

Teknik Not/Technical Note

ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS KULLANARAK KAOLENDEKİ SAFSIZLIKLARIN UZAKLAŞTIRILMASINDA KATI ORANININ ETKİSİ

The Effect of Pulp Density on the Removal of Impurities from Kaolin Using *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Geliş (received) 07 Kasım (November) 2011; Kabul (accepted) 28 Haziran (June) 2011

Volkan ARSLAN(*)
Oktay BAYAT(**)

ÖZET

Bu çalışmada, Kale Maden A.Ş. (Çan/Çanakkale)'den temin edilen kaolen numunesine biyoliç yöntemi uygulanmıştır. Biyoliç deneylerinde Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) kültür koleksiyonundan temin edilen *Acidithiobacillus ferrooxidans* kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda katı-sıvı oranının demir giderimi işlemi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneyler sırasında; pH, bakteri sayısı ve çözeltiye geçen Fe derişimi ölçülmüştür. Biyoliç deneylerinde katı oranı arttıkça demir giderimi düşmektedir. En iyi demir giderimi %1 katı oranında %59,44 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Kaolen, Biyoliç, *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

ABSTRACT

In this study, bioleaching method was used for kaolin sample taken from Kale Maden A.Ş.(Çan/Çanakkale). *Acidithiobacillus ferrooxidans* bacteria, used in bioleaching experiments, were obtained from Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ). The effect of solids ratio on iron removal from the kaolin sample was investigated. pH, bacteria quantity and Fe concentration were measured in the experiments. Dissolution rates of Fe decreased with increasing solids ratio. The best iron removal was obtained as 59.44% Fe₂O₃ at 1% solids ratio.

Keywords: Kaolin, Bioleaching, *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

(*) Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ADANA, varslan@cu.edu.tr

(**) Prof. Dr., Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ADANA.

1. GİRİŞ

Kaolen, kil mineralleri içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir. En önemli minerali Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) olan grubun diğer mineralleri dikit, nakrit ve halloisiddir (DPT, 2005). Yeraltı ve yerüstü sularının veya asidik termal çözeltilerin etkisi ile feldspatlar içerdikleri potasyumun tamamını ve SiO_2 'nin bir kısmını kaybedip, bunların yerine bir miktar H_2O alarak bileşimi % 39,56 Al_2O_3 , % 46,50 SiO_2 ve % 13,94 H_2O olan kaolen mineraline dönüşürler. Buna göre kaolenleşme, alüminyum alkali silikatlardan alüminyum hidro silikatların meydana gelmesi demektir (Kırıkoğlu, 1990). Kaolenlerde esas yapıcı eleman alüminyum silikattır. Bunun azalması halinde, bileşime az miktarda demir, kükürt veya potasyum karışır. Potasyumun varlığı, ortamda bir miktar alunitin (K_2O) varlığı demektir ki bu da ısı işlemlerde ateş kaybının artmasına yol açtığı için istenmemektedir. Buna rağmen feldspat içeriğinde asıl istenmeyenler demir ve kükürttür. Kükürt ateş kaybını artırmakla birlikte demir ile beraber hem seramiğin rengini bozmakta hem de ısı işlemlerde başka istenmeyen kimyasal değişimlere yol açmaktadır (Önem, 1997). Kaolinit, elektrik olarak nötrdür. Su ile temas edince hafif negatif yüklenir. Isıtıldığı zaman orta derecede bir plastisite kazanır ve içsel sürtünmesi diğer kil minerallerinden daha fazla olur. Özgül ağırlığı 2,6-2,7 gr/cm^3 'dür. 800°C'de sertleşir, 1000°C'a kadar ısıtıldığında mullite dönüşür. 1850°C sıcaklıkta ergir. Sülfürik asitte tamamen, kaynar haldeki K ve Na eriyiğinde ise kısmen çözünür. Saf halde iken beyaz renklidir. Fe ve Mn bileşikleri tarafından boyanır (Temur, 2001).

Metalürjide biyoteknolojik prensiplerin uygulanması giderek artan bir önem kazanmaktadır. Mikroorganizmaların mineral kaynaklarının oluşması ve çözülmesinde önemli rol oynadığı çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Son zamanlarda biyoteknolojik yöntemler mineral zenginleştirilmesinde popüler bir araştırma konusu olmuştur. Geleneksel yöntemlerin çok pahalı ve çevreye oldukça zararlı olmasından dolayı daha ekonomik ve çevreye karşı daha duyarlı yöntemler geliştirilmesine gereksinim duyulmuştur. Son yıllarda geliştirilen mikrobiyolojik liç yöntemleri metalik hammaddeler için çok önemlidir. Klasik yöntemler ile çözeltiliye alınamayan veya

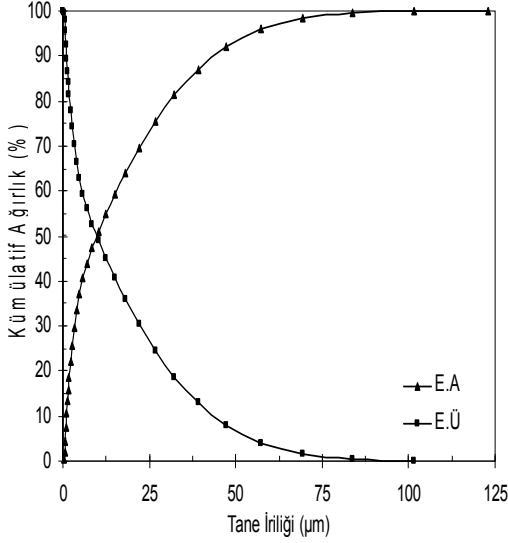
parçalanamayan düşük tenörlü cevherler ve endüstri atıkları bakteriler ile ekonomik biçimde geri kazanılmaktadır. Bakterilerin yaptığı iş suda çözünmeyen mineralleri suda çözünür hale getirmektedir. Endüstriyel ölçekte bakteriyel liç daha çok uranyum ve bakır kazanılmasında, ince taneli kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında, sülfürlü cevherlerden demir ve kükürdün uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Lundgren vd., 1986; Haddadin vd., 1995; Telefoncu, 1995; Leveille, 2000; Billiton, 2000; Nematı ve Harison, 2000; Sampson vd., 2000; Sand vd., 2001). Biyoliç normal basınç altında ve 5-60 °C sıcaklık aralığında, mikroorganizmaların katalizör etkisini kullanarak cevher veya konsantrasyonlardan metallerin çözündürülmesi işlemlerini kapsamaktadır (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000). Biyoliç ile metal kazanım işlemlerinin ekonomik olarak diğer işlemlere rekabet edebilir durumda olmasının en önemli nedeni mikroorganizmaların kemolitotrofik olarak gelişebilmeleridir (Brierley, 1982).

2. MALZEME VE YÖNTEM

Kale Maden A.Ş. (Çan-Çanakkale)'den temin edilen yaklaşık 100 kg'lık kaolen numunesi Ç.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiş ve konileme-dörtleme yöntemi ile yaklaşık 10 kg'a indirilmiştir. Numune %100'ü -2 mm olacak şekilde çeneli kırıcıdan geçirildikten sonra seramik bilyalı değirmende öğütülerek -63 μm 'ye, indirilmiştir. Deneylerde kullanılan kaolen numunesinde yapılan mineralojik analiz (XRD) sonucunda kuvars (SiO_2), kaolen ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ve manyetit (Fe_3O_4) mineralleri belirlenmiştir. Numunenin tane boyu analizleri ise Tübitak'ta mastersizer tane boyu dağılım analizine göre yaptırılmış ve analiz sonuçları Şekil 1'de, kimyasal analizleri ise yine Tübitak'ta yarı kantitatif element analizine (XRF) göre yaptırılmış ve analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

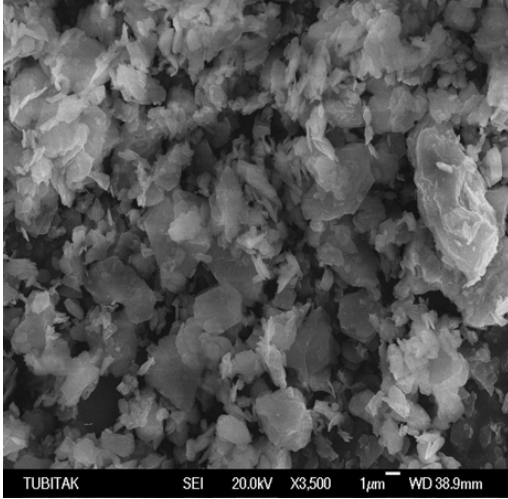
Çizelge 1. Kaolen Numunesinin Kimyasal Analizi

Bileşen	% Ağırlık
Al ₂ O ₃	18,1
BaO ³	0,1
CaO	0,2
F	0,5
Fe ₂ O ₃	1,7
K ₂ O	0,2
P ₂ O ₅	0,2
SO ₃	0,8
SiO ₂	77,1
TiO ₂	0,6



Şekil 1. Kaolen numunesinin elek analizi.

Ayrıca numunenin Scanning Elektron Mikroskobu (SEM) ile fotoğrafı çekilmiş ve Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Kaolen numunesine ait SEM fotoğrafı.

Deneysel çalışmalar esnasında yapılan tüm kimyasal analizler Atomik Absorbsiyon Spektrometre (AAS) cihazı ile standart çözeltilerdeki (Merck) Fe absorpsiyonları okunarak, liç çözeltisindeki Fe_2O_3 giderim verimleri miktarları hesaplanmıştır.

Biyoliç deneylerinde kullanılan *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM-583) Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) kültür koleksiyonundan saf halde temin edilmiştir.

Daha sonra stok kültür hazırlamak amacıyla Mikroorganizma öncelikle uygun besiyeri ortamında çoğaltılmıştır (Çizelge 2).

Çizelge 2. *Acidithiobacillus ferrooxidans* için Uygun Besiyeri

Kimyasal Madde	Miktar (gr/l)
KH_2PO_4	0,4
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,4
$(NH_4)_2SO_4$	0,4
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	33,3
pH (H_2SO_4 ile)	1,4

2.1. Biyoliç Deneyleri

Deneysel çalışmalar Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Biyoliç deneylerine başlamadan önce Çizelge 2'de verilen besi ortamında mikroorganizmaların çoğaltma işlemleri yapılmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans*'ların çoğaltılması işlemleri 250 ml'lik Erlenmeyer flaklarda 150 ml'lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. 135 ml hacme uygun olarak hazırlanan besi ortamları 121°C sıcaklıkta, 1 atm basınç altında 20 dakika sterilizasyon otoklavında steril edilmiştir. Sterilizasyon işleminden sonra saf kültürler steril kabinde uygun sterilizasyon şartları sağlandıktan sonra besi ortamına ekimi yapılmıştır. Bakteri ekimi yapılan besi ortamları, bakterilerin çoğalması için 7 gün boyunca 150 dev./dk. hıza ve 30°C sıcaklığa ayarlanmış orbital çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır. Bu süre sonunda üremesi gerçekleşen mikroorganizmadan yukarıdaki steril şartlarda alınan 15 ml'lik solüsyon, yeni hazırlanan besi ortamına ekilmiştir. Bu işlem aynı şartlarda 4-5 defa tekrarlanmıştır. Daha sonra mikroorganizmanın cevhere adapte olması için besi ortamlarındaki ferros demir yerine kaolen numunesi ilave edilerek ekimler yapılmıştır. Biyoliç deneyleri 250 ml'lik Erlenmeyer flaklarda 150 ml çalışma hacminde yapılmış ve katı-sıvı oranının etkisi kinetik olarak irdelenmiştir. 21 günlük deney periyodunda her 3 günde bir 5 ml örnek alınarak önce kaba filtre kağıdından daha sonra siyah bant filtre kağıdından ve son olarak da 0,45 µm membran filtreden süzölmüş ve gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra AAS'de Fe okumaları yapılmıştır. Ayrıca alınan örneklerin pH değerleri de ölçülmüştür.

3. BULGULAR

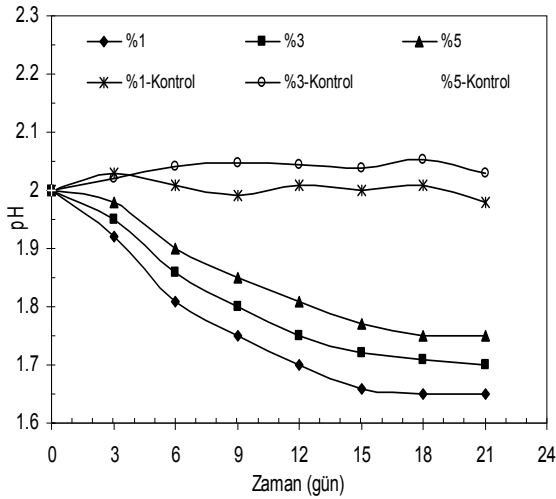
Biyoliç deneylerinde katı-sıvı oranının etkisi irdelenmiş ve deney şartları Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. Katı/Sıvı Oranının Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Biyoliç Deney Şartları

Katı Oranı (%)	1	3	5
Başlangıç pH'ı	2	2	2
Bakteri Konsantrasyonu (%)	15	15	15
Sıcaklık (°C)	30	30	30
Karıştırma Hızı (dev/dk)	150	150	150
Tane Boyutu (µm)	-63	-63	-63
Liç Süresi (saat)	504	504	504

3.1. pH-Katı Oranı İlişkisi

Bakterilerin liç faaliyetlerini gerçekleştirmesi sırasında liç işleminin verimli olup olmadığının en önemli göstergelerinden biri pH değerindeki değişimlerdir. Liç işlemi başladıktan sonra ortam pH'ı düşmeye başlarsa yani ortam asidik hal almaya başlarsa bu durum ortamda demir oksidasyonunun gerçekleştiğinin bir göstergesi olarak kabul edilir. 21 günlük biyoliç deneyleri sırasında üç günde bir her erlenmayerin ortam pH'ı ölçülmüş ve ölçüm sonuçları Şekil 3'de verilmiştir.

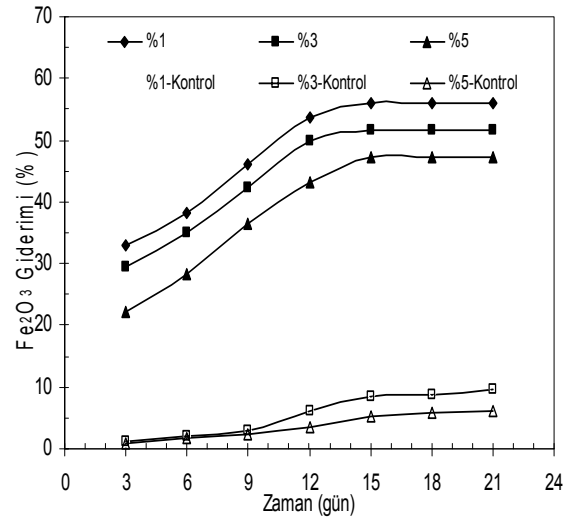


Şekil 3. A. *Ferrooxidans* ile farklı katı-sıvı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde ortam pH'ındaki değişimler (Başlangıç pH'ı 2; Bakteri konsantrasyonu %15; Sıcaklık 30°C; Karıştırma hızı 150 dev./dk.; Tane boyutu -63 µm; Biyoliç süresi 21 gün).

Şekil 3 incelendiğinde ortam pH'ının bakterilerin kuluçka evresinin hemen bitiminden sonra düşmeye başladığı ve bakterilerin gelişim ve üreme evreleri boyunca düşüş gösterdiği görülmekte ve bakterilerin ölüm evresine girmesi ile birlikte pH değerlerinin de sabitlendiği görülmektedir. Deney başlangıcında 2 olan ortam pH'ı deney sonunda %1 katı-sıvı oranı için 1,65, %3 katı-sıvı oranı için 1,70 ve %5 katı-sıvı oranı için 1,75 seviyelerine düşmüştür. Katı-sıvı oranı arttıkça ortam pH'ındaki düşüş de azalmıştır. Yani katı-sıvı oranı ile ortam pH'ı değerleri arasında ters orantı olduğu görülmüştür.

3.1.2. Demir Giderim Verimi-Katı Oranı İlişkisi

Tüm yukarıdaki değerlendirmelerin ışığında kaolen numunesi için *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneyinde uygun katı-sıvı oranının belirlenmesi için AAS cihazı ile her 3 günde bir alınan numunelerin demir okumaları yapılarak Fe₂O₃ giderim verimleri belirlenmiştir. Fe₂O₃ giderim verimi değerleri Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. A. *Ferrooxidans* ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde elde edilen Fe₂O₃ giderimi (Başlangıç pH'ı 2; Bakteri konsantrasyonu %15; Sıcaklık 30°C; Karıştırma hızı 150 dev./dk.; Tane boyutu -63 µm; Biyoliç süresi 21 gün).

Farklı katı-sıvı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde katı-sıvı oranı arttıkça demir giderim verimlerinin düştüğü gözlenmektedir. Bunun sebebi biyoliç çözeltisi içerisindeki toksik maddelerin ve bakterilerin metabolik atık

miktarlarının artmasıdır. Mineral konsantrasyonu artırılarak tanecik toplam yüzeyi büyütülür ve metal çözünme miktarlarının artması beklenir. Fakat bu durumda tanecik kütlesi de artmış olur. Böylece mineral konsantrasyonunun artırılması belirli bileşiklerin konsantrasyonlarının artmasına neden olur ki bunların bazıları bakterilerin üremesi için toksik etki yapar, bundan dolayı metal çözünme verimleri düşer. Şekil 4'den de görüldüğü gibi en fazla Fe₂O₃ giderimi %59,44 ile %1 katı oranında gerçekleşmiştir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada Kale Maden A.Ş. (Çanakkale)'den alınan kaolen numunesine biyoliç deneyleri yapılmıştır. Seramik hammaddesi olarak kullanılan kaolendeki demir içeriği *Acidithiobacillus ferrooxidans* kullanılarak azaltılmaya çalışılmıştır.

Acidithiobacillus ferrooxidans ile yapılan deneylerde katı oranı arttıkça demir giderimi düşmektedir. %1 katı oranında demir giderimi %59,44 olarak elde edilmiştir.

Burada kullanılan cevherin metalik veya sülfürlü cevher olmayışından dolayı *Acidithiobacillus ferrooxidans* yeteri kadar verimli olamamıştır. Ancak bu mikroorganizmanın kil cevherlerinde bugüne kadar hiç kullanılmadığı göz önüne alınırsa %60'a varan bir demir giderim verimi de başarıyla sayılabilir.

Son olarak yapılan beyazlık testleri sonucunda ham kaolenin beyazlık değeri %47,2 iken biyoliç sonrası beyazlık değeri %70,9'a yükselmiştir. Bu değer seramik sanayinde kullanılmaya uygundur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı destekleyen Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve deney numunelerinin temininde kolaylık gösteren Kale Maden A.Ş.'ye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Billiton, A., 2000; "Recent Bioleaching Developments: Creating Value Through

Innovation", *Biotechnology in Mining*, 1-11. Brierley, C.L., 1982; "Microbiological Mining", *Scientific American*, **247(2)**, 42-51.

DPT, 2005, "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu", **2611-622**, 224 s., Ankara.

Haddadin, J., Dagot, C., Fick, M., 1995; "Models of Bacterial Leaching" *Enzyme and Microbial Technology*, **17**, 290-305.

Kırıkoğlu, S., 1990; "Endüstriyel Hammaddeler" İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 1. Baskı, Sayı: **1418**, 272 s., İstanbul.

Leveille, S.A., 2000; "Identification of Bacteria Recovered from Acid Mine Environments by Reverse Sample Genom Probing" MSc Thesis, 154s., Laurentian University, Canada.

Lundgren, D.G., Valkova, V.M., Reed, R., 1986; "Chemical Reactions Important in Bioleaching and Bioaccumulation" *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, **16**, 7-21.

Nemati, M., Harrison, S.T.L., 2000; "A Comparative Study on Thermophilic and Mesophilic Biooxidation of Ferrous Iron" *Minerals Engineering*, **13(4)**, 373-389.

Önem, Y., 1997; "Sanayi Madenleri" Kozan Ofset Yayinevi, 368 s., Ankara.

Sampson, M.I., Phillips, C.V., Blake, R.C., 2000; "Influence of The Attachment of Acidophilic Bacteria During The Oxidation of Mineral Sulfides" *Minerals Engineering*, **13**, 373-389.

Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G., Schippers, A., 2001. "Direct Versus Indirect Bioleaching" *Hydrometallurgy*, **59**, pp. 159-175.

Seifelnassr, A.A.S., Abouzeid, A.Z.M., 2000; "Cevher Hazırlamada Bakteriyel Aktivitelerin Kullanımı" *Ore Dressing*, **4**, 17-41.

Telefoncu, A., 1995; "Biyoteknoloji" Ege Üniversitesi Fen Fak. Yayınları, No:152, İzmir.

Temur, S., 2001; "Endüstriyel Hammaddeler" Çizgi Kitabevi, 3. Baskı, 386s., Konya