liç işleminde, "*Acidithiobacillus ferrooxidans*" bakteri kültürü kullanılarak 576 saat boyunca; bakteri sayımı, pH, bakır ve demir kazanımları izlenmiştir. Katı oranının artmasıyla (%1 - >%5) bakterinin oksidasyon yeteneğinin azaldığı ve bununla ilgili olarak liç hızının

düştüğü gözlenmiştir. Bu durumda bakır kazanımı %68 den %45 e, demir kazanımı ise %35 den %20 ye düşmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarla kullanılan bu bakteri türü için cevherin katı oranının artması ile bakır kazanım verimlerinin düştüğü sonucuna varılmıştır.

Çiftçi ve Akçıl (2003), Küre bakır işletmesindeki piritli bakır cevherlerinden asidofilik (asit sever) bakteriler (*Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans*) yardımıyla bakır çözünmesini araştırmıştır. Yapılan biyoliç deneyleri sonunda en yüksek bakır çözünme verimi, *Leptospirillum ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneylerinde gerçekleştirilmiştir. *Leptospirillum ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneylerinde 24 gün (576 saat) sonra yaklaşık %54 bakır çözünme verimi elde edilmiştir.

Dursun ve ark. (2003), *Aspergillus nigerin* büyümesi ve biyoakümülyasyon özellikleri üzerine bakır (II), kurşun (II) ve krom (VI) iyonlarının etkisini başlangıç pH'sının ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Mikroorganizmanın büyümesi ve metal iyonu akümülyasyonu için optimum pH değerleri bakır (II), kurşun (II) ve krom (VI) iyonları için sırasıyla; 5,0, 4,5 ve 3,5 olarak bulunmuştur. Tüm metal iyonu konsantrasyonlarında *Aspergillus nigerin* büyümesi inhibe olmasına rağmen 100 mg/L'lik başlangıç bakır (II) ve kurşun (II) konsantrasyonlarında sırasıyla; 15,6 ve 34,3 mg/g lık özgül biriktirme kapasitesi gözlenmiştir. *Aspergillus nigerin* büyümesi krom (VI) iyonlarından daha fazla etkilenmiş ve benzer inhibisyonlar daha düşük konsantrasyonlarda meydana geldiğinden 75 mg/L lik başlangıç krom (VI) konsantrasyonunda tamamen inhibe olmuştur.

Goyal ve ark. (2003), yapmış oldukları çalışmada Cr (VI) ve Fe (III) iyonlarının *S. equisimilis*, *S. cerevisiae* ve *A. niger*'e karşılaştırmalı adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Metal biriktirme yönünden mikroorganizmaların davranışı oldukça farklıdır. *Aspergillus niger*'in daha yüksek konsantrasyonlardaki krom iyonlarını gidermede diğer iki türden çok daha etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu metallerin ikili karışımlarını içeren çözeltelerde Cr (VI) iyonlarının artan konsantrasyonları Fe (III)'ün birikimine önemli bir inhibisyon yaptığı tespit edilmiştir.

Lizama ve ark. (2003), biyoliç prosesinde partikül boyutunun metal çözünürlüğü üzerine etkisini araştırmıştır. Çinko sülfür (ZnS) cevheri kullanarak yapılan biyoliç deneylerinde partikül boyutunun küçülmesiyle metal çözünürlüğünün arttığı tespit edilmiştir. 2855 µm boyutunda tanecikler kullanılarak yapılan biyoliç deneylerinde %30 Zn çözünürlüğü elde edilirken, 19 µm boyutundaki taneciklerle yapılan biyoliç deneylerinde %82 Zn çözünürlüğü elde edilmiştir.

Abalı ve ark. (2002), yapmış oldukları çalışmada, bor minerallerinden zayıf asitle borik asit üretimine yönelik bir çalışmada üleksitin asetik asit çözeltilerinde çözünmesini incelemişlerdir. Üleksit'in %5 asit konsantrasyonu, -710+500 mikron tanecik boyutu, 60 dak. reaksiyon süresi, 50 °C sıcaklık, 6/100 g/ml katı-sıvı oranında optimum çözünürlüğe sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Cuci ve ark. (2002), bakır (II) ve krom (VI) iyonlarının canlı *Aspergillus niger* biyoakümüasyonu, başlangıç pH'ı, sıcaklık ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun fonksiyonu olarak kesikli kültürde incelemiştir. Bakır (II) ve krom (VI) iyonlarının *Aspergillus niger*in üremesi üzerinde inhibisyon etkisi yaptığı ve mikroorganizmanın krom (VI) iyonlarının düşük derişimlerine karşı dahi çok hassas olduğu saptanmıştır. En uygun başlangıç pH'ı ve sıcaklık değeri olarak bakır (II) iyonları için pH=5, T=30°C, krom (VI) iyonları için pH=3.5, T=30 °C olarak belirlenmiştir. *Aspergillus niger*'in bakır (II) iyonları için 100 mg dm⁻³ başlangıç derişiminde maksimum birikim kapasitesi 15.6 mg g⁻¹ olarak, krom (VI) iyonları için ise 50 mg dm⁻³ başlangıç derişiminde 6.6 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Solisio ve ark. (2002), ağır metal içerikli iki farklı endüstriyel atığın biyoliçini araştırmıştır. Çalışmada kullanılan atık malzemedен 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⁺² giderimi elde edilmiştir. Katı yükleme oranının artışıyla çinko giderimi %72-73 oranına düşmüştür. 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⁺³ giderimi sağlanmıştır. %3 katı yükleme oranında pH 3.5’da ise Fe⁺² oksidasyonu %30 ve alüminyum giderimi %15’e düşmüştür.

Rezza ve ark. (2001), heterotrofik mikroorganizmalar tarafından bir amino silikatın biyoliçini araştırmışlardır. Tamamı mineralden izole edilen iki küf (*Aspergillus niger* ve *Penicillium purpurogenum*) ile bir maya (*Rhodotorula rubra*) denemiştir. Deneylerin sonucunda *Aspergillus niger* ve *Penicillium purpurogenum* biyoliç mekanizmaları organik asit tabanlı, düşük moleküler ağırlıklı metabolitlerin üretilmesiyle bağlantılı olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun tersine *Rhodotorula rubra* ile yapılan biyoliç deneylerinde metabolik aktivite, hücre duvarı ve hücre kapsülünün makro molekülleriyle bağlantılı olduğu tespit edilmiştir.

Chen ve Lin (2000), tarafından yapılan çalışmada, sülfür oksitleyen *Thiobacillus thiooxidans* ve *Thiobacillus thioparus* bakterileri ile yapılan biyoliç deneylerinde katı yükleme oranının etkisi araştırılmıştır. Çalışmada, nehir dip çamurunda bulunan bazı minerallerin tamponlama kapasitesi nedeniyle, katı yükleme oranının artmasıyla pH’nın azalma eğiliminin yavaşladığı ve katı yükleme oranı ile tamponlama kapasitesi arasında lineer bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmada, %1 ile %10 arasında değişen katı yükleme oranlarında %82-95 Cu, %58-70 Zn, %55-73 Mn, %35-65 Ni, %33-72 Pb ve %9-20 Cr giderimi elde edilmiştir.

Deng ark. (2000), düşük tenörlü refrakter altın cevherleri ile yaptıkları araştırmada katı oranının oksidasyon hızını önemli derecede etkilediğini göstermiştir. Demir ve arseniğin liç oranı katı oranındaki artış ile birlikte düşmüştür. Katı oranının %10’dan %20’ye yükseltilmesi durumunda arseniğin liç oranı sırasıyla %70 seviyelerinden %25 değerlerine düşmüştür.

Gülbüz ve ark. (1998), yapmış oldukları çalışmada, kolemanitin saf su ve borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü incelenmiş, %7,5-10,2 lik asit konsantrasyonlarında çözünmenin ilk 5 dakikada doygunluk derişimine ulaştığı gözlenmiştir. Kolemanitin 90 °C saf suda çözünürlüğü 1,7 g/L, %7,5-10 ve 20’lik borik asit içeren çözeltilerde çözünürlüğü sırası ile 4,3; 8,13 ve 19,6 g/L olarak belirlenmiştir.

Demirhan ve ark. (1994), yapmış oldukları çalışmada, kolemanitin borik asit çözeltilerindeki çözünmesi ile ilgili olarak çözünme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisini 707 cal mol^{-1} olarak hesaplamışlardır.

Okur ve ark. (1993), laboratuvar çapında yapılan sistematik öğütme ile 0.1 mm altına öğütülen kolemanit cevherinden optimum borik asit kazanma verimleri üzerine yaptıkları çalışmada pülpte katı oranı, flokulan miktarı, filtre kekinin sıcak su ile yıkanması, asit konsantrasyonu, katkı maddesi ilavesi ve slamın ayrılması gibi değişkenlerin filtre keki nemi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu bulgular sonucunda özellikle tane boyutunun optimizasyonu ve filtre keki neminin azaltılması için çeşitli devre tertipleri önerilmiş ve bunların tesiste kısmen uygulanması ile teknolojik verimin %58.9'dan % 75.6'ya yükseldiği görülmüştür.

Tolun ve ark. (1993), yapmış olduğu çalışmada, -25+0.2 mm fraksiyonu kolemanit cevherinin pilot ölçekte kalsinasyon yöntemi ile zenginleştirilmesi sırasında üretilen %36.31 ve %20.01 B_2O_3 içeren -0.5 ve -1+0.5 mm kalsine kolemanit artık fraksiyonları Deister marka sarsıntılı masada zenginleştirilmiştir. Kalsine kolemanit ve gang arasındaki yoğunluk farkı, sarsıntılı masa ile zenginleştirilen kalsine kolemanit artıklarından %51.01 B_2O_3 tenörlü bir konsantrenin %68.67 verimle alınmasını sağlamıştır.

Helle ve Onken (1987), yapmış oldukları çalışmada, liç işleminde hangi pH aralığında hangi bakterinin baskın olduğunu araştırmışlardır. Piritin pH 1.5 daki liç işleminde *Leptospirillum ferrooxidans*ın pH 2.3 de ise *Thiobacillus ferrooxidans*'ın baskın bakteri olduğu sonucu elde edilmiştir.

Lawrence ve Bruynesteyn (1983), yapmış olduğu çalışmada biyoliç ile pirit oksidasyonunun altın kazanımını, oksidasyon derecesine bağlı olarak iyileştirdiği rapor edilmiştir. Çalışmada piritin %84 oksidasyonunun altın kazanımını %81'e yükselttiği gözlenmiştir. Uygulanan biyoliç prosesinin ilk kısmında, ince öğütülmüş pirit veya arsenopirit, bağlı olarak bulunan değerli metal tanelerinin salınması için bakterilerce liç edilir. Katı-sıvı ayırımından sonra liç solüsyonu geri döndürülür ve değerli metalleri içeren katı kısım kireçle nötralize edilir ve altın ve gümüşü çözen NaCN solüsyonu ile muamele edilir. Solüsyondan altın ve gümüş, aktif karbona

absorblanır ve siyanür solüsyonu siyanürle liç basamağına geri döndürülür. Değerli mineraller karbondan ayrılır ve elektrolitik olarak geri kazanılır.

Tsuchiya (1978), yapmış olduğu çalışmada, biyoliç araştırmalarında sülfür minerallerinin liçi sırasında mikroorganizmaların oldukça yüksek metal ve hidrojen iyonu konsantrasyonunu (120 g/L çinko, 72 g/L nikel, 30 g/L kobalt, 55 g/L bakır, 12 g/L U_3O_8) 1–5 pH aralığında asit ortamda tolere edilebildiğini göstermiştir.

3. MATERYAL VE METOT**3.1. Atık Kolemanit Numunesi ve Hazırlanması**

Bu çalışmada biyoliç işleminde kullanılacak olan atık kolemanit numunesi Etibor AŞ Kütahya Emet işletme tesisinden temin edilmiştir. Kolemanit numunesinden yaklaşık 50 kg alınarak Ç.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiş ve konileme-dörtleme yöntemi ile yaklaşık 10 kg'a indirilmiştir. Numunenin %100'ü -2 mm olacak şekilde çeneli kırıcıdan geçirildikten sonra seramik bilyalı değirmende öğütülerek tamamı 75 µm'nin altına indirilmiştir. Temsili numunenin B₂O₃ oranı %6,04'tür.

3.2. Deneylerde Kullanılan Mikroorganizma Kültürü ve Gelişme Ortamı

Biyoliç deneylerinde *Aspergillus niger* kullanılmıştır. *Aspergillus niger* Ç.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji bölümünden saf halde temin edilmiştir. Daha sonra stok kültür hazırlamak amacıyla *Aspergillus niger* Patates Dextroz Agar (PDA) hazır katı besi yeri kullanılarak çoğaltılması sağlanmıştır.

Biyoliç deneylerinde *Aspergillus niger*'in çoğaltılması için Çizelge 3.1'de verilen sıvı besi yeri hazırlanmıştır. Bu çalışmada, *Aspergillus niger* fermente ortamdaki sakkaroz'u organik asitlere (oksalik, sitrik, glukonik ve ikamohim asit) dönüştürmek ve açığa çıkan organik asitlerde mineral/cevher matriksindeki metal iyonlarını hidrojen iyonları ile yer değiştirerek çözülebilir metal kompleksleri oluşturarak liç işlemini gerçekleştirmek amacıyla kullanılmışlardır.

3.3. Biyoliç Deneyleri

Biyoliç deneysel çalışmaları, Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Biyoliç deneyleri 250 ml'lik erlenmayer flasklarda 100 ml'lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan besi ortamı, 121 °C sıcaklıkta ve 1.2 atm basınç altında 15 dakika Nüve marka OT-032 model otoklavında steril edilmiştir (Şekil 3.1).

Ayrıca besi yerinden ayrı olarak, atık kolemanit numunesinden alınan %1 (1,01 gr.), %3 (3,092 gr.), %5 (5,263 gr.) ve %10 (11,11 gr.)'luk katı oranları da aynı şartlarda otoklavda steril edilmiştir. Sterilizasyon işleminden sonra hazırlanan besi yeri, Nüve marka MN-120 model steril kabinde (Şekil 3.2) uygun sterilizasyon şartlarında bulunan atık kolemanitin %1, %3, %5 ve %10'luk katı oranlarındaki numunelerine ayrı ayrı 100'er ml besi ortamı eklenmiş ve daha sonra *Aspergillus niger* ekimi yapılmıştır. Mantar ekimi yapıldıktan sonra her katı oranı için ayrı olarak 5, 10 ve 15 günlük deneylerde mantarların çoğaltılması için erlenmayer flasklarlar 150 dev./dak. hıza ve 25 °C sıcaklığa ayarlanmış Daiki marka KBLee-1001 model orbital çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır (Şekil 3.3).

Biyoliç deneylerinde her 5 günde bir alınan örneklerin pH, mV, sıcaklık, B₂O₃ ve organik asit (oksalik asit ve sitrik asit) değerlerine bakılmıştır. pH, mV, sıcaklık değerleri WTW marka S-720 model pH metre ile ölçülmüştür (Şekil 3.4). Biyoliç deneylerinde bu 15 günlük periyotta her 5 günde bir alınan örnekler önce kaba filtre kağıdından sonra siyah bant filtre kağıdından son olarak da 0.45 µm membran filtreden süzölmüş ve yaklaşık 2 ml alınarak Shimadzu Prominence serisi, pompa LC-20AT, atomik önleyici SIL-20AC, dedektör CBM-20A, kolum fırını SPD-M20A, communication bus module CTO-20AC, HPLC kolunu prodigy 5µ ODS(2) 150 x 4.60 mm özelliklere sahip yüksek performanslı sıvı kromatograf (HPLC) cihazı ile organik asit (oksalik asit ve sitrik asit) derişim değerleri ölçülmüştür (Şekil 3.5). Geriye kalan numunede HCl yöntemi kullanılarak B₂O₃ analizi Eti Holding A.Ş Bor işletmesinde uygulanan HCl prosedürüne göre yapılmıştır (Ek 1).

Çizelge 3.1. *Aspergillus niger* için Uygun Besiyeri

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



Şekil 3.1. Nüve Marka OT-032 Model Otoklav.



Şekil 3.2. Nüve Marka MN-120 Model Steril Kabin.



Şekil 3.3. Daiki Marka KBLee-1001 Model Orbital Çalkalamalı İnkübatör.



Şekil 3.4. WTW Marka S-720 Model pH Metre Cihazı.



Şekil 3.5. Shimadzu Prominence Serisi HPLC Cihazı.

3.4. Kimyasal Liç Deneyleri

Kimyasal liç deneyleri, Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Kimyasal liç deneyleri de 250 ml'lik erlenmayer flasklarda 100 ml çalışma hacminde yapılmıştır. Emet atık kolemanit numunesinin kimyasal liç deneylerinde çözücü olarak oksalik asit kullanılmış ve katı-sıvı-sıvı oranı, sıcaklık ve oksalik asit derişimi parametreleri Yates deneysel düzen tekniğı (Çizelge 3.2) ve Anova analizine (Ek 2) göre irdelenmiştir.

Deney numuneleri Velp marka Are model manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Şekil 3.6). Deney sonunda kaba filtre kâğıdından süzülerek B₂O₃ analizi Eti Holding A.Ş. Bor işletmesinde uygulanan prosedüre göre yapılmıştır (Ek 3).

Kimyasal analize başlamadan önce gerekli reaktiflerde hazırlanmıştır. 0,5 N NaOH hazırlamak için 20 gr NaOH suda çözülmüş ve distile su ile 1 litreye tamamlanmıştır. 0,5 N NaOH in faktörlenmesi için 250 ml'lik erlenlere 0,0001 gr hassasiyetle 100 °C'de 1 saat etüvde kurutulmuş 0,3 gr potasyum hidrojen ftalat tartılmıştır. 50 ml kaynamış su ve 4–5 damla fenolftalein indikatörü ilave edilmiştir. Daha sonra hazırlanmış olan 0,5 N NaOH ile pembe renk elde edilene kadar titre edilmiş, titrasyon bittikten sonra faktör Eşitlik 3.1 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$F = T \times 1000 / e \times S \times M \quad (3.1)$$

T: Potasyum hidrojen ftalat ağırlığı (gr)

e: Potasyum hidrojen ftalat ekivalent gramı; 204,2291

S: NaOH sarfiyatı (ml)

M: NaOH çözeltisinin molaritesi (0,5 M)

0,5 M HCl hazırlamak içinde derişik HCl'den 41,5 ml alınmış, saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

0,6 N NaOH hazırlamak içinde 240 gr NaOH suda çözölmüş ve saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

Çizelge 3.2. Yates Düzenegi (2³)

Deney Kodu	Katı Oranı (%)	Oksalik Asit Derişimi (g/L)	Sıcaklık (°C)	Liç Süresi (dakika)
1	5	20	30	60
A	15	20	30	60
B	5	30	30	60
AB	15	30	30	60
C	5	20	80	60
AC	15	20	80	60
BC	5	30	80	60
ABC	15	30	80	60
Orta nokta	10	25	50	60
Orta nokta	10	25	50	60
Orta nokta	10	25	50	60



Şekil 3.6. Velp Marka Are Model Manyetik Karıştırma Cihazı.

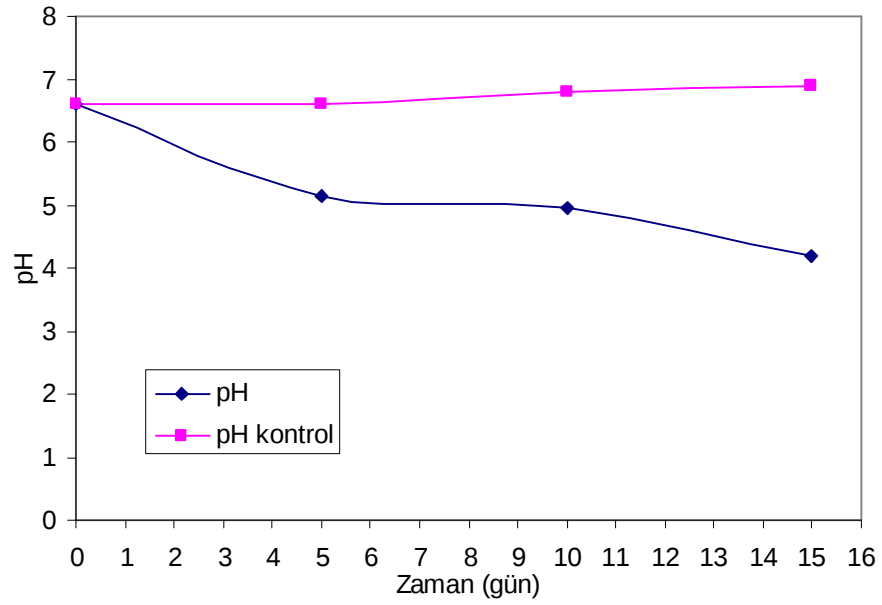
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. pH'ın Farklı Katı Oranlarındaki Değişimi

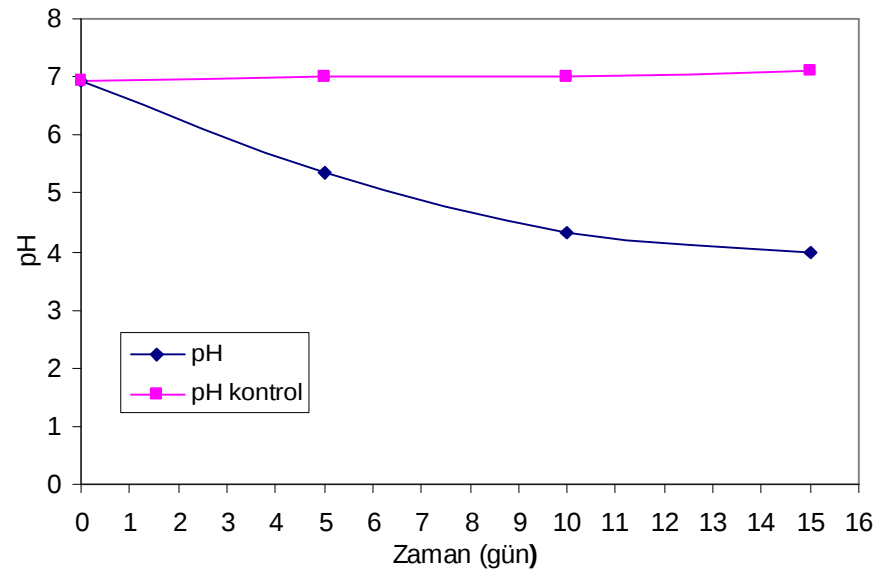
Bu çalışmada kullanılan *Aspergillus niger*'in çok geniş bir pH aralığında (1.4-9.8) gelişebilmesi (Schuster, 2002), yapılan biyoliç deneylerinde pH'dan kaynaklanan sorunu en aza indirmeye ihtimali söz konusu olmasına rağmen, önceki çalışmalarda belirtildiği gibi biyoliç işlemlerinde ağır metallerin çözünmesi için en önemli faktörlerden biri pH olduğu için biyoliç deneyleri yapılırken her 5 günde bir pH ölçümü yapılmış ve değerler Şekil 4.1 - 4.4'de verilmiştir.

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi %1 katı oranında başlangıçta 6,60 olan pH değeri 15. günün sonunda 4,19, Şekil 4.2'de görüldüğü gibi %3 katı oranında başlangıçta 6,95 olan pH değeri 3,98, Şekil 4.3'de görüldüğü gibi %5 katı oranında başlangıçta 7,20 olan pH değeri 4,15 ve Şekil 4.4'de görüldüğü gibi %10 katı oranında başlangıçta 7,60 olan pH değeri 5,35'e düşmüştür. Ayrıca mantar içermeyen kontrol deneylerinde pH da herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

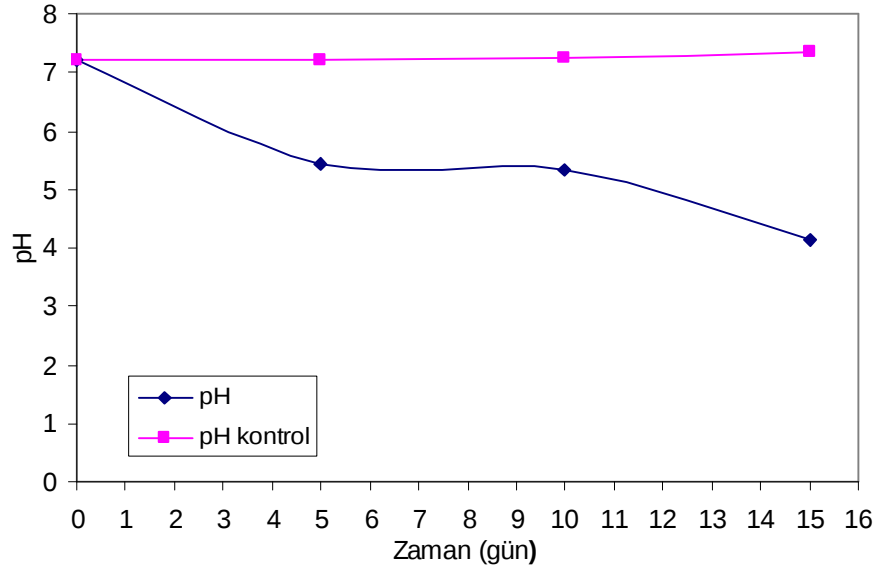
Magnuson ve ark. (2003) yaptığı çalışmada *Aspergillus niger*'in organik asit (oksalik, sitrik, glukonik ve ikamohim asit) salgıladığını belirtmiştir. Bilindiği gibi ortamdaki asit ortamın pH değerini düşürmektedir. Kontrol deneylerinde pH da herhangi bir değişim gözlenmemesi *Aspergillus niger* ile yapılan biyoliç deneylerinde mantarın organik asit salgıladığını ve bu nedenle pH'larda bir düşme meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum Magnuson ve ark. (2003) yaptığı çalışmayla bağdaşmaktadır. Schusterin (2002), yaptığı çalışmada elde ettiği gibi *Aspergillus niger*'in 1,4-9,8 pH aralığında geliştiği sonucu bu çalışmada da tespit edilmiştir. En düşük pH değeri de %3 katı oranında yapılan biyoliç deneyinde belirlenmiştir (Şekil 4.2).



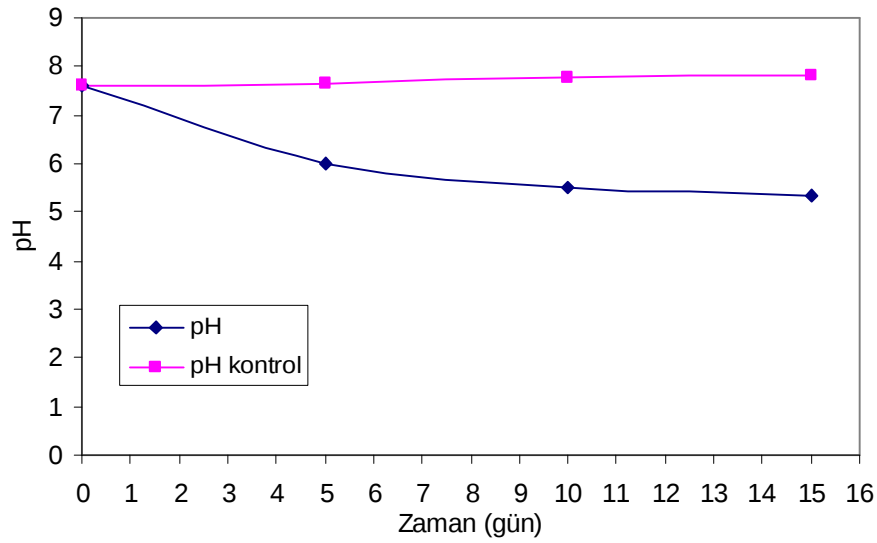
Şekil 4.1. *Aspergillus niger* ile %1 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH Değerinin Değişimi.



Şekil 4.2. *Aspergillus niger* ile %3 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH Değerinin Değişimi.



Şekil 4.3. *Aspergillus niger* ile %5 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH Değerinin Değişimi.



Şekil 4.4. *Aspergillus niger* ile %10 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH Değerinin Değişimi.

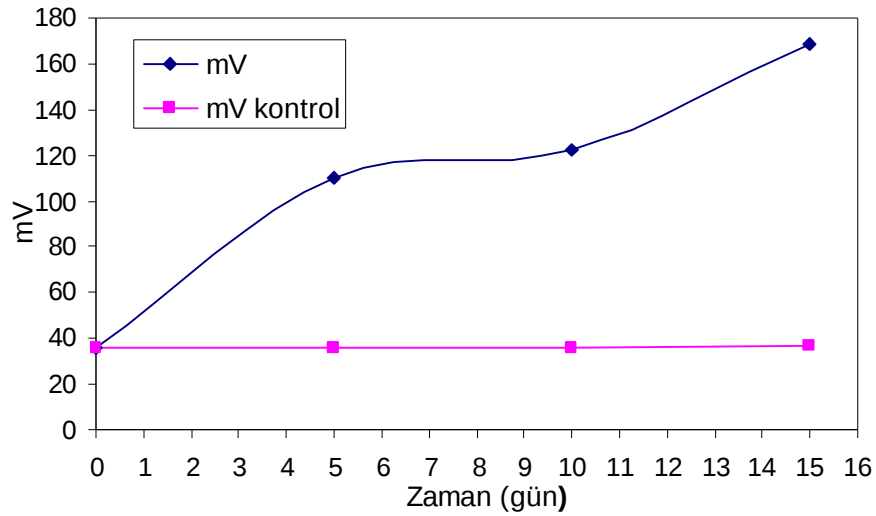
4.2. Farklı Katı Oranlarındaki Potansiyel Değişim (mV)

Biyoliç proseslerinde pH ve potansiyel değişim (mV) arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu olduğundan (Picher ve ark., 2002) bu çalışmada biyoliç deneyleri

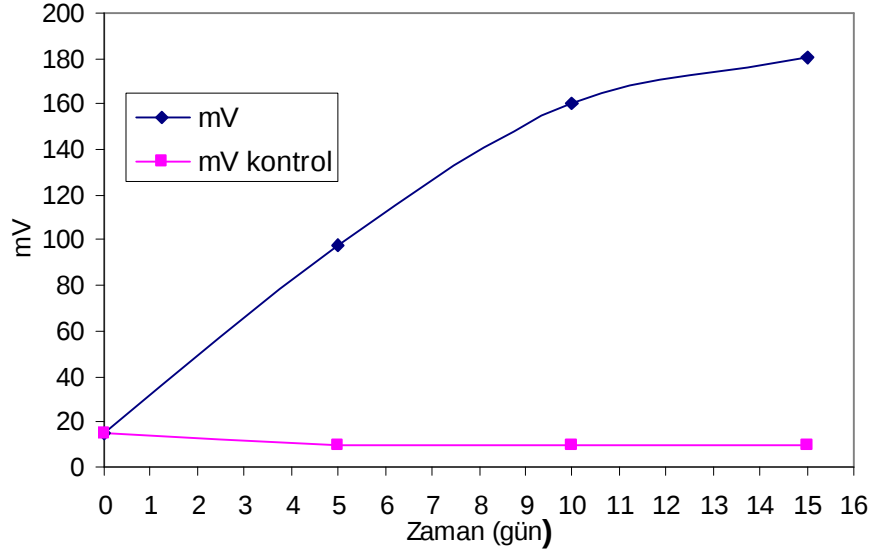
yapılırken her 5 güne bir pH ölçümleri ile birlikte potansiyel değişim (mV) değerleride ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.5-4.8 de verilmiştir

Şekil 4.5’de %1 katı oranında başlangıçta 35.8 olan mV 168,5, Şekil 4.6’da %3 katı oranında başlangıçta 15,3 olan mV 180,8, Şekil 4.7’de %5 katı oranında başlangıçta -14.5 olan mV 173,4 ve Şekil 4.8’de %10 katı oranında başlangıçta -30,8 olan mV 98,3’e çıkmıştır.

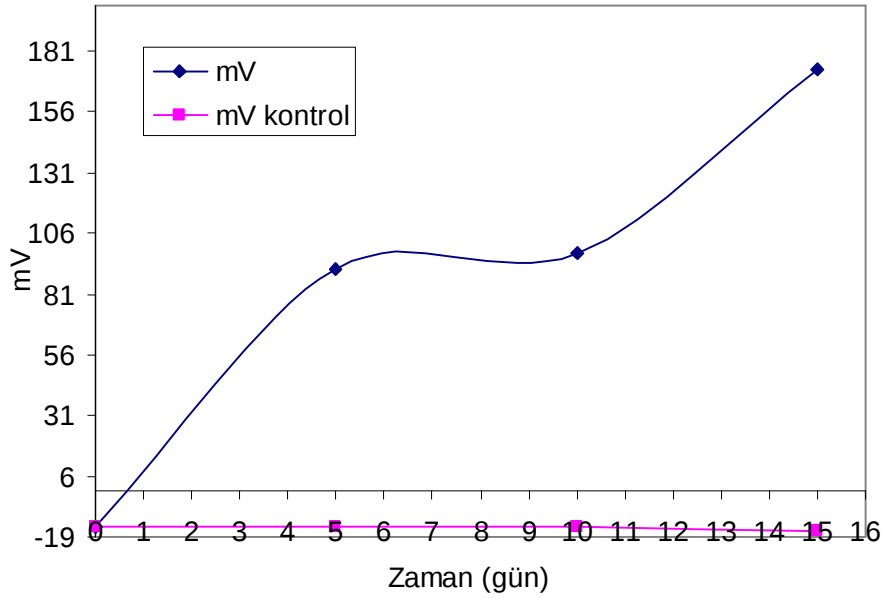
Picher ve ark. (2002)’nın belirttiği gibi bu çalışmada da pH’ın azalmasına bağlı olarak mV değerlerinde artma olmuştur. Aynı zamanda potansiyel değişimdeki artış mantarın gelişiminin de bir göstergesidir. Mantarsız yapılan kontrol deneylerine bakıldığı zaman potansiyel değişim (mV) değerinde herhangi bir değişim görülmemiştir. En yüksek potansiyel değişim (mV) değeri en düşük pH değeri elde edilen %3 katı oranında yapılan biyoliç deneylerinde gözlenmiştir (Şekil 4.6).



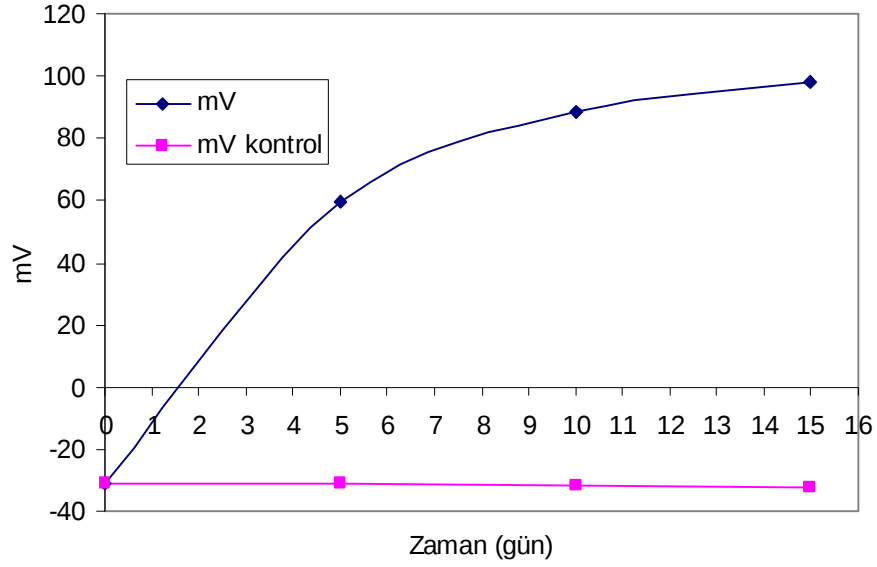
Şekil 4.5. *Aspergillus niger* ile %1 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim.



Şekil 4.6. *Aspergillus niger* ile %3 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim.



Şekil 4.7. *Aspergillus niger* ile %5 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim.

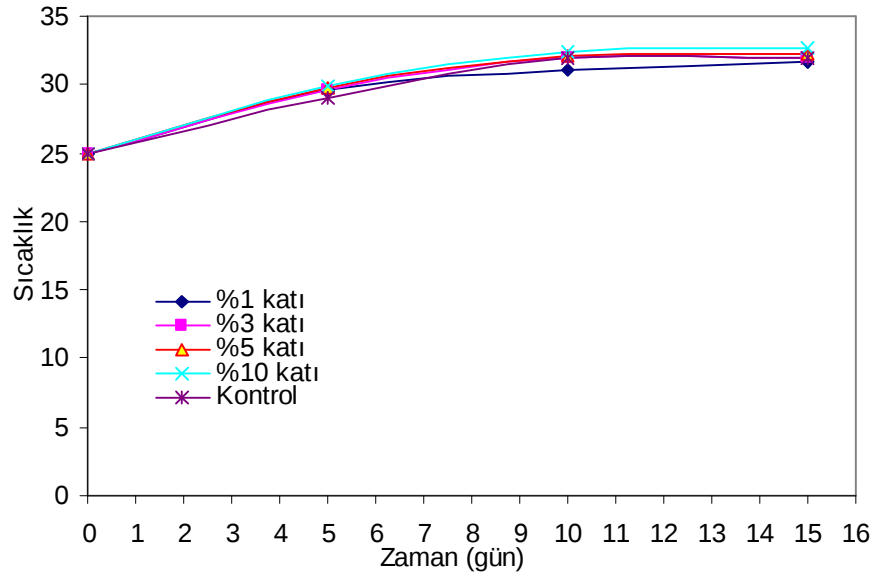


Şekil 4.8. *Aspergillus niger* ile %10 Katı Oranında Yapılan Biyoliç Deneyinde Potansiyel Değişim.

4.3. Farklı Katı Oranlarındaki Ortam Sıcaklığı

Bu çalışmada kullanılan *Aspergillus niger*'in geniş bir sıcaklık aralığında (optimum sıcaklık göreceli olarak 35–37 °C) üreyebilmesi (Schuster, 2002) sıcaklıktan kaynaklanan sorunu en aza indirecek olmasına rağmen biyoliç deneyleri yapılırken her 5 günde bir pH ve potansiyel değişim değerleri (mV) ile birlikte sıcaklık değerleri de ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi biyoliç deneylerinin başlangıç sıcaklığı tüm katı oranı için 25 °C dir. Deney süresince ölçülen sonuçlara göre ortam sıcaklığının *Aspergillus nigerin* üremesi için uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam Sıcaklığı.

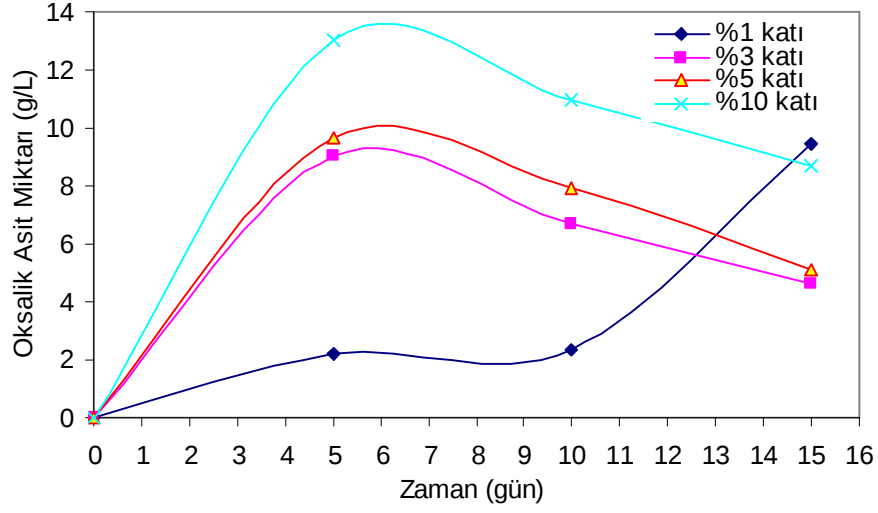
4.4. Farklı Katı Oranlarındaki Organik Asit (Oksalik ve Sitrik Asit) Miktarları

Biyoliç deneylerinde her beş günde bir pH, elektrik iletkenliği (mV) ve sıcaklıkla birlikte organik asit (oksalik asit ve sitrik asit) değerlerine de bakılmıştır. Elde edilen sonuçlar oksalik asit miktarı için Şekil 4.10'da ve sitrik asit miktarı içinde Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Şekillere bakıldığı zaman *Aspergillus nigerin* oksalik asidi sitrik asitten daha fazla salgıladığı görülmektedir.

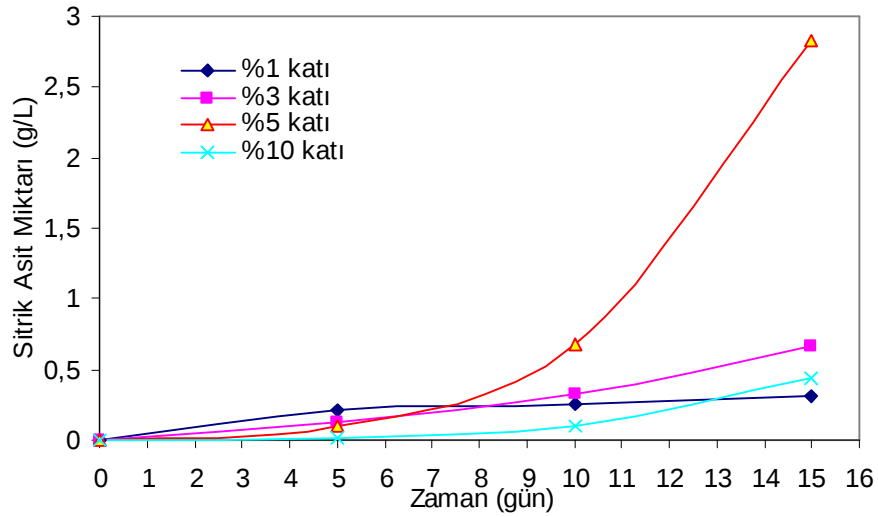
Oksalik asit değerlerine bakıldığı zaman %1 katı oranı hariç diğer katı oranlarında 5. güne kadar ani bir yükseliş 5. günün sonunda bir düşüş yaşanmaktadır. Sitrik asit değerlerinde ise tüm katı oranlarında özellikle %10 katı oranında 10. günün sonunda yükselme olmaktadır.

Bu sonuçlar Magnuson ve ark. (2003) nın yaptığı çalışmayla bağdaşmaktadır. Çünkü *Aspergillus niger* fermente ortamdaki sükrözü organik asitlere dönüştürmekte ve bu organik asitler mineral/cevher matrisindeki metal iyonlarını hidrojen iyonlarıyla yer değiştirerek çözülebilir metal kompleksleri oluşturmaktadır.

Bu çalışmada da *Aspergillus nigerin* salgıladığı bu organik asitler kolemanitin çözünmesini sağlayarak ortamdaki B_2O_3 konsantrasyonunun artmasına neden olmuştur.



Şekil 4.10. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortamda Bulunan Oksalik Asit Miktarı (g/L).

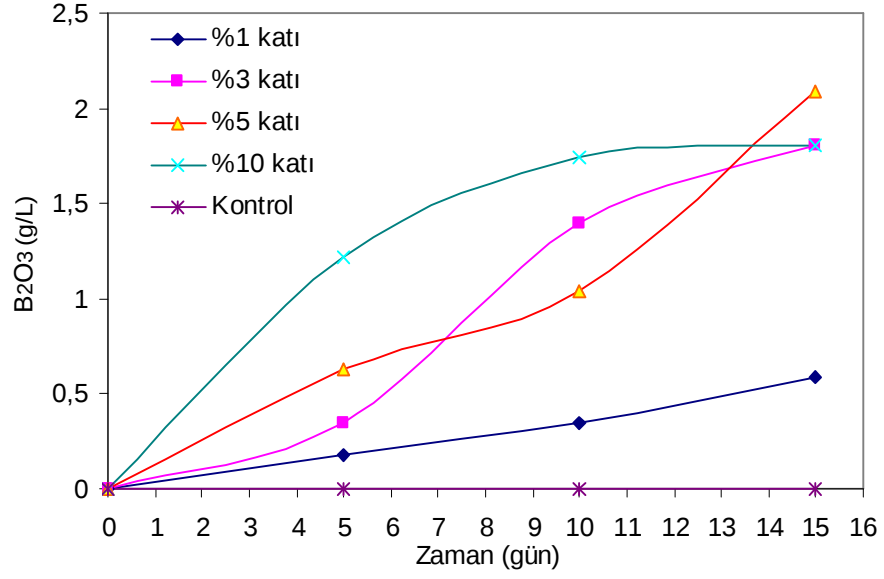


Şekil 4.11. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortamda Bulunan Sitrik Asit Miktarı (g/L).

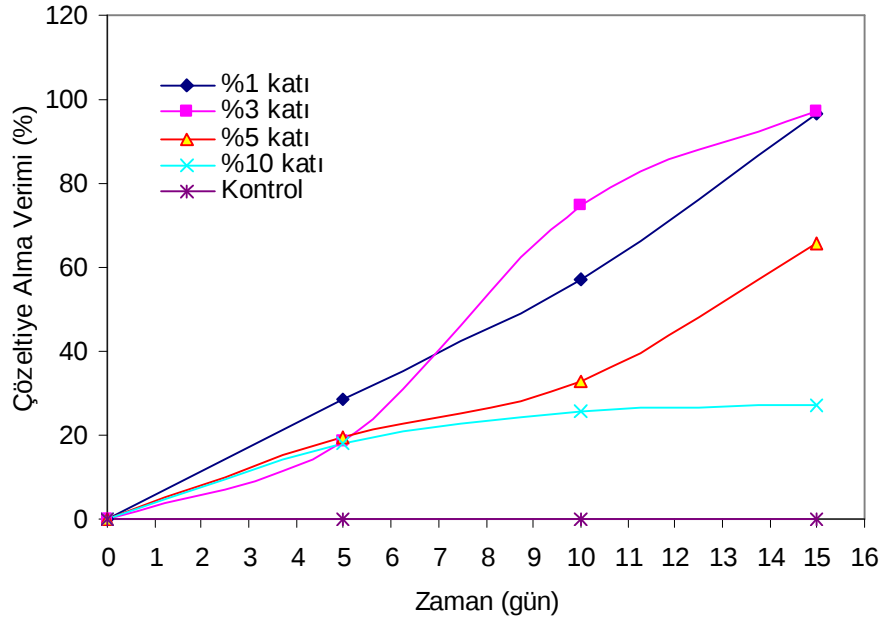
4.5. Farklı Katı Oranlarındaki Çözünme Veriminin Değişimi

Çalışmadaki biyoliç deneylerinde her beş günde bir diğer parametrelerle (pH, mV, °C, organik asit) birlikte B_2O_3 analizi de yapılmış ve elde edilen sonuçlardan çözeltiye alma verimi değerleri bulunmuştur. B_2O_3 sonuçları Şekil 4.12’de ve B_2O_3 bağlı olarak hesaplanan verimler ise Şekil 4.13’de verilmiştir. Mantarsız yapılan kontrol deneylerinde B_2O_3 ’e rastlanmamıştır. Bu da bize göstermektedir ki *Aspergillus niger* tarafından salgılanan asitler atık kolemanit numunesini çözmekte ve bunun sonucu olarak da B_2O_3 açığa çıkmaktadır. Sonuçlara baktığımız zaman her 5 günde bir alınan örneklerde B_2O_3 oranının ve buna bağlı olarak da çözeltiye alma veriminin de yükseldiği görülmektedir. Sonuç B_2O_3 ile verim arasında doğru bir orantı olduğunu göstermiştir. %1 ve %3 katı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde yüksek çözeltiye alma verimi elde edilirken %5 ve %10 katı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde çözeltiye alma verim yüzdesi düşmektedir. Bu da göstermektedir ki katı oranı arttıkça çözeltiye alma veriminde bir düşüş meydana gelmektedir.

Chen ve Lin (2001) sadece %1, %7 arasında değişen katı yükleme oranlarını kullanarak yapılan çalışmada katı yükleme oranının artmasıyla; pH’nın yükselmesi, ortamdaki oksijen ve CO_2 ’nin kullanılabilirliğinin azalması, ağır metal seviyelerinin mikroorganizmalar için toksik düzeylere ulaşması ve tüm bunlara bağlı olarak mikrobiyal aktivitenin azalması gibi istenmeyen durumlara sebebiyet verdiğini tespit etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar bu açıdan değerlendirildiğinde, katı oranın artmasıyla çözeltiye alma veriminin düşmesi önceki çalışmalarla elde edilen sonuçlara ters düşmemektedir. Yine buna benzer bir çalışma yapan Gomez ve ark. (1999) nın, sülfürlü cevherler üzerinde yaptıkları çalışmada %5’den yüksek katı yükleme oranlarında ağır metal çözünme yüzdelerinin azalmasına neden olduğunu bildirmişlerdir. Sonuçlara baktığımız zaman en yüksek çözeltiye alma verimini %3 katı oranında ve 15. günün sonunda elde edilmektedir (Şekil 4.13). %1 katı oranında 15. günün sonunda %96,88’e çıkmasına rağmen %10 katı oranında 15. günün sonunda %26,97’e düşmüştür. Bu da Chen ve Lin (2001) yaptıkları çalışmayla bağdaşmaktadır.



Şekil 4.12. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortamda Bulunan B_2O_3 (g/L) miktarı.



Şekil 4.13. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözünme Verimi (%).

4.6. Kimyasal Liç

Çizelge 4.1’de verilen her deneyin her deneyin sonunda çözeltiler kaba filtre kağıdından süzülüp kurutulduktan sonra %B₂O₃ analizleri yapılmış ve elde edilen %B₂O₃ sonuçları kullanılarak hesaplanan çözeltiye alma verimi değerleri Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kimyasal Liç Deney Şartları

a	Katı Oranı (%)	5	10	15
b	Asit Derişimi(gr/L)	20	25	30
c	Sıcaklık (°C)	30	50	80

Çizelge 4.2. Atık Kolemanitin %B₂O₃ ve Çözeltiye Alma Verimi Değerleri

Deney Kodu	%B₂O₃	Çözeltiye Alma Verimi (%)
1	2,448	64,08
a	5,714	9,38
b	4,375	35,64
ab	3,363	47,18
c	5,550	13,56
ac	3,608	42,68
bc	3,444	47,00
abc	4,407	27,86
Orta Nokta	2,285	63,48
Orta Nokta	2,318	63,48
Orta Nokta	2,448	61,69

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

(i) 1. kolon; 2^3 faktöriyel deney tasarımına göre Yates sıralaması yani sıcaklık, asit konsantrasyonu, % katı madde oranının liç işlemine etkisi araştırılmıştır.

(ii) 2. kolon; Yates sıralamasına göre oluşturulan liç deneyleri $\%B_2O_3$ sonuçlarıdır.

(iii) 3. kolon; 2.kolondaki sonuçlar sırasıyla çiftlere ayrılır. Yukarıdan aşağıya doğru bu çiftler toplanarak üst yarı kolona, çiftlerden altta bulunan değer üst değerden çıkarılarak alttaki yarı kolona yerleştirilir. Deneyler 3 değişken parametreye (sıcaklık, asit konsantrasyonu, katı madde oranı) göre yapıldığından bu işlem üç kez 4. ve 5. kolonlar için tekrarlanır.

(iv) 6. kolon; 5. kolondaki (Toplam etki) her bir değer in karesinin deney sayısına bölünmesi ile elde edilir.

(v) 7. kolon; serbestlik derecesidir.

(vi) 8. kolon; F (hesap) kolonudur. 6. kolonun 7. kolon ile standart hatanın (S^2) çarpımına oranıdır.

(vii) 9. kolon; F (tablo) kolonudur. F (1, 8, 0.05) için F-istatistiğinin değeri tablodan bulunur (Özensoy, 1982).

(viii) 10. kolon; sonucu oluşturan karar kolonudur. F-istatistiksel değere göre etkin olup olmadığı belirlenir.

(ix) 11, 12. ve 13. kolonlar; (f) fonksiyonundaki kodlanmış değerlerdir.

(x) 14. 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 3 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 Eşitlik 4.1'e göre hesaplanmıştır.

$$X = (a-b) / (c-b) \quad (4.1)$$

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 %B₂O₃ verimine göre yapılmıştır. Ek-2'de verilen Etkin (E) değerler temel alınarak deney sonuçları (Y) hesaplanarak her bir numune için Eşitlik 4.2'de verilmiştir.

$$Y = 4.114 + 0.159X_1 - 0.217X_2 - 0.172X_1X_2 + 0.138X_3 - 0.404X_1X_3 - 0.112X_2X_3 + 0.898X_1X_2X_3 \quad (4.2)$$

Burada;

X₁: Katı oranı (%)

X₂: Asit Derişimi (g/L)

X₃: Sıcaklık (°C)

Deney ortalaması ve deneysel hatanın (S²) bulunmasında Çizelge 4.3'deki "orta" değerleri temel alınmış ve bu değerler sırasıyla Eşitlik 4.3 ve 4.4 e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Deney Ortalaması } (n_{\text{ort}}) = (n_1 + n_2 + n_3) / 3 \quad 4.3$$

$$S^2 = [(n_1 - n_{\text{ort}})^2 + (n_2 - n_{\text{ort}})^2 + (n_3 - n_{\text{ort}})^2] / (n-1) \quad 4.4$$

Çizelge 4.3. Deneysel Hatanın Hesaplanmasında Kullanılan Değişkenlerin Standart Değerleri

Deney Kodu	Katı Oranı (%)	Asit Derişimi (gr/L)	Sıcaklık (°C)	Çözeltiye Alma Verimi
Orta Nokta	10	25	50	63,48
Orta Nokta	10	25	50	63,48
Orta Nokta	10	25	50	61,69

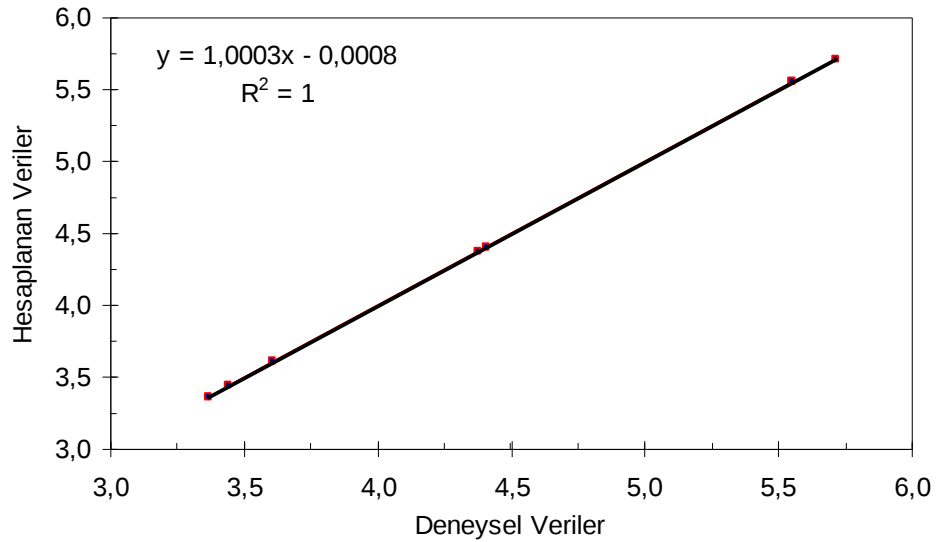
Buradan da;

$$\text{Deney Ortalaması } (n_{\text{ort}}) = (2,285 + 2,318 + 2,448) / 3 = 2,350$$

$$S^2 = [(2,285 - 2,350)^2 + (2,318 - 2,350)^2 + (2,448 - 2,350)^2] / 2 = 0,0074$$

değerleri elde edilmiştir.

Emet Atık kolemanit numunesi için Çizelge 4.2’de verilen deney sonuçları ile modele (Eşitlik 4.2) göre hesaplanan deney sonuçları (Y) arasındaki ilişki Şekil 4.14’de gösterilmiş ve aralarında $Y = 1.0003X + 0.0008$ bağıntısı bulunmuştur. Veriler arasındaki korelasyon katsayısı (R^2) ise 1 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.14. Deney Sonuçları ile Hesaplanan Değerler Model Arasındaki İlişki.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Eti Bor AŞ Emet Kütahya Cevher Hazırlama Tesisi Kolemanit atıklarına *Aspergillus niger* saf kültürü ile farklı katı oranlarında biyoliç işlemi uygulanmıştır. Her 5 günün sonunda pH, mV, sıcaklık, organik asit miktarı (oksalik asit ve sitrik asit) ve B₂O₃ analizi yapılmıştır. Ayrıca Yates deney tekniği ve Anova analizi kullanılarak asit miktarı, sıcaklık ve katı miktarı gibi parametrelerin kimyasal liçteki etkileri belirlenmiş ve uygulanan biyoliç işlemi ile karşılaştırılması yapılmıştır.

Uygulanan biyoliç deneylerinde süreye bağlı olarak pH'larda düşüş buna bağlı olarak da potansiyel değişimde yükselme meydana gelmiştir. pH azalması ve potansiyel değişimin de artması ile *Aspergillus niger* tarafından salgılanan organik asitler sayesinde atık kolemanit numunesinden B₂O₃ çözünmesi artmıştır. Ancak katı oranının daha da artmasıyla ortam pH'ının yükselmesi, ortamdaki oksijen ve CO₂'nin kullanılabilirliğinin azalması, ağır metal seviyelerinin mikroorganizmalar için toksik düzeylere ulaşması ve tüm bunlara bağlı olarak mikrobiyal aktivitenin azalması gibi istenmeyen durumlar ortaya çıkmıştır. Bunun sonucu olarak da çözeltiye geçen miktarda azalma ve buna bağlı olarak düşüşler meydana gelmiştir.

Biyoliç deneyleri boyunca *Aspergillus nigerin* gelişimi için uygun bir sıcaklık olan 25 ile 35 °C sıcaklık aralığında çalışılmıştır.

Biyoliç çalışmalarında elde edilen optimum koşullar aşağıdadır:

Tane iriliği:	-75 µm
Katı Oranı:	%3 katı (ağırlıkça)
pH:	3.98
Başlangıç <i>Aspergillus niger</i> spor sayısı:	6.25 x10 ⁶ spor
Sıcaklık:	25±2 °C
Liç süresi:	15 gün

Optimum koşullarda yapılan biyoliç işleminde %97,31 B₂O₃ çözünme verimi elde edilmiştir.

Kimyasal liç çalışmalarında elde edilen optimum koşullar aşağıdadır:

Tane iriliği:	-75 µm
Katı Oranı:	%5 katı (ağırlıkça)
Asit konsantrasyonu:	20 g/L oksalik asit
Sıcaklık:	30 °C
Liç süresi:	60 dk

Optimum koşullarda yapılan kimyasal liç işleminde %64,08 B₂O₃ çözünme verimi elde edilmiştir.

Bu çalışmanın yapıldığı Etibor A.Ş., Emet, Kütahya işletmesinde önceki yıllarda çalışılmış ve halen cevher hazırlama ara ürün ve artığı olarak nitelendirilen yüz binlerce ton malzeme işletme sınırları içinde stoklanmış vaziyette bekletilmektedir. Bu malzemenin şu anki ticari sülfürik asit ile borik asit üretimi prosesinde değerlendirilememesinin en büyük nedeni yüksek işlem maliyetidir. Dolayısıyla bu atık malzemelerin biyoliç işlemleriyle elde edilen yüksek metal çözünme hızı sağlaması, çevreye daha az zarar vermesi ve diğer yöntemlere göre daha ekonomik olması biyoliç işlemini diğer yöntemlerin önüne geçirmektedir.

KAYNAKLAR

- ABALI, Y., MISTINCIK, E., ZEYBEK, M. S., 2003. Üleksitin Asetik Asit Çözeltilerindeki Çözünmesinin Optimizasyonu 17. Ulusal Kimya Kongresi, KM-P15, 543.
- ALKAN, M., DOĞAN, M., 2003. Dissolution Kinetics of Colemanite n Oxalic Acid Solutions Chem. Eng. Proc., 1-7 (Article n press).
- AKÇIL A., ÇİFTÇİ H., 2003. Bacterial Leaching of Kure Copper Ore Vol. 42, No. 4, pp 15-25,
- ALPAR, S.R., GÜLENSOY, H., 1961: İst. Üniv. Fen. Fak. 26. 3-4, 153-65.
- AUNG K., TİNG Y., 2005. Bioleaching of Spent Fluid Catalytic Cracking Catalyst using *Aspergillus niger*, Journal of Biotechnology 159-170
- BALKAN A.,TOLUN R. 1979. “Kolemanitten borik asit üretiminde jips oluşumundaki etkenler”, TÜBİTAK.
- BAYKARA, H., METİN, L 1971. TUBİTAK 3. Bilim Kongresi, Ankara.
- BİLLİTON, 2000. Recent Bioleaching Developments: Creating Value Through Innovation Biotechnology in Mining. 1-11.
- BİLİM ve ÜTOPYA DERGİSİ ‘Bor Stratejik Bir Madendir’, Sayı, 94, Nisan 2002
- BOSECKER, K., 1997. Bioleaching: Metal Solubilization by Microorganisms. FEMS Microbiology Reviews. 20: 591-604.
- BROCK, T. D., GUSTAFSON, J., 1976. Ferric Iron Reduction by Sulphur and Iron Oxidizing Bacteria. Applied and Env. Mic. 32 (4): 567-571.
- BROMBACHER, C., BACHOFEN, R., BRANDL, H., 1997. Biohydrometallurgical Processing of Solids: A Patent Review. Appl. Microbiol. Biotechnol. 48: 577-587.
- ÇAKALOZ T., 1971. “İndirgen Atmosferde Kalsinasyon Metoduyla Kolemanitlerden Arsenik Giderilmesi”, TÜBİTAK, Proje No. MAG-158, Ankara.
- ÇAKALOZ T., 1973. “Kolemanit Cevherinden Arsenik Ayrılması Pilot Tesiste Çalışmalar”, TÜBİTAK, Proje No. MAG-1/158, Ankara.

- CHEN, S. Y., LIN, J. G., 2001. Bioleaching of Heavy Metals from Sediments: Significance of pH. *Chemosphere*. 44: 1093-1102.
- 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.
- ÇİFTÇİ, H., AKÇİL A., 2003. Effect of sulphur and iron-oxidizing bacteria on metal recovery in leaching of Kure piritic copper ore, 145-154
- CUCİ Y., DURSUN A. Y., USLU G., 2002. Bakır (II) ve Krom (VI) iyonlarının *Aspergillus niger'e* Biyoakümülyasyonunun Kesikli Sistemde incelemesi . *Anadolu University Journal of Science and Technology Cilt Vol.:3 Sayı/No: 2* : 329-334.
- DAS, T., AYYAPPAN, S., CHAUDHURY, G.R., 1999. Factors Affecting Bioleaching Kinetics of Sulfide Ores Using Acidophilic Micro-Organisms. *BioMetals*. 12: 1-10.
- DEMİRHAN, M. H., KOKAKERİM, M. M., YARTA, A. ve ÖZMETİN, C., 1994. Kolemanit Cevherinin Borik Asit Çözeltilerindeki Çözünürlü ü , UKMK-1 Tebli Kitab , 2.Cilt, 340.
- DENG T.L., LİAO M.X., WANG M.H., CHEN Y.W. ve BELZİLE N. 2000. "Investigation of Accelerating Parameters for the Biooxidation of Low Grade Refractory Gold Ores", *Minerals Engineering*, 13, (14-15), 1543-1553.
- 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 Congres and Exhibition of Turkey. ISBN: 975-395-605-3
- DURSUN A.Y., Uslu G., CUCİ Y., AKSU Z., 2003. Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger*, *Process Biochemistry*, 38, 1647-1651
- EDİZ N., ÖZDAY H., 2001. "Bor Mineralleri ve Ekonomisi" D.P.Ü. FBE Dergisi, Sayı, 2, Kütahya
- EHRLICH, H. L., 1986. What Types of Microorganisms are Effective in Bioleaching, Bioaccumulation of Metals, Ore Beneficiation and

Desulphurization of Fossil Fuels?. Biotechnology and Bioengineering Symp. 16. 227-237.

ETİBOR A.Ş. web sitesi <http://www.etiholding.gov.tr>

ETİ HOLDİNG A.Ş, FAALİYET RAPORLARI, 2001 – 2002. Ankara.

FOWLER, T.A., HOLMES, P.R., CRUNDWELL, F.K., 2001. On the Kinetics and Mechanism of the Dissolution of Pyrite in the Presence of *Thiobacillus ferrooxidans*, Hydrometallurgy, 59, 257-270.

GARRETT, D., 1998. Boretes:Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use, San Diego Academic Pres

GMELİN, 1981. "Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Supplement", Vol.2, Elemental Boron, Boron Carbides, p. 242

GREENWOOD, N.N., 1975. Boron, Pergamon Press, Oxford, p.327 ; also as Chap. 11 in Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.1 Pergamon Pres.

GOMEZ, C., BLAZQUEZ, M. L., BALLESTER, A., 1999. Bioleaching of Spanish Complex Sulphide Ore Bulk Concentrate. Minerals Engineering. 12 (1): 93-106.

GOYAL N., JAİN S.C., BANEJEE U. C., 2003. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals, Advances in Environmental Research, Volume 7, Issue 2, Pages 311-319.

GÜRBÜZ, H., ÖÇGÜDER, S., YAVAŞOĞLU-T., N., SAYAN, P., BULUTÇU, N., 1998. Kolemanitin Borik Asit Çözeltilerindeki Çözünürlü ü , UKMK-3 Bildiri kitab 2.cilt sh. 1259-1264 Ata. Ün. Kimya Müh. Böl.1-4.

HADDADIN, J., DAGOT, C., FICK, M., 1995. Models of Bacterial Leaching. Enzyme and Microbial Technology. 17: 290-305.

HELLE, U. ve ONKEN, U 1987; “Continous Bacterial Leaching of a Pyritic Flotation Concentrate by Mixed Cultures“, Biohydrometallurgy.

HOLT, J. G., KRIEG, N. R., SNEATH, P. H. A., STALEY, J. T., WILLIAMS, S. T., 1994. Bergey’s Manual of Determinative Bacteriology. Williams & Wilkins. 9 th. Eddition.754.

<http://www.bor.balikkessir.edu.tr>

<http://www.science.ankara.edu.tr>

- KARADENİZ İ., GÜLENSOY H., YUSUFOĞLU İ., 1979. “Arsenikli Kolemanit Cevherlerindeki Arseniğin Vakum Kalsinasyon Yöntemi ile Giderilmesi”,
- KREBS, W., BROMBACHER, C., BOSSHARD, P. P., BACHOFEN, R., BRANDI, H., 1997. Microbial Recovery of Metals from Solids. FEMS Microbiology Reviews. 20: 605-617.
- LAWRENCE, R.W., BRUYNESTEYN, A. 1983. Biological Preoxidation to Enhance Gold and Silver Recovery From Pyritic Ores and Concentrates, Cim. Bull, 67,857, 107-110.
- LAWRENCE, L. 1974: Ger. Offen. 2. 337, 505, Cl. C 01 b.
- LEVEILLE, S. A., 2000. Identification of Bacteria Recovered from Acide Mine Environments by Reverse Sample Genom Probing (*Thiobacillus acidophilus*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*). MSc Thesis, Laurentian Univ. of Sudbury, Canada. 154.
- LİZAMA, H. M., FAIRWEATHER, M. J., DAI, Z., ALLEGRETTO, T. D., 2003. How does Bioleaching Start? Hydrometallurgy. 69: 109-116.
- LUNDGREN, D. G., VALKOVA-VALCHANOVA, M. REED, R., 1986. Chemical Reactions Important in Bioleaching and Bioaccumulation. Biotechnology and Bioengineering Symp. 16. 7-21.
- MADEN TETKİK ARAMAM ENSTİTÜSÜ web sayfası <http://www.mta.gov.tr>
- MAGNUSON JON K., LİNDA L. LASURE 2003. Organic Acid Production by Filamentous Fungi. Page 307
- 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.
- NAVAKE, R., 1986. Bacterial Leaching of Ores and Other Materials, Institut für Mikrobiologie, Technische Universtat Braunschweig, Fed. Rep. Germany.
- NEMATİ, M., HARRISON, S. T. L., 2000. A Comparative Study on Thermophilic and Mesophilic Biooxidation of Ferrous Iron. Minerals Engineering. 13 (4): 373-389.
- NORRIS, P. R., BURTON, N. P., FOULIS, N. A. M., 2000. Acidophiles in Bioreactor Mineral Processing. Extremophiles. 4: 71-76.

- OKUR E., ÇELİK M.S., ÖNAL G., 1993. Kolemanit Tane Boyutunun Borik Asit Üretimine Etkisi Türkiye XII. Madencilik Kongresi.
- 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.
- PİCHER, S., DROGUI, P., GUAY, R., BLAIS, J. F., 2002. Wastewater Sludge and Pig Manure Used as Culture Media for Bioleaching of Metal Sulphides. *Hydrometallurgy*. 65: 177-186.
- POOLEY, F.D., 1987. Mineral Leaching with Bacteria. *Environmantal Biotechnology*.
- REZZA I., SALİNAS E., ELORZA M., SANZ de TOSETTİ M., DONATİ E., 2001. Mechanisms İnvolved in Bioleaching of an Aluminosilicate by Heterotrophic Microorganisms, *Process Biochemistry* 495-500.
- ROSKİLL, 1995. “The Economics of Boron”, 8th edition.
- SAMPSON, M. I., PHILLIPS, C. V., BLAKE, R. C., 2000. Influence of the Attachment of Acidophilic Bacteria During the Oxidation of Mineral Sulfides. *Mineral Engineering*. 13 (4): 373-389.
- SAND, W., GEHRKE, T., JOZSA, P. G., SCHIPPERS, A., 2001. (Bio) Chemistry of Bacterial Leaching: Direct Versus Indirect Bioleaching. *Hydrometallurgy*. 59: 159-175.
- SCHIPPERS, A., SAND, W., 1999. Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur. *Applied and Environmental Microbiology*. 65 (1): 319-321.
- SCHUSTER, E., 2002. On the safety of *Aspergillus niger*—A review. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 59, 426–435.
- SİLVERMAN, M.P., 1967. Mechanism of Bacterial Pyrite Oxidation. *J. Bacterial*, 94, 1046-1051.
- SOLİSİO, C., LODİ, A., VEGLİO, F., 2002. Bioleaching of Zinc and Aluminium from İndustrial Waste Sludges by Means of *Thiobacillus Ferrooxidans*. *Waste Management*. 22: 667-675

- TELEFONCU, A., 1995. Biyoteknoloji, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No:152, İzmir
- TRIBUTSCH, H., 2001. Direct Versus Indirect Bioleaching. Hydrometallurgy. 59: 177-185.
- TSUCHİYA, H.M., 1978. Microbial Leaching of Cu-Ni Sulphide Concentrate, Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena Eds. Murr P 365-372.
- TOLUN R., EMRULLAHOĞLU Ö., F., KARA M., ÇELİK M., S., 1993. Kalsine Kolemanit Artıklarının Sarsıntılı Masa İle Zenginleştirilmesi, Türkiye XII. Madencilik Kongresi.
- Torma, A.E., 1977. The Role of *Thiobacillus ferrooxidans* in Hydrometallurgical Processes. Adv. Biochem. Eng., Ghose, T.k., Fiechter, A., Blakebrough, N., (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, 6, 1-37.
- TORMA, A.E., 1988. Kinetics of Biodesulfurization of a High-sulfur Coal. Appl. Biochem. Biotechnol., 18, 341-354
- TORMA, A.E., BOSECKER, K., 1982. Progress in Endustrial Microbiology , 16: 77-105
- TÜBİTAK, Mühendislik Araştırma Grubu, Proje No. 198, İstanbul.
- XU, T., TİNG, Y., 2004. Optimisation on Bioleaching of Incinerator Fly Ash by *Aspergillus niger* use of Central Composite Design, Enzyme and Microbial Technology 444-454

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Elazığ'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Elazığ'da tamamladı. 2001 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji bölümünü kazandı ve 2005 yılında mezun oldu ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi Biyoteknoloji Ana Bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

EKLER

Ek-1

HCl Yöntemi Kullanılarak B₂O₃ Analizi

- Borik asit çözelti numunesinden pipetle 10 ml çekilerek içinde 100 ml civarında su bulunan 500 ml'lik erlenmayer flask içine alınır.
- Numune üzerine 3–4 damla % 0,1 metil oranj eklenir kırmızı renk oluşmuş ise 1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir (Kırmızı renk oluşumu H₂SO₄ varlığını gösterir).
- Üzerine 10–12 g mannitol ve 4–6 damla %0,1 lik fenolftalein eklenir.
- Faktörlenmiş 1 N NaOH ile sabit soğan kabuğu rengine kadar titre edilir.
- Yaklaşık 5 g mannitol ilave edilmesi renk açılmıyorsa titrasyona son verilir (S2).
- Eşitlik 1 ile B₂O₃ yüzdesi hesaplanır;

$$B_2O_3 \text{ (g/L)} = 3,481 \times S2 \times F \quad (1)$$

S = 1 normal NaOH sarfiyatı (0.2 ml kör düşülür)

F = 1 normal NaOH faktörü (Deneylerde bu değer 1 olarak alındı)

Ek-2

Kimyasal Liç Deney Sonuçları ve Anova Analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Yates Düzeni	Deney Sonuçları	3. Kolon	4. Kolon	Toplam Etki	$[TE]^2 / 8$	S.D.	F(Hesap) 6/ (7*S ²)	F(Tablo) 1-8-0.05	Karar	X ₁	X ₂	X ₃	Y Hesap
1	2,448	8,162	15,900	32,905	135,342	1							
a	5,714	7,738	17,005	1,275	0,203	1	27,334	5.32	E	+1	-1	-1	5,714
b	4,375	9,158	2,254	-1,735	0,376	1	50,629	5.32	E	-1	+1	-1	4,378
ab	3,363	7,847	-0,979	-1,373	0,235	1	31,643	5.32	E	+1	+1	-1	3,364
c	5,550	3,266	-0,424	1,105	0,152	1	20,467	5.32	E	-1	-1	+1	5,552
ac	3,608	-1,012	-1,311	-3,233	1,306	1	175,856	5.32	E	+1	-1	1	3,610
bc	3,444	-1,942	-4,278	-0,887	0,098	1	13,195	5.32	E.	-1	+1	+1	3,442
abc	4,407	0,963	2,905	7,183	6,449	1	868,376	5.32	E	+1	+1	+1	4,404
Toplam	4,114												

a: Katı oranı (%)

b: Asit Derişimi (g/L)

c: Sıcaklık (°C)

Ek-3

Konvansiyonel Yoldan Kimyasal B₂O₃ Analizi

- 0,25 mm'ye öğütölmüş numuneden 0,0001g hassasiyetiyle 400 ml'lik behere yaklaşık 1 g tartım alınır.
- 50 ml kaynamış saf su ve 5 ml derişik HCl ilave edilir. Beherin üstü saat camı ile kapatılarak manyetik karıştırıcı üzerinde 2–3 dak. kaynatılır.
- Sıcak çözeltiye 3–4 damla %0,1'lik metil oranj eklenerek renk kırmızıya döndürölür ve 6N NaOH çözeltisi ile nötrleştirilir (NaOH işlemi sonucunda ortam pH 5,4-6 arası ve çöktürme tam olduğunda çökelek hafifçe kırmızı ve çözelti sarı ve genel renk soğan kabuğu renginde olmalıdır).
- Tekrar manyetik karıştırıcıya alınarak kaynatılır. Saat camı beherin üzerinden yıkanarak alınır. Çözelti siyah bant süzgeç kâğıdından 500 ml'lik erlenmayer flaska süzölür.
- Süzgeç kâğıdı üzerindeki çökelek sıcak saf su ile 6–7 kez yıkanır. Süzöntü 200–250 ml kadar olmalıdır.
- Çözelti birkaç damla (1–12 damla arası) 0,5 M HCl ile çözelti kırmızı renge dönüştürölerek asidik yapıdır ve soğumaya bırakılır.
- Soğuduktan sonra 0,5 N NaOH (2–3 damla) ile renk dönümü yapılarak sarartılır.
- Sonra 7 damla (%0,1'lik) fenolflatin ve 60 ml(1x1) gliserin veya 5 g mannitol ilave edilerek 0,5 N NaOH ile çözelti pembe renk görölüne kadar titre edilir (pH: 8,6) (S). Bu çalışmada mannitol kullanılmıştır.
- 30 ml'ye kadar gliserin veya 5g mannitol ilave edilir, renk değişmiyorsa titrasyon işlemine son verilir. Bu çalışmada mannitol kullanılarak renk değişimi kontrol edilmiştir.

Eşitlik 1’de B₂O₃ yüzdesi hesaplanmıştır;

$$\% \text{ B}_2\text{O}_3 = (F \times S \times 0,017405 \times 100) / T \quad (1)$$

F: 0,5 N NaOH faktörü (0,938)

S: 0,5 N NaOH sarfiyatı

T: Numune tartımı

(1 ml 0,5 N NaOH 0,017405 gr B₂O₃ ‘e tekabül eder)