

## Lateritik nikel cevherinin asidofilik bakteriler ile biyoliç Bioleaching of lateritic nickel ore with acidophilic bacteria

Hasan ÇİFTÇİ<sup>1\*</sup>, Süleyman ATİK<sup>1</sup>, Fatma GÜRBÜZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Maden Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye.  
hasanciftci@sdu.edu.tr, suleymanatik@gmail.com

<sup>2</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Aksaray Üniversitesi, Aksaray, Türkiye.  
fatmagurbuz@aksaray.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 01.07.2015, Kabul Tarihi/Accepted: 12.10.2015

\* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2015.93764

Araştırma Makalesi/Research Article

### Öz

Lateritik nikel cevherleri dünyada toplam nikel içeriğinin %72'sini içermesine rağmen, nikel ürünlerinden sadece %40'ı lateritik yataklardan üretilmektedir. Karmaşık yapılarından dolayı lateritik nikel yataklarının geleneksel yöntemlerle zenginleştirilmesi yetersiz kalmaktadır. Bu çalışmada, asidofilik mezofilik *At. ferrooxidans* ve *At. thiooxidans* bakteri kültürleri kullanılarak Çaldağ (Manisa, Türkiye) lateritik nikel cevherinden nikel, kobalt ve demirin çözünme verimleri araştırılmıştır. Biyoliç deneyleri 135 devir/dk. çalkalama hızında ve 30 °C sıcaklıkta erlenmeyerlerde gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde katı oranı ve elemental kükürt oranının lateritik cevherden metal (Ni, Co ve Fe) çözünmesine etkileri belirlenmiştir. En yüksek nikel, demir ve kobalt çözünme verimleri *At. thiooxidans* bakteri kültürü ile %1 katı oranı ve %7 kükürt içeren ortamda yapılan biyoliç işleminde sırasıyla %94, %83 ve %92.6 olarak gerçekleşmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Lateritik nikel cevheri, Asidofilik bakteri, Biyoliç, Metal kazanımı

### 1 Giriş

Türkiye'de bilinen nikel cevher rezervi yaklaşık 106 milyon ton civarındadır. Ülkemizin yıllık 1500-2000 ton nikel ihtiyacı ithalat ile karşılanmaktadır. Türkiye gerekli yatırımlar yapılırsa kendi nikel ihtiyacını karşılayabilecek potansiyele sahiptir [1]. Ülkemizde son 10 yılda gelişmelerle üretilme aşamasına başlanan nikel, dünya açısından küçük bir paya sahiptir. Ülkemizde hem lateritik hem de sülfür tipi nikel cevherleşmeleri bulunmaktadır. Türkiye'deki belli başlı lateritik nikel yatakları, Manisa-Turgutlu-Çaldağ, Manisa-Gördes, Uşak-Banaz, Bolu-Mudurnu-Akçaalan, Eskişehir-Mihalıççık-Yunusemre ve sülfür yatakları ise, Bitlis-Pancarlı, Bursa-Orhaneli-Yapköydere, Sivas-Divriği-Güneş, Hatay-Payas-Dörtöyl olarak bilinmektedir [2].

Limonitik tipteki düşük nikel ve yüksek demir içeriğinin olduğu lateritlerde ya da nontronit killerce zengin nikel cevherleri gibi kimyasal bileşimi karmaşık olan durumlarda yalnızca hidrometalurjik ya da hidrometalurjik ve pirometalurjik uygulamaların birlikte kullanıldığı prosesler bulunmaktadır. Lateritik nikel cevherinin nem içeriği oldukça fazladır. Pirometalurjik yöntemlerde maliyetin en önemli bir kısmı, cevheri kurutma ve kavurma aşamalarında gerçekleşmektedir. Bu nedenle cevher bünyesindeki suyu uzaklaştırmak için oldukça yüksek bir enerji tüketimi gerekmektedir. Ayrıca pirometalurjik yöntemlerde çevreye salınan gazlar büyük bir sorun oluşturmaktadır. Hidrometalurjik yöntem ile bu gibi kaygılar giderilmiş olmaktadır. Lateritik nikel yataklarından nikel kazanımının bir diğer sorunu ise, gang minerali olarak oldukça yüksek miktarda Fe içermesidir. İnorganik asitlerin kullanıldığı

### Abstract

Although the lateritic nickel ores have been estimated to constitute about 72% of the known nickel reserves of the world, only 40% of nickel can be produced from lateritic ores. The beneficiation of lateritic nickel deposits by traditional methods falls short due to complex nature of lateritic ores. In this study, the dissolution capacities of nickel, iron and cobalt from Çaldağ (Manisa, Turkey) lateritic nickel ores were investigated employing acidophilic mesophilic *At. ferrooxidans* and *At. thiooxidans*. Bioleaching tests were conducted in Erlenmeyer flasks at 135 rpm and 30 °C. In these tests, the effects of solids ratio and amount of elemental sulphur on metal (Ni, Co and Fe) dissolution from the lateritic ore were examined. The maximum dissolution yield of nickel, iron, cobalt were determined respectively as 94%, 83% and 92.6% by bioleach processes which containing 7% sulphur, 1% solids and the bacterial culture of *At. thiooxidans*.

**Keywords:** Lateritic nickel ore, Acidophilic bacteria, Bioleaching, Metal recovery

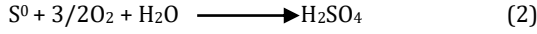
hidrometalurjik yöntemlerde Ni kazanımı için oldukça yüksek miktarda asit tüketimi gerçekleşmektedir. Bu da kontrolü oldukça hassas ve maliyetli bir sistem zorunluluğu gerektirmektedir. Nikel gibi değerli fakat cevherleşme açısından düşük tenörlü yataklar için, son 50 yıl içerisinde biyoteknolojik gelişmelere paralel olarak madencilik endüstrisinde biyolojik kazanım teknikleri büyük oranda önem kazanmış ve endüstride gittikçe gelişen bir uygulama alanı bulmuştur [3],[4].

Biyoliç, normal basınç altında ve 5 ile 90 °C sıcaklık aralığında mikroorganizmaların katalizör etkisini kullanarak cevher veya konsantrelerden metalik bileşiklerin çözündürülmesi işlemi olup; basit, ekonomik ve çevreye dost bir yöntemdir [5]-[8]. Biyoliç işlemlerinde genel itibariyle mezofilik bakteriler kullanılmaktadır. Mezofilik bakterilerle yapılan liç işlemlerinde tüketilen reaktifin yerinde üretilmesi, yöntemin teknik ve ekonomik açıdan fizibilitesini etkileyen önemli bir faktördür. Örneğin liç boyunca ferrik demir (Fe<sup>3+</sup>), ferros demire (Fe<sup>2+</sup>) indirgenerek tüketilmektedir. Böylece ortamın oksitleyici potansiyeli de, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> oranındaki azalmaya bağlı olarak düşmekte ve liç işlemi yavaşlamaktadır. Bu bakımdan liç işleminin etkin olarak ilerlemesi, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> oranının yüksek olması için ferrik demirin yerinde tekrar üretilmesi (ferros demirin ferrik demire oksitlenmesi) gerekmektedir. Ortamda asidofilik demir oksitleyici bakteriler bulunduğu takdirde, Tepkime 1'de görüldüğü gibi ferros demirin ferrik demire oksitlenmesi, bu bakterilerin katalitik etkisi nedeniyle 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> kat daha hızlı gerçekleşmektedir. Ancak ferros demirin ferrik demire oksidasyonu asit tüketen reaksiyonlar olduğu için ortam koşullarının sabit tutulması ve ferrik demirin çökmemesi için asit eklemek suretiyle pH'ın uygun aralıkta

(<pH 2) kontrol edilmesi gerekir. Ayrıca başlangıçta ortamda yeterli miktarda çözünmüş demir bulunması liç işleminin etkin şekilde ilerlemesi için gereklidir [9].



Sülfürik asit, liç ortamlarında bulunan başlıca inorganik asitler ve biyoliç proseslerinde *Acidithiobacillus* sp. gibi sülfür oksitleyici bakteriler tarafından elementel sülfürün (Tepkime 2) ve indirgenmiş sülfür bileşiklerinin oksidasyonu sonucu üretilmektedir [10].



Lateritik nikel cevherlerinde gang mineralleri olarak oksitler ve silikatlar yer almaktadır. Bu nedenle asidofilik bakteriler ile yapılan liç işlemlerinde ortamda ferros demir veya sülfür bileşikleri bulunmaması asidofilik bakteriler ile uygulanan biyoliç işlemlerinin en önemli zorluğudur. Bu nedenle bakterilerin yaşamsal aktivitesini ve liç işlemi için ortamda yeterli ferrik demir ve/veya sülfürik asiti sürdürmek için dışarıdan S veya  $\text{Fe}^{2+}$  ilavesi yapılması gerekmektedir.

Ülkemizde lateritik nikel cevherinin fiziksel ve kimyasal yöntemler ile zenginleştirilmesine yönelik çok sayıda bilimsel çalışma [11]-[18] olmasına karşın, lateritik nikel cevherinin biyoliçine yönelik çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* bakterileri kullanılarak lateritik nikel cevherinden nikel, kobalt ve demirin çözünme verimleri incelenmiştir. Bu kapsamda bakteri türünün, katı oranının ve elementel kükürt miktarının metal çözünmesine etkileri belirlenmiştir.

## 2 Materyal ve yöntem

### 2.1 Cevher numunesi

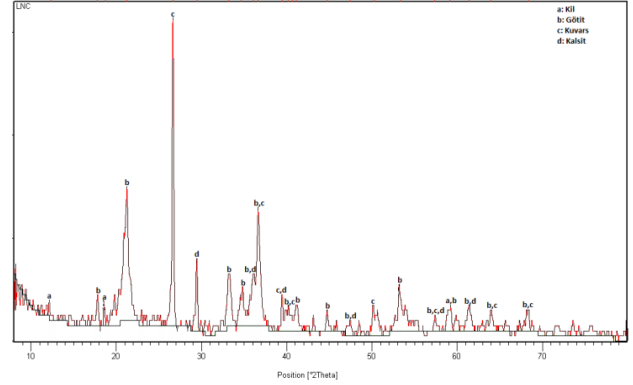
Deneysel çalışmalarda kullanılan cevher numunesi, Manisa-Çaldağ bölgesi lateritik nikel cevherleşmesinden temsili olarak yaklaşık 100 kg alınmıştır. Temsili olarak alınan cevher numunesi ilk olarak SDÜ Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvarlarında boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur. Boyut küçültme işlemi uygun kırıcılarda ve sonrasında bilyalı değirmende gerçekleştirilmiş ve cevher numunesinin boyutu -106 µm'ye indirilmiştir. Biyoliç deneyleri, tamamı 106 µm'ye küçültülmüş cevher numunesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Boyutu küçültülmüş cevher numunesinin tane boyut dağılımı, standart laboratuvar elekleri kullanılarak belirlenmiştir. Numunenin elek analizi sonucu Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Numunenin elek analizi sonucu.

Tane Boyutu (µm)	Miktar (%)	Kümülatif Elek Altı Miktar (%)	Kümülatif Elek Üstü Miktar (%)
-106 +75	13.78	100	13.78
-75 +63	9.60	86.22	23.38
-63 +53	7.38	76.62	30.76
-53 +45	2.73	69.24	33.49
-45 +38	7.11	66.51	40.60
-38 +25	7.87	59.40	48.47
-25	51.53	51.53	100

Cevher numunesinin mineralojik bileşimini belirlemek için X-Işınları Difraktometre (XRD) analizi yapılmıştır (Şekil 1). XRD analizi, SDÜ Jeotermal Araştırma Uygulama Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan PANalytical marka PW3040/X'Pert

Pro model XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizi sonucunda cevherde baskın mineraller olarak götit ( $\text{FeOOH}$ ) ve kuvarsın ( $\text{SiO}_2$ ) bulunduğu, bunun dışında cevher numunesinin kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) ve kil minerallerini içerdiği gözlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1: Numunenin XRD analiz sonucu.

Kimyasal analiz sonucunda cevher numunesinin %0.94 Ni, %0.058 Co ve %32.13 Fe içerdiği belirlenmiştir (Tablo 2). Numune, yüksek demir ve düşük nikel içeriğinin olduğu limonitik tipte lateritik bir cevherdir.

Tablo 2: Numunenin kimyasal analizi.

Bileşik	%	Metal	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.1	Fe	%32.13
$\text{As}_2\text{O}_3$	0.03	Ni	%0.94
BaO	0.02	Co	584 g/t
CaO	3.2	Cu	80 g/t
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0.08		
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1.6		
CuO	0.01		
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	45.9		
$\text{K}_2\text{O}$	0.2		
MgO	1.7		
MnO	0.3		
$\text{Na}_2\text{O}$	<0.1		
NiO	1.20		
$\text{P}_2\text{O}_6$	<0.1		
$\text{SO}_3$	0.2		
$\text{SiO}_2$	30.4		
$\text{TiO}_2$	0.1		
$\text{V}_2\text{O}_5$	0.02		
ZnO	0.04		
A.Z	10.9		

### 2.2 Bakteri kültürleri ve gelişme ortamları

Bu çalışmada kullanılan iki saf bakteri kültürü; *At. ferrooxidans* (DSM 583) ve *At. thiooxidans* (DSM 504), Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) kültür koleksiyonundan temin edilmiştir. Bu bakteri kültürleri  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (0.4 g/l),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.4 g/l),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0.2 g/l) ve KCl (0.1 g/l) içeren besiyerinde geliştirilmişlerdir. *At. ferrooxidans* için  $\text{Fe}^{2+}$  (55.6 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /l) ve *At. thiooxidans* için elementel sülfür (10 g/l) bakterilerin enerji kaynağı olarak besiyerlerine ilave edilmiştir.

Biyoliç deneyleri öncesi bakteri kültürlerinin geliştirilmeleri/çoğaltılmaları işlemi 500 ml'lik erlenmeyer flask'larda 250 ml'lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. 250 ml hacminde hazırlanan besin ortamları ( $\text{Fe}^{2+}$  ve elementel sülfür hariç) 121 °C sıcaklıkta ve 1 atm basınç

altında 15 dk. otoklavda sterilize edilmişlerdir. Otoklavlama sırasında demir ve elementel sülfürün bozunması nedeniyle, bu bileşimler besin ortamlarına otoklavlama sonrasında steril şekilde ilave edilmişlerdir. Sterilizasyon işleminden sonra DSMZ'den alınan saf bakteri kültürleriyle besin ortamlarına ekim yapılmıştır.

### 2.3 Biyoliç deneyleri ve analiz yöntemleri

Biyoliç deneyleri; 225 ml besiyeri, 25 ml aşılama ve %1-3-5 (ağırlık/hacim) cevher içeren 500 ml'lik erlenmeyerlerde gerçekleştirilmiştir. Aşılama öncesi çözelti 121 °C ve 1 atm basınç altında 15 dk. otoklavda bekletilerek sterilizasyon sağlanmıştır.

Bakteri kültürleri için başlangıç pH'ı, 10 N sülfürik asit ile 1.8-2.2 aralığında ayarlanmıştır. Erlenmeyerler 30 °C'de ve 130 devir/dk.'ya ayarlanmış Sanyo Gallenkamp marka çalkalamalı inkübatöre yerleştirilmiştir. Ayrıca bakteri içermeyen kontrol testleri de steril şartlar altında gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde analitik saflıkta kimyasal maddeler ve saf su kullanılmıştır. Kimyasal analizler için ise ultra saf su kullanılmıştır. Biyoliç deneyleri boyunca çözeltide nikel, kobalt, toplam demir, Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonları, pH ve bakteri popülasyonu gözlenmiştir.

Biyoliç çözeltisinden 5 ml örnek 3 gün arayla periyodik olarak erlenmeyerlerden alınmış ve çözeltiden katı kısmı uzaklaştırmak için 5 dk. 4000 devir/dk. hızda santrifüj edilmiştir.

Çözeltide nikel, kobalt ve demir konsantrasyonu, SDÜ Jeotermal Enerji, Yeraltısuyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer marka DV2100 model İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

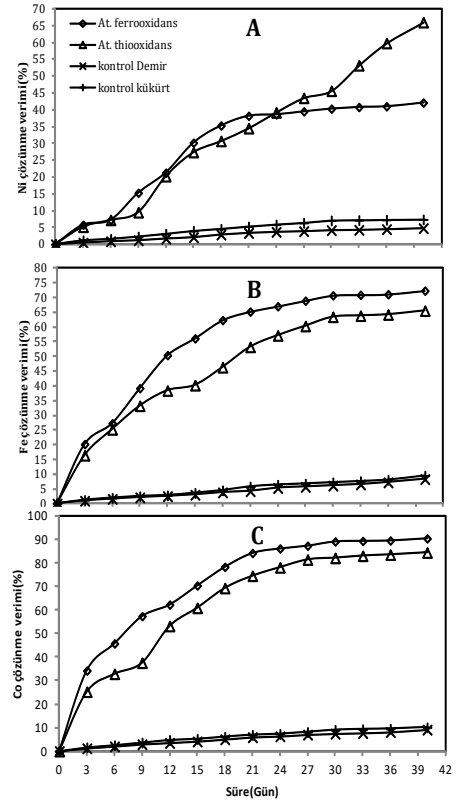
Bakteri kültürlerinin gelişimi, SOIF marka trinoküler mikroskopta Thoma Lamı kullanılarak direkt sayım yöntemi ile periyodik olarak gözlenmiştir. Mikroskopik sayım yöntemi, popülasyondaki ölü hücreler veya yaşayan hücrelerin sayıları hakkında herhangi bir bilgi sağlamayıp sadece toplam bakteri sayısı (ölü+canlı) hakkında bilgi vermektedir.

Çözeltideki Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu, potasyum dikromatla (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) titrasyon yapılarak belirlenmiştir. Titrasyonda indikatör olarak sodyum difenilamin sülfonat (%0.2 ağırlık/hacim) kullanılmıştır [19]. Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonu ise toplam demir konsantrasyonundan Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonu çıkarılarak bulunmuştur.

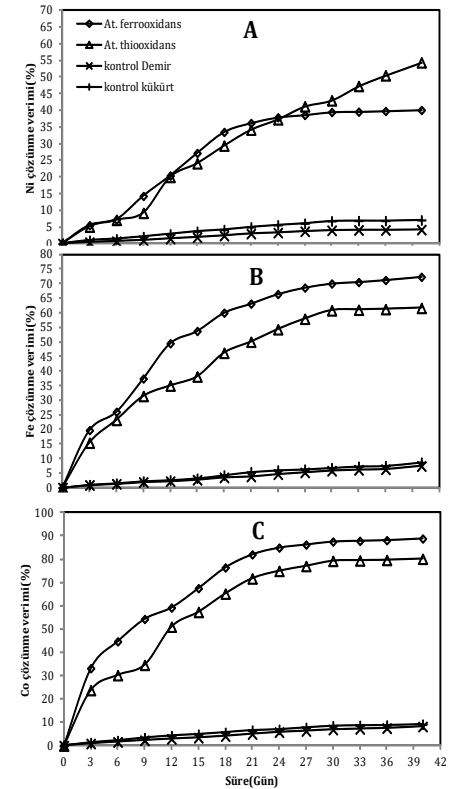
Çözeltinin pH'ı ve redoks potansiyeli Thermo Orion marka 420 Aplus pH/mV/ORP cihazı ile belirlenmiştir. Thermo Orion marka 420Aplus pH/mV/ORP cihazı ile yapılan pH ve redoks potansiyelinin belirlenmesinde sırasıyla Orion 9135BN pH elektrodu ve Orion 9678BN platinyum redoks elektrodu kullanılmıştır.

## 3 Deneysel sonuçlar ve tartışma

Lateritik nikel cevherinin %1-5 (ağırlık/hacim) katı oranlarında *At. ferrooxidans* ve *At. thiooxidans* bakteri kültürleri ile yapılan biyoliç deneyleri boyunca elde edilen Ni, Co ve Fe çözünme verimleri Şekil 2-4'te verilmiştir.



Şekil 2: %1 katı oranında yapılan biyoliç deneylerinde, (A): Nikel çözünme verimi, (B): Demir çözünme verimi ve (C): Kobalt çözünme verimi.



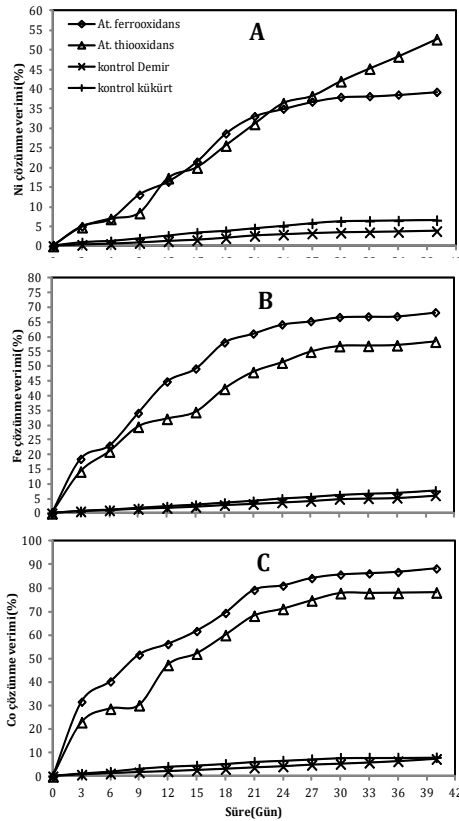
Şekil 3: %3 katı oranında yapılan biyoliç deneylerinde, (A): Nikel çözünme verimi, (B): Demir çözünme verimi ve (C): Kobalt çözünme verimi.

Nikel çözünme verimleri incelendiğinde en yüksek Ni çözünmesi %1 (ağırlık/hacim) katı oranında *At. thiooxidans* ile %66 olarak gerçekleşmiştir. *At. ferrooxidans* ile yapılan deneylerde ise en yüksek Ni çözünme verimi %42 olarak elde edilmiştir. *At. thiooxidans* ile yapılan deneylerde Ni çözünme hızı 40 gün süren biyoliç deneyleri boyunca aynı olmasına ve özellikle %1 katı oranında 30. günden sonra Ni çözünme hızında artış olmasına karşın, *At. ferrooxidans* bakterisi kültüründe yaklaşık 21. günden sonra Ni çözünme hızında azalma meydana gelmiştir. Bakteri içermeyen kontrol deneylerinde en yüksek Ni çözünme verimi %10'un altındadır.

Katı oranının artması ile metal çözünme verimlerinde azalma meydana gelmiştir. %5 katı oranında en yüksek Ni çözünmesi 40. gün sonunda %53 olarak *At. thiooxidans* ile yapılan deneyde gerçekleşmiştir. Ancak %5 katı oranında diğer katı oranlarına (%1 ve %3) göre liç ortamında çözünen toplam nikel miktarı daha yüksektir. *At. thiooxidans* ile yapılan deneyler sonunda çözünen toplam nikel miktarı %1 katı oranında 15.51 mg iken, %5 katı oranında ise 62.28 mg'dır.

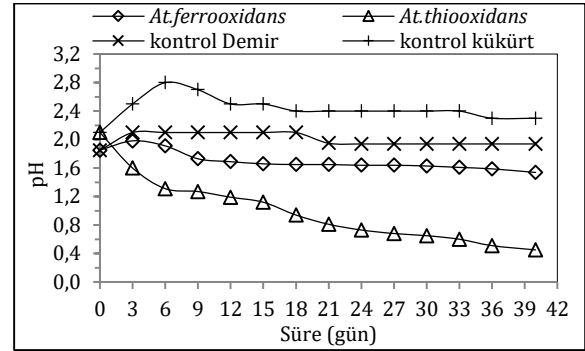
Saf bakteri kültürleri ile yapılan biyoliç deneylerinde kobalt, nikel göre daha fazla çözünmüştür. 40 gün süren biyoliç deneyleri sonunda en yüksek Co çözünme verimi *At. ferrooxidans* ile %1 katı oranında %90'dır. Katı oranının artışıyla Ni çözünmesinin tersine Co çözünme veriminde belirgin bir azalma olmamıştır. Bakteri kültürü ile %5 katı oranında 40 günlük biyoliç deneyleri sonunda elde edilen Co çözünme verimleri %80-89 aralığında değişmektedir.

*At. ferrooxidans* ile yapılan deneylerde 40. gün sonunda demir çözünme verimi %70-75 aralığında gerçekleşirken, *At. thiooxidans* ile %55-65 demir çözünme verimi elde edilmiştir.



Şekil 4: %5 katı oranında yapılan biyoliç deneylerinde (A): Nikel çözünme verimi, (B): Demir çözünme verimi ve (C): Kobalt çözünme verimi.

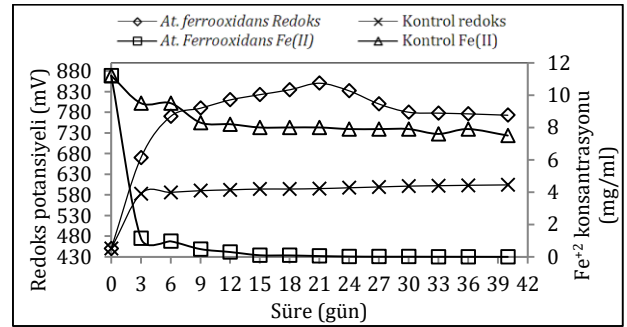
*At. ferrooxidans* ve *At. thiooxidans* bakterisi kültürleriyle %1 katı oranında yapılan biyoliç deneyleri boyunca pH değişimleri Şekil 5'te verilmiştir. Tepkime 2'de görüldüğü üzere, *At. thiooxidans* türü bakterisi ortama ilave edilmiş olan elementel kükürdü oksitleyerek ortamın asidikliğini artırmaktadır. *At. thiooxidans* ile yapılan deneylerde tüm katı oranlarında (%1-5) biyoliç deneylerinin başlangıcından itibaren sürekli pH azalmıştır. Deneysel çalışmalarda en fazla pH düşüşü %1 katı oranında gerçekleşmiştir. Katı oranının artışıyla ortamda asit tüketen minerallerin daha fazla bulunması nedeniyle pH düşüşü daha az meydana gelmiştir.



Şekil 5: Saf bakteri kültürleri ile %1 katı oranında yapılan biyoliç deneyleri boyunca pH değişimi.

Bakteri içermeyen kontrol testlerinde belirgin bir pH düşüşü olmamıştır. Ayrıca *At. ferrooxidans* ile yapılan deneylerde kontrol testlerine benzer şekilde pH'nın önemli şekilde azalmadığı Şekil 5'te görülmektedir. Yapılan deneylerde 40. gün sonunda en düşük pH değeri, *At. thiooxidans* ile %1 katı oranında 0.45 olarak ölçülmüştür.

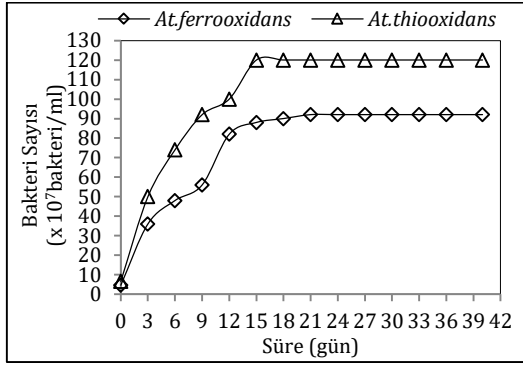
*At. ferrooxidans* ile %1 katı oranında yapılan biyoliç deneyleri boyunca redoks potansiyeli ve ferros demir (Fe<sup>2+</sup>) konsantrasyonunun değişimleri Şekil 6'da verilmiştir. *At. ferrooxidans* bakterisi kültürü ile yapılan deneylerde ortama ilave edilen ferros demirin 15. günde tamamına yakını ferrik demire oksitlenmiş olmasına karşın, bakterisi içermeyen kontrol testlerinde ise deney boyunca ferros demirin konsantrasyonu çok az azalmıştır. Bu durum bakterisiz ortamda Fe<sup>2+</sup>'nin kimyasal olarak yavaş bir şekilde Fe<sup>3+</sup>'e oksitlendiğini göstermektedir. Farklı katı oranlarında (%1-5) yapılan deneylerde 21. güne kadar redoks potansiyeli artmış ve bu süreden sonra redoks potansiyeli sürekli azalmıştır. *At. ferrooxidans* ile yapılan deneyler boyunca en yüksek redoks potansiyeli 21. gün sonunda yaklaşık olarak 850 mV olarak ölçülmüştür. Katı oranının artışıyla redoks potansiyelinde bir azalma meydana gelmiştir.



Şekil 6: *At. ferrooxidans* ile %1 katı oranında yapılan biyoliç deneyinde redoks potansiyelinin ve ferros demirin (Fe<sup>2+</sup>) değişimi.



*At. thiooxidans* bakterisi kültürü, *At. ferrooxidans*'a göre daha iyi bir gelişim göstermiştir. Tüm katı oranlarında (%1-5) deney boyunca *At. thiooxidans* türü bakterinin gelişiminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 7). Örneğin %1 katı oranında 40. gün sonunda *At. thiooxidans* türü bakteri ile yapılan deneyde çözeltide bakteri sayısı  $1 \times 10^9$  bakteri/ml iken, *At. ferrooxidans* ile yapılan deneyde ise  $0.92 \times 10^8$  bakteri/ml olarak gerçekleşmiştir. Katı oranının artışıyla bakterilerin gelişiminde azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni katı oranın artışıyla ortamda daha fazla bulunan mineral tanelerinin bakterilere zarar vermesi ve çözünmüş metal konsantrasyonunun daha yüksek olmasından kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 7: %1 katı oranında uygulanan biyoliç deneyinde bakteri sayısının değişimi.

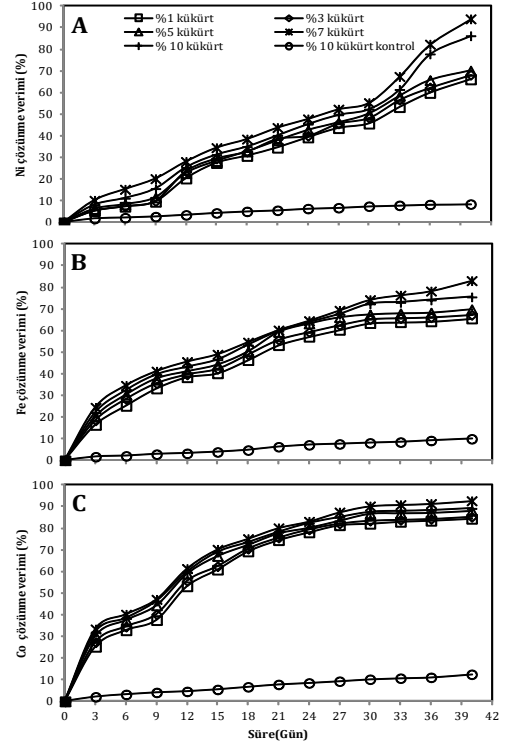
Farklı katı oranlarında yapılan deneyler sonucunda *At. thiooxidans* türü bakterisi *At. ferrooxidans*'a göre daha iyi bir gelişim ve biyoliç performansı göstermiştir (Şekil 2-4, Şekil 7). *At. thiooxidans* kültürü ile ortamda %1 (10 g/l) kükürt içeriğinden daha yüksek kükürt oranlarında, bu tür bakterinin biyoliç etkinliğini belirlemek amacıyla ayrıca %3-10 (30-100 g/l) kükürt içeren farklı katı oranlarında da deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalarda elde edilen metal çözünme verimleri Şekil 8-10'da verilmiştir.

%7 S ve %10 S içeren ortamlarda diğer kükürt oranlarına göre 30. günden sonra Ni çözünme verimlerinde önemli artışlar olmuştur. %1 katı oranı ve %7 S içeren ortamda yapılan biyoliç işleminde nikel, demir ve kobalt çözünme verimleri sırasıyla %94, %83 ve %92.6 olarak gerçekleşmiştir. Genel olarak tüm katı oranlarında kükürt oranının artışıyla metal çözünme verimlerinde artış meydana gelmiştir. Ancak %7 S oranından daha yüksek kükürt oranında (%10 S) ise metal çözünmesinde azalma olmuştur.

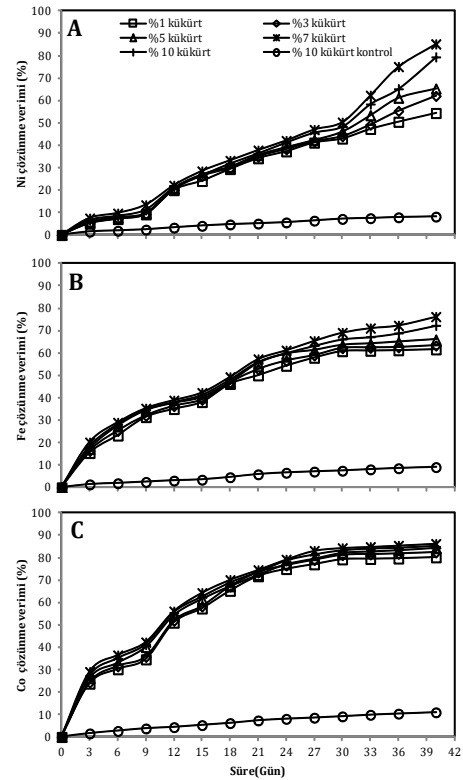
%1 katı oranında *At. thiooxidans* ile farklı kükürt oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde kükürt oranı arttıkça ortam pH'nın daha fazla düştüğü belirlenmiştir (Şekil 11). En düşük pH değeri %10 S ile yapılan deney sonucunda elde edilmiş olup, 40. gün sonunda ortam pH'ı 0.14 olarak ölçülmüştür. Farklı kükürt oranları ile yapılan biyoliç işlemlerinde katı oranı artışı ile pH değeri de artmıştır. %10 S içeren bakterisiz kontrol testlerinde pH deney başlangıcında 2.1'den deney sonunda 1.4'e kadar azalmıştır. Bunun başlıca nedeni ortamda fazla miktarda kükürdün olması sonucunda, kükürdün liç süresi boyunca kimyasal oksidasyonundan dolayıdır.

Bakteri içermeyen kontrol testlerinde cevher içerisinde bulunan asit tüketen mineraller (kalsit, dolomit vs.) sebebiyle başlangıçta pH'da yükselme olmuş ve daha sonra ortamdaki kükürdün kimyasal oksidasyonu sonucunda pH'da bir düşüş meydana gelmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda ise

bakteri içermeyen kontrol testlerinde pH'ın zamanla arttığı vurgulanmıştır [20].



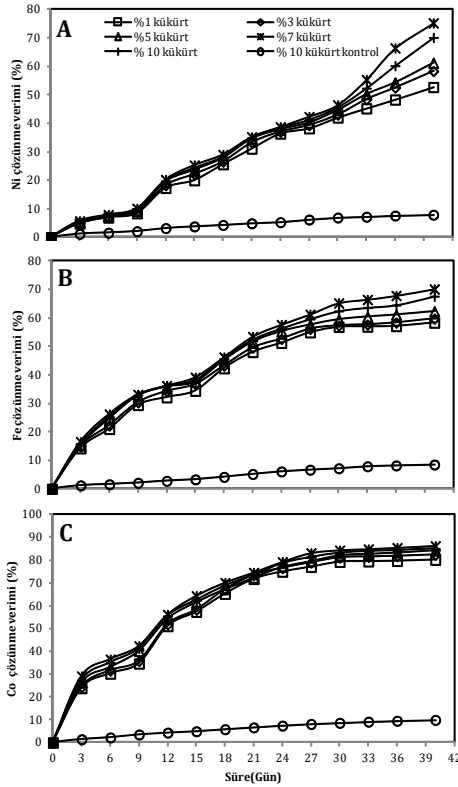
Şekil 8: %1 katı ve %1-10 S içeren ortamlarda *At. thiooxidans* ile biyoliç deneylerinde, (A): Nikel çözünme verimi, (B): Demir çözünme verimi ve (C): Kobalt çözünme verimi.



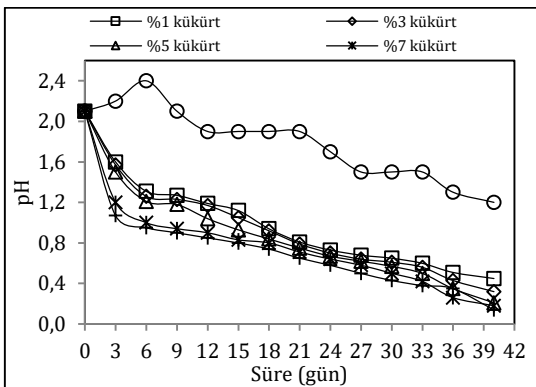
Şekil 9: %3 katı ve %1-10 S içeren ortamlarda *At. thiooxidans* ile biyoliç deneylerinde, (A): Nikel çözünme verimi, (B): Demir çözünme verimi ve (C): Kobalt çözünme verimi.

Biyolojik işlemlerde ortamın pH'ı, bakterinin aktivitesini etkilemekte ve kontrol etmektedir [21]. Biyolojik deneylerinin özellikle son aşamasındaki ortam pH'ının oldukça düşük olması, bakteri kültürlerinin gelişimini ve performansını olumsuz etkileyen faktörlerden birisi olabilir.

Biyolojik deneylerinde bakterilerin gelişimini sürekli takip etmek oldukça önemlidir. Bakteriler, uygun ortama eklendiği zaman belirli bir adaptasyon süresinden sonra hızlı bir şekilde çoğalmakta ve sayıları artmaktadır. Kükürdün/demirin bakteriyel oksidasyon hızı, bakterinin gelişme hızıyla yakından ilişkilidir. Biyolojik sistemde bakterilerin gelişimini etkileyen çeşitli faktörler bulunmaktadır. Ortamdaki besinler, ortamın pH'ı, sıcaklık, çözünmüş metal konsantrasyonu vb. faktörler bir bakteri kültürünün gelişimini etkilemekte ve belirlemektedir [22],[23].

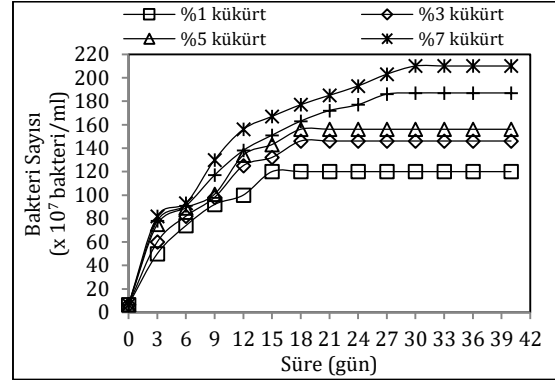


Şekil 10: %5 katı ve %1-10 S içeren ortamlarda *At. thiooxidans* ile biyolojik işleminde, (A): Nikel çözünme verimi, (B): Demir çözünme verimi ve (C): Kobalt çözünme verimi.



Şekil 11: %1 katı oranı ve farklı kükürt oranlarında *At. thiooxidans* ile yapılan biyolojik işleminde pH değişimi.

Farklı kükürt miktarları ile %1 katı oranında uygulanan biyolojik işleminde, ilave edilen kükürt miktarı arttıkça bakteri gelişiminin arttığı gözlemlenmiştir. %1-5 S oranlarında 18. günden sonra bakteri gelişimi azalmasına karşın, %7 ve %10 S oranlarında bakteri gelişiminin özellikle 30. günden sonra azaldığı ve bu süreye kadar bakteri sayısının sürekli arttığı belirlenmiştir (Şekil 12).



Şekil 12: %1 katı oranı ve farklı kükürt oranlarında *At. thiooxidans* ile yapılan biyolojik işleminde bakteri sayısının değişimi.

%1 katı oranında yapılan biyolojik deneylerinde %7 S oranına kadar doğrusal bir şekilde bakteri sayısı artmasına karşın, %10 S oranında ise bakteri gelişimi azalmıştır. Bunun en önemli nedeni ortam pH'ının oldukça fazla düşmesi nedeniyle bakteri gelişiminin olumsuz etkilenmesidir [21],[22]. Bakteri gelişiminin azalmasına paralel şekilde %10 S oranında metal çözünmesi de azalmıştır. Biyolojik deneylerinde 40. günün sonunda en yüksek bakteri gelişimi %7 S içeren ortamda elde edilmiş olup, 1 ml çözeltide  $2.1 \times 10^9$  bakteri olarak belirlenmiştir (Şekil 12).

## 4 Sonuçlar

Lateritik nikel cevherinin mezofilik ve asidofilik bakterilerle biyolojide, *At. thiooxidans* türü bakteri *At. ferrooxidans*'a göre daha iyi bir gelişim ve biyolojik performansı göstermiştir.

En yüksek nikel, demir ve kobalt çözünme verimleri *At. thiooxidans* bakteri kültürü ile %1 katı oranı ve %7 S içeren ortamda yapılan biyolojik işleminde sırasıyla %94, %83 ve %92.6 olarak gerçekleşmiştir. Katı oranının artması ile metal çözünme verimlerinde azalma meydana gelmiştir. Bunun başlıca nedeni, katı oranının artışıyla ortamda daha fazla bulunan mineral tanelerinin bakterilere zarar vermesi ve çözünmüş metal konsantrasyonunun daha yüksek olmasından kaynaklanıyor olabilir. %5 katı oranında ve %1 S içeren ortamda en yüksek Ni çözünmesi 40. gün sonunda %53 olarak *At. thiooxidans* ile yapılan deneyde gerçekleşmiştir.

Biyolojik işleminde bakterilerin gelişimini etkileyen çeşitli faktörler bulunmaktadır. Ortamdaki besinler, ortamın pH'ı, sıcaklık, çözünmüş metal konsantrasyonu vb. faktörler bir bakteri kültürünün gelişimini etkilemekte ve belirlemektedir.

## 5 Teşekkür

Bu çalışmayı, 3716-YL1-13 No.lu proje ile destekleyen SDÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Başkanlığı'na ve 213M593 No.lu proje ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

## 6 Kaynaklar

- [1] Devlet Planlama Teşkilatı. "Dokuzuncu Kalkınma Plânı (2007-2013) Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu". Ankara, Türkiye, 2006.
- [2] TMMOB Türkiye Maden Mühendisleri Odası. "Nikel Raporu". [http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ed6e86027795f79\\_ek.pdf](http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ed6e86027795f79_ek.pdf) (03.06.2015).
- [3] Rawlings DE. "Microbially assisted dissolution of minerals and its use in the mining industry". *Journal of Applied Chemistry*, 76(4), 847-859, 2004.
- [4] Ndlovu S. "Biohydrometallurgy for sustainable development in the African mineral industry". *Hydrometallurgy*, 91(1-4), 20-27, 2008.
- [5] Hsu CH, Harrison RG. "Bacterial leaching of zinc and copper from mining wastes". *Hydrometallurgy*, 37(2), 169-179, 1995.
- [6] Sandström A, Petersson S. "Bioleaching of a complex sulphide ore with moderate thermophilic and extreme thermophilic microorganisms". *Hydrometallurgy*, 46(1), 181-190, 1997.
- [7] Akçıl A, Çiftçi H. "Küre piritli bakır cevherinin liçinde sülfür ve demir oksidasyonu yapan bakterilerin metal kazanımına etkisi". *Yerbilimleri Dergisi*, 28, 145-154, 2003.
- [8] Çiftçi H. Asidofilik Bakteriler Yardımıyla Kalkopirit Biyoliçinde Katı Oranının Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2003.
- [9] Deveci H, Akçıl A, Alp I. "Bioleaching of Complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: Comparative importance of pH and iron". *Hydrometallurgy*, 73(3-4), 293-300, 2004.
- [10] Akçıl A, Çiftçi H. "Metal kazanımında bakteriyel liç mekanizmaları". *Madencilik Dergisi*, 45(4), 19-27, 2006.
- [11] Arslan F, Perek KT, Önal G. "Acidic leaching of Turkish lateritic nickel ore". *Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials, Thermo and Physicochemical Principles: Special Materials, Aqueous and Electrochemical Pprocessing*, San Diego, USA, 27 August 2006.
- [12] Göveli A. Nickel Extraction From Gördes Laterites by Hydrochloric Acid Leaching. MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2006.
- [13] Özdemir V. Hydrometallurgical Extraction of Nickel and Cobalt From Çaldağ Laterite Ores. Msc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2006.
- [14] Gökteş M. Manisa-Turgutlu-Çaldağ Nikel Ham Cevherinden Yapısal Özelliklerinin ve Bunlara Dayalı Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye, 2007.
- [15] Ağaçayak T. Karaçam (Eskişehir) Lateritik Nikel Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2008.
- [16] Girgin İ, Obut A, Üçyıldız A. "Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore". *Minerals Engineering*, 24(7), 603-609, 2011.
- [17] Ağaçayak T, Zedef V. "Dissolution kinetics of a lateritic nickel ore in sulphuric acid medium". *Acta Montanistica Slovaca*, 17(1), 33-41, 2012.
- [18] Köseleler M. Mikrodalga Etkisinde Adatepe (Karaçam) Lateritik Cevherinin Liçing Şartlarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2012.
- [19] Erdem B, Baylut F. *Analytical Chemistry*. 5. baskı. İstanbul, Türkiye, İstanbul Üniversitesi, 1978.
- [20] Wei Y, Zhong K, Adamov EV, Smith RW. "Semi-continuous biooxidation of chongyang refractory gold ore". *Minerals Engineering*, 10(6), 577-583, 1997.
- [21] Deveci H, Akçıl A, Alp I. "Parameters for control and optimization of bioleaching of sulphide minerals". *International Symposium Process Control and Optimization in Ferrous and Non Ferrous*, Chicago, USA, 9-12 November 2003.
- [22] Bailey AD, Hansford GS. "Factors affecting the biooxidation of sulphide minerals at high concentrations of solids: A review". *Biotechnology and Bioengineering*, 42(10), 1164-1174, 1993.
- [23] Garcia Frutos FJ. *Bacterial leaching of minerals*. Editors: Gallios GP, Matis KA. Mineral Processing and the Environment, 43-72, Kluwer Academic Publishers, 1998.