

KÜRE BAKIR CEVHERİNİN BAKTERİYEL LİÇİ

Bacterial Leaching of Kure Copper Ore

Ata AKÇIL⁰
Hasan ÇİFTÇİ⁰

ÖZET

Bakterilerin günümüzde karıştırma ve yığın liçi proseslerinde kullanımı ile düşük tenörlü, kompleks cevherlerin ve madencilik artıklarının ekonomik olarak işlenmektedir. Küre Bakır işletmesi tesisine beslenen dissémine ve masif olarak adlandırılan iki farklı bakır cevherinin bir karışımı olan tüvenan cevher üzerinde bakteriyel liç deneyleri yapılmıştır. 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 yeteneği azalmakta ve bununla ilgili olarak liç hızı düşmektedir. Bu durumda bakır kazanımı % 68'den % 45' e, demir kazanımı ise % 35'den % 20'ye düşmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, kullanılan bu bakteri türü için cevherin katı oranının artması ile bakır kazanım verimlerinin düştüğü gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Bakteriyel Liç, "Acidithiobacillus Ferrooxidans", Bakır Kazanımı, Sülfürlü Cevherler, Çevre, Biyoteknoloji.

ABSTRACT

Currently, low-grade and complex ores and mining wastes can be processed economically by using bacteria in heap and agitation leaching processes. Bacterial leaching tests are performed on the run-of-mine ore which is a mixture of two different massive and dissémine copper ores, fed to Küre Copper Plant. In this leaching process, using "Acidithiobacillus ferrooxidans" culture, bacteria count, pH, copper and iron recoveries are monitored during the 576 hours of test period. By increasing the solid ratio (1 %->5 %) the oxidation ability of bacteria decreases, thus the leaching rate. Therefore copper and iron recoveries decreased from 68 %, 35 % and 45 %, 20 %, respectively. As a result of laboratory tests, it is found that as the pulp density increased, the efficiency of copper recovery decreased using this bacterial culture.

Keywords: Bacterial Leaching, "Acidithiobacillus Ferrooxidans", Copper Recovery, Sulphidic Ores, Environment, Biotechnology.

Yrd.Doç.Dr. S.D.U., Müh.Mim.Fakültesi, Maden Müh.Bölümü, İSPARTA, e-mail: ata@mmf.sdu.edu.tr

¹ Araş.Gör., S.D.U., Müh.Mim.Fakültesi, Maden Müh.Bölümü, İSPARTA

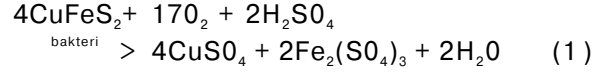
1. GİRİŞ

Günümüzde kıymetli metal içeriği yüksek olan cevherlerin tükenmesi nedeniyle düşük tenörlü ve ince dağılımlı mineral içeren cevherlerin değerlendirilmesi gündeme gelmiştir. Bu tür cevherlerin fiziksel, fiziko-kimyasal zenginleştirme ve pirometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi teknik ve çevresel yönden zorluklar çıkardığı gibi maliyetlerinde yükselmesine neden olmaktadır. Bu durum karşısında son yirmi yıl içerisinde biyoteknolojik gelişmelere paralel olarak madencilikte biyolojik kazanım teknikleri büyük oranda önem kazanmış ve ticari anlamda da endüstride gittikçe gelişen bir uygulama alanı bulunmaktadır. 1940'larda demir ve sülfürü oksitleyen bakterilerin tanımlanması ve özelliklerinin belirlenmesi ile madencilik, metalürji ve çevre uygulamalarında yeni fırsatlar ve çalışma alanları doğmuştur.

Bakteriler kullanılarak sülfürlü cevherlerden metallerin kazanımına kısaca bakteriyel liç denilmektedir. Bakteriyel liç, düşük tenörlü mineral cevherlerinden metallerin kazanımı için bilimsel açıdan kanıtlanmış ekonomik bir yöntemdir. 2000 yıl önce, sülfürlü cevherlerden bakır sülfat olarak bakırın bakteriyel liçi ve sementasyon ile metalik bakırın kazanımı Avrupa'da ve Çin'de uygulanmıştır (Rossi, 1990). Bakteriyel liçin diğer proseslere kıyasla ekonomik olması ve tesis artıkları ile düşük tenörlü cevherlere uygulanabilmesi, son zamanlarda biyolojik proseslerle metal kazanımına olan ilgiyi gittikçe arttırmaktadır. Bu proseslerde mikroorganizmalar metallerin liçinde katalizör görevini üstlenmektedir (Habashi, 2002). Bu nedenle, bakterilerin varlığında gerçekleştirilen liç işlemi, oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gerçekleştirilen kimyasal proseslerden daha hızlı olmaktadır.

Bakteriyel liç için mikrobiyolojik mekanizma 1950'lere kadar açıkça tanımlanamamıştır. Bakır çözünmesi çeşitli asidofilik bakteriler tarafından meydana getirilmektedir. Bakteriler sülfürlü cevherler ile doğal ortamda sürekli olarak bulunmaktadırlar. Bu tür bakteriler, sülfürlü mineral bileşiklerine direkt olarak tutunmayla veya oksitleyici bir reaktif (genellikle asit çözeltide ferrik iyonu) üretimiyle cevheri oksitlemektedirler (Ehrlich, 1996). Bakteriyel liç ile kazanım üzerine bazı örnekler aşağıda verilmiştir (Suzuki, 2001):

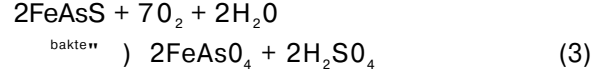
Kalkopiritten bakırın kazanımı:



Kovelinden bakırın kazanımı:



Altın içeren arsenopiritten altının kazanımı:



Bakteriyel liçte kullanılan bakteriler arasında asidofilik ve mezofilik "Acidithiobacillus ferrooxidans" bilimsel açıdan yoğun şekilde çalışılmış ve endüstriyel uygulamalarda en önemli olanlardan biridir. Bu tür mikroorganizma, oksijenli şartlarda gelişmekte ve asidik ortamda tek karbon kaynağı olarak CO₂'i kullanmaktadır (Hsu ve Harrison, 1995).

Sülfür ve demir miktarı düşük olan epidermal tipte altın cevherlerinin direkt siyanürizasyonu ekonomik açıdan uygun olmasına rağmen (Akcil, 2001, 2002a), refrakter tipte (arsenopiritli ve piritli) altın cevherleri için bakteriyel liç siyanürizasyon öncesi uygun bir proses olarak ticari anlamda kullanılmaktadır (Ubalindi vd., 1997, 2000, Iglesias ve Carranza, 1994, Miller ve Hansford, 1992). Altın dışında kurşun, çinko, bakır, uranyum, mangan cevherleri için bakteriyel liç birçok ülkede araştırılmış ve ticari olarak son yirmi yıldır uygulama alanı bulmuştur (Akcil, 2003, Brierley ve Brierley, 2001). Uzun yıllardır ülkemizde bakır cevherlerinin hidrometalurjik kazanım şartları üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Özellikle kompleks, refrakter ya da pirit miktarı yüksek cevherlerden metal kazanımına yönelik çalışmalara (Akcil, 2002b, Akcil ve Ciftci, 2002, 2003, Ricketts, 1989) bir alternatif olması açısından son yıllarda ülkemizde biyolojik yöntemlerle kömür desülfürizasyonu ve metal kazanımı konusunda sınırlı araştırmalar yapılmıştır (Doğan ve Özbayoğlu, 1985, Doğan, 1990, Doğan vd., 1999, Salameh vd., 1999, Gokcay vd., 2001, Erincin vd., 1998, Durusoy vd., 1997).

Küre bakır cevheriyle yapılan bu çalışmanın amacı, bakteriyel liç yönteminin bu tip bir piritli bakır cevheri üzerinde test edilmesi ve liç deneylerinde önemli parametrelerden biri olan katı oranının metal kazanımına etkisini incelemektir.

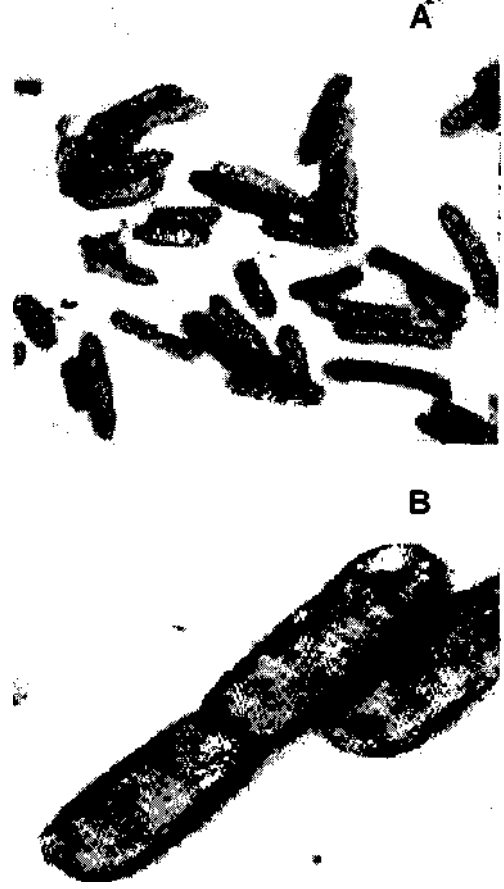
2. BAKTERİLER VE LİÇ MEKANİZMALARI

Bakteriyel liç, normal basınç altında ve 5 °C ile 90 °C sıcaklık aralığında, mikroorganizmaların katalizör etkisini kullanarak cevher veya konsantrelerden metallerin çözündürülmesi işlemlerini kapsamaktadır. Bakteriler, 0,5-2 mikron büyüklüğünde çok küçük mikroorganizmalardır. Bölünerek (Binary fission) çoğalırlar; toprak, hava ve suda bol miktarda bulunurlar. Sülfürlü mineralleri oksitleyen birçok bakteri türü bulunmaktadır. Bunlar arasında en etkili olanı "Acidithiobacillus ferrooxidans"dır. Maden sularında bol miktarda bulunan bu tür bakteri kalkopiriti, kovelini, borniti, enargiti yükseltgeyerek $CuSO_4$ 'a dönüştürür. Bakteriyel liçte; havalandırma, sıcaklık, tane boyutu, ortam pH'sı, karıştırma hızı, katı oranı, mikroorganizmaları besleyici diğer elementlerin varlığı etkili olmaktadır.

Bakteriyel liçte en önemli bakteri gurubu "Thiobacteriaceae" ailesinden olan asidofilik "Thiobacilli"dir. Bunlar, yaklaşık 0.5 um genişliğinde ve 1,3 um uzunluğunda çubuk şeklindedirler. "Thiobacilli" türlerinin büyük bir çoğunluğu gelişmeleri için 30 °C ile 35 °C arasında optimum bir sıcaklığa gerek duyan mezofilik bakterilerdir.

Bakteriyel liç, 2 ile 3 pH aralığında asidik çözeltilerde gerçekleştirilir ve bu durumda metal iyonları çözeltide kalır. Bu nedenden dolayı sadece asidik ortamda yaşayan "Acidithiobacillus thiooxidans" ve "Acidithiobacillus ferrooxidans" türleri özel bir öneme sahiptirler. Üstelik diğer "Thiobacilli" türü bakterilerin sülfür ve sülfürlü bileşikleri oksitleme yetenekleri vardır. Ancak bu tür bakteriler sadece daha yüksek pH değerlerinde gelişirler ve bu yüksek pH değerlerinde, hidroliz nedeniyle metal iyonları normal olarak çözeltiye geçirilemez (Bosecker, 1987).

Önem sırasına göre bakteriyel liçte görev alan Thiobacilli bakterileri, "Acidithiobacillus ferrooxidans", "Acidithiobacillus thiooxidans", "Thiobacillus acidophilus" ve "Thiobacillus organoporus" türleridir (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000). Bakteriyel liç prosesleri özellikle "Acidithiobacillus ferrooxidans" ve "Acidithiobacillus thiooxidans" türü bakterilerin faaliyetlerine dayanmaktadır. Bu tür bakteriler biyokimyasal oksitleme reaksiyonu ile sülfürlü metal bileşiklerini çözücülerde kolay çözünebilen metal sülfatlara dönüştürürler.

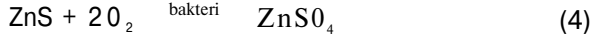


Şekil 1. Bir elektron mikroskopta (A) 5.000 kez büyütülmüş "Thiobacilli" türü bakterilerin görünümü (B) 20.000 kez büyütülmüş "Thiobacilli" türü bakterilerin görünümü (Le Roux vd., 1973).

Genellikle bakteriyel liçte iki reaksiyon mekanizması görülmektedir:

2.1. Direkt Bakteriyel Liç

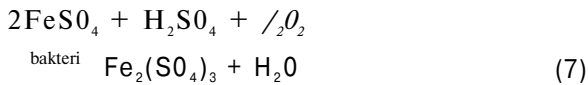
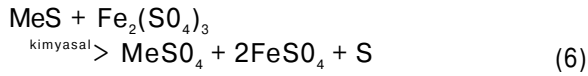
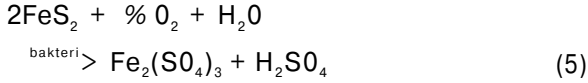
Silverman (1967) tarafından yapılan bir çalışmada, direkt bakteriyel liçte bakteri ve sülfürlü mineral arasında fiziksel bir temas olduğunu ve metal sülfata oksitlemenin çeşitli aşamalarla (direkt olarak tamamen biyolojik reaksiyonlarla enzimatik olarak) meydana geldiği belirtilmiştir. Genellikle bakterilerin mineral yüzeyine yapışması direkt bakteriyel liç olarak yorumlanmaktadır. Direkt bakteriyel liç işleminde sülfürlü mineral, herhangi bir ara ürün oluşmaksızın bakteriler tarafından oksitlenmektedir.



Genelde metal sülfatların çözünür olmasına rağmen, ağır metal sülfürler seyreltik 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 (MS veya MS₂) "Acidithiobacillus ferrooxidans" türü bakteriler ile direkt olarak oksitlenebileceği belirtilmiştir.

2.2. indirekt Bakteriyel Liç

indirekt mekanizma, sadece mikroorganizmalar tarafından üretilen liç reaktiflerinin rol oynadığı işlemleri kapsamaktadır, indirekt bakteriyel liç işleminde, sülfür mineralleriyle birlikte bulunan pirit, bakteriler yardımıyla oksidasyona uğramakta ve oksidasyon sonucu oluşan ferrik demir (Fe⁺³) liç işleminde aktif bir rol oynamaktadır (Dutrizac vd., 1974, Silverman, Ehrlich, 1964). Örneğin, sülfür mineralleri ferrik iyonları tarafından oksitlenmektedirler ve bakterilerin etkileşimi olmaksızın sadece bir kimyasal mekanizma tarafından liç edilmektedirler.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Bakteri Kültürleri

Deneylerde kullanılan bakteri; "Acidithiobacillus ferrooxidans" (DSM 583), Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) kültür koleksiyonundan temin edilmiştir. DSMZ'den temin edilen bu bakteri deneylerde kullanılmadan önce ferros demir (Fe⁺²) içeren besin ortamında ve pirit konsantrisi üzerinde çoğaltılmıştır (Çizelge 1). "Acidithiobacillus ferrooxidans" türü bakteri, belirtilen ortamda çoğalmaları için 5 ile 7 gün arasında bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çoğalan bakterilerin bulunduğu ortamdan 10 mi alınarak

yeni hazırlanan besi yerine (90 mi) aktarılmış ve alt kültür oluşturulmuştur. Daha sonra bakterilerin cevhere adapte olması amacıyla Fe⁺² yerine Küre Bakır İşletmesi tesisinden alınan Pirit konsantrisi üzerine de ekimler yapılmıştır (Çizelge 2).

Çizelge 1. "Acidithiobacillus Ferrooxidans" İçin Kullanılan Besi Yeri

FeSO ₄ .7H ₂ O	55,6 g/L
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,4 g/L
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,4 g/L
KH ₂ PO ₄	0,2 g/L
KCl	0,1 g/L

Çizelge 2. "Acidithiobacillus Ferrooxidans" İçin Cevher Üzerinde Çoğaltılmasında Kullanılan Besi Yeri

Pirit konsantrisi	10 g/L
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,4 g/L
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,4 g/L
KH ₂ PO ₄	0,2 g/L
KCl	0,1 g/L

3.2. Deney Numuneleri

Deneylerde, Küre Bakır İşletmesi flotasyon tesisine beslenen dissémine ile masif cevherlerin karıştırılmasıyla elde edilmiş tüvenan cevher kullanılmıştır. Küre'deki bakır yataklarının ana mineralleri pirit ve kalkopirittir. Bunların yanında az miktarda sfalerit, markasit, bornit bulunmaktadır. Önemli gang mineralleri ise kuvars, klorit, serisit, karbonatlar ve kil mineralleridir (Akcil, 2000) (Çizelge 3 ve 4).

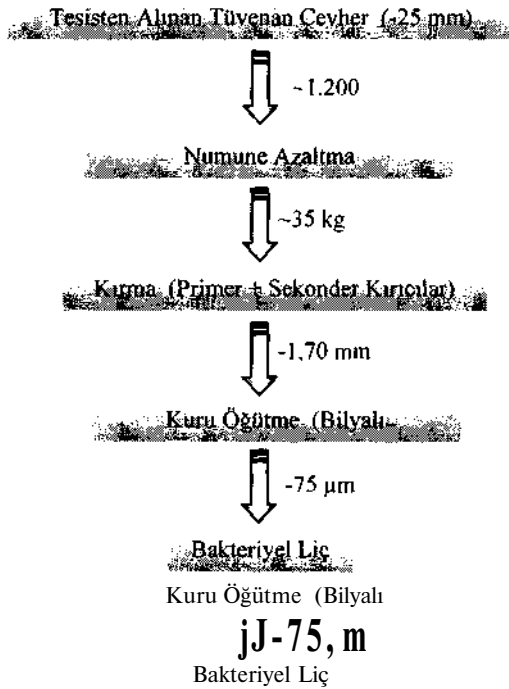
Tesisten temin edilen tüvenan cevher konileme-dörtleme vb. numune azaltma yöntemleriyle ana kütleyi temsil edecek şekilde yaklaşık 35 kg'a indirilmiştir. Daha sonra bu numune %100'ü - 1,70 mm olacak şekilde laboratuvarında primer ve sekonder kırıcılar kullanılarak boyutu küçültülmüştür. Daha sonra tüvenan cevher laboratuvarında bilyalı değirmende %100'ü -75 um olacak şekilde kuru olarak öğütülmüştür.

Çizelge 3. Tüvenan Cevherin Kimyasal Analizi

Tjppj	Element	%
Tüvenan Cevher	Cu	1,19
	Fe	39,04
	S	37,22

Çizelge 4. Küre Bakır Yataklarında Gözlenen Mineraller

Mineral Tipi	Mineral	Kimyasal Formülü
Ana mineraller	Pirit	FeS ₂
	Kalkopirit	CuFeS ₂
	Sfalerit	ZnS
	Markasit	FeS ₂
	Bornit	Cu ₅ FeS ₄
Gang mineralleri	Kuvaz	
	Klorit	
	Serisit	
	Karbonatlar Kil Mineralleri	



Şekil 2. Tüvenan cevher için numune hazırlama diyagramı.

3.3. Analiz Yöntemleri ve Bakteri Sayımı

Liç çözeltisindeki toplam demir ve bakır, Süleyman Demirel Üniversitesi (SDÜ) Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer AAnalyst800 marka Atomik Absorbsiyon Spektrometresiyle (AAS) analiz edilmiştir. Çözeltinin pH'ı, Mettler Toledo MA235 pH/İon Analyzer cihazı ile ölçülmüştür.

Liç çözeltisindeki bakteri sayısı iki günde bir Zeiss Axiostar marka mikroskop kullanılarak Petroff-Hausser Lamı ile yapılmıştır. Ayrıca bakteri sayısının yoğun olduğu durumlarda sayım yapılacak çözelti, seyreltme işlemi gerçekleştirilerek kolay bir şekilde lamda sayım yapılmıştır.

3.4. Deneylerin Yapılışı

Deneyel çalışmalar, SDÜ Maden, Gıda Mühendisliği Bölümleri ve Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Bakteriyel liç deneyleri 250 ml'lik Erlenmayerlerde 100 ml'lik çalışma hacminde yapılmıştır. Deneylerde "Acidithiobacillus ferrooxidans" türü bakteri kültürünün tüvenan cevherin farklı katı oranlarındaki (ağırlık/hacim cinsinden % 1, %2, %3, %5) bakır ve demir kazanımlarına etkisi araştırılmıştır. Bakteriyel liç deneylerinde sabit ve değişken şartlar aşağıdaki Çizelge 5'de gösterilmiştir.

Çizelge 5. Biyoliç Deneyleri Sabit ve Değişken Parametreleri

Sıcaklık (sabit)	30 °C
Karıştırma hızı (sabit)	150dev/dak
pH	1,6 (başlangıç)
Cevher tipi	Tüvenan cevher
Katı oranı (değişken)	% 1, %2, %3, %5
Bakteri tipi (sabit)	"Acidithiobacillus ferrooxidans"

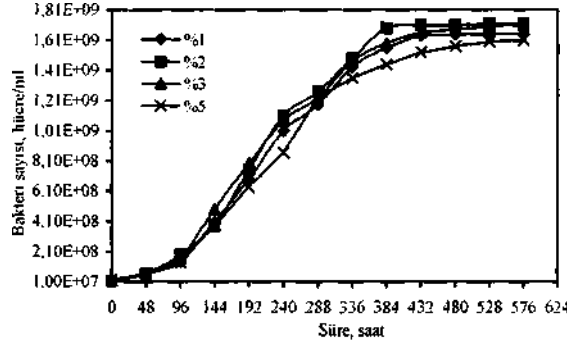
Tüvenan cevherden 1 g, 2 g, 3 g ve 5 g numuneler alınarak her bir Erlenmayerlere konulmuştur. Daha sonra Erlenmayerlere 90 ml besin ortamı ilave edilmiştir. Besin ortamı ilave edildikten sonra Erlenmayerler 121 °C sıcaklıkta ve 1 atmosfer basınç altında 15 dakika otoklavda bekletilerek sterilizasyon sağlanmıştır. Sterilizasyon işleminden sonra pH, sülfürik asit (H₂SO₄) ile ayarlanmıştır. Daha sonra çoğalmış bakteri kültüründen 10 ml alınarak her bir Erlenmayerlere ekim yapılmıştır. Erlenmayerler 30 °C ve 150 dev/dak'a ayarlanmış Gallenkamp marka bir çalkalamalı inkübatöre yerleştirilerek bakteriyel liç deneylerine başlanmış ve deneyler 576 saat devam etmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Bakteri Sayısı-Katı Oranı İlişkisi

Bakteriyel liç deneylerinde öncelikle mezofilik bir bakteri olan "Acidithiobacillus ferrooxidans" kültürünün farklı katı oranlarındaki davranışı incelenmiştir. DSMZ'den alınan saf kültür ilk önce laboratuvarında steril şartlarda uygun besiyerlerinde yaklaşık 10 gün geliştirilerek çoğaltılmıştır. Daha sonra bakteri, liç uygulanacak tüvenan cevhere iyi adapte olması amacıyla tesisten alınan pirit konsantresi

üzerinde geliştirilmişlerdir. Pirit üzerinde geliştirilmiş taze bakterilerden (yaklaşık 10^8 hücre/ml'nin üstünde) alınarak bakteriyel liç deneylerine başlanmıştır. İki günde bir mikroskopta yapılan bakteri sayımı ile tüvenan cevherin liçinde bu bakteri kültürünün 576 saat boyunca gelişimi incelenmiştir. Deney süresince yapılan bakteri sayım sonuçları Şekil 3'de verilmiştir.



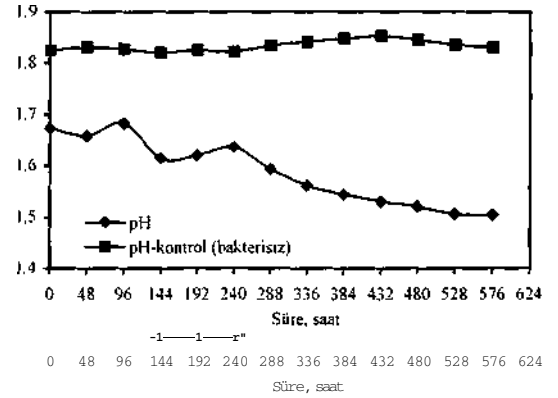
Şekil 3. "Acidithiobacillus ferrooxidans" ile yapılan bakteriyel liç testlerinde farklı katı oranlarında elde edilen bakteri sayıları.

"Acidithiobacillus ferrooxidans" türü bakteri kültürünün uyum ve gelişim fazına geçiş süresi 48-96 saat olmaktadır, katı oranı arttıkça (%1->%5) bu geçiş yanında, duraklama durumunda gecikme olmaktadır.

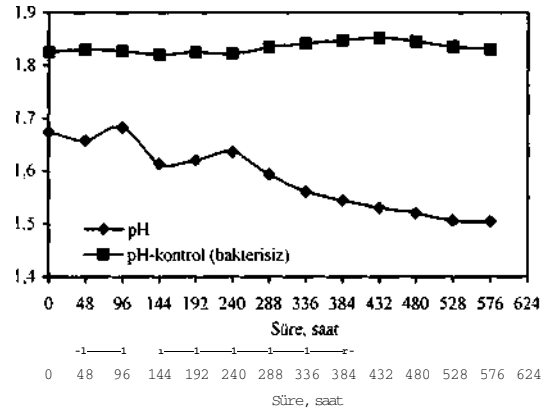
"Acidithiobacillus ferrooxidans" türü bakteri kültürü için % 1 katı oranında 384 saatten sonra gelişim fazı tamamlanmıştır. Ancak katı oranı artışında bu işlem daha uzamış ve 1 ml'de $1,6 \times 10^9$ hücre sayısına ulaşılmıştır.

4.2. pH-Katı Oranı İlişkisi

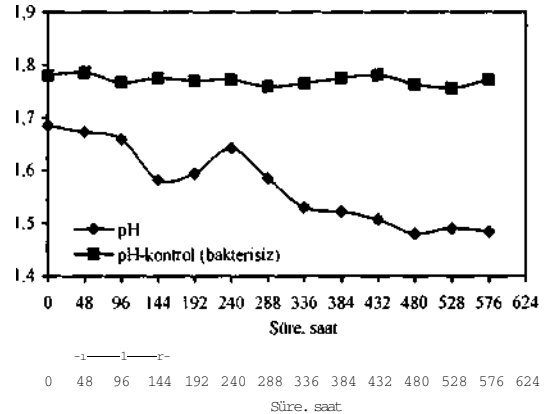
Bakterilerin liç faaliyetini gerçekleştirmesi sırasında en önemli göstergelerden biri pH'dır. Liç sırasında pH, başlangıç değerinden daha düşük değerlerde yani daha asidik bir ortamda ise bakteriyel faaliyetlerde demir yada sülfür oksidasyonu devam etmektedir. Yirmi dört gün süren liç deneylerinde bakteri sayımı ile birlikte iki günde bir pH ölçümleri de yapılmıştır (Bakterili ve bakterisiz ortamda). Liç deneylerinde kullanılan kültürlerin pH takiplerinde katı oranıyla olan ilişkisi şekillerde belirtilmiştir (Şekil 4, 5, 6, 7).



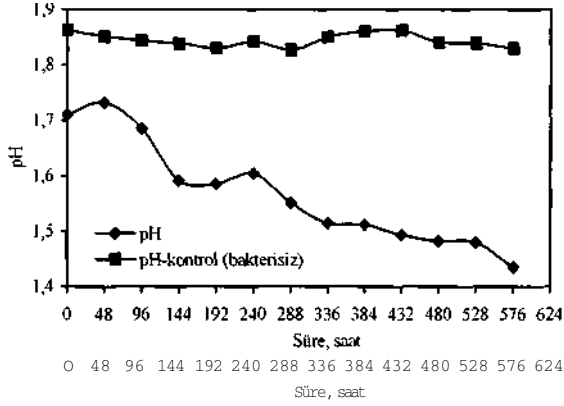
Şekil 4. "Acidithiobacillus ferrooxidans" ile yapılan bakteriyel liç testlerinde % 1 katı oranında pH değişimi.



Şekil 5. "Acidithiobacillus ferrooxidans" ile yapılan bakteriyel liç testlerinde % 2 katı oranında pH değişimi.



Şekil 6. "Acidithiobacillus ferrooxidans" ile yapılan bakteriyel liç testlerinde % 3 katı oranında pH değişimi



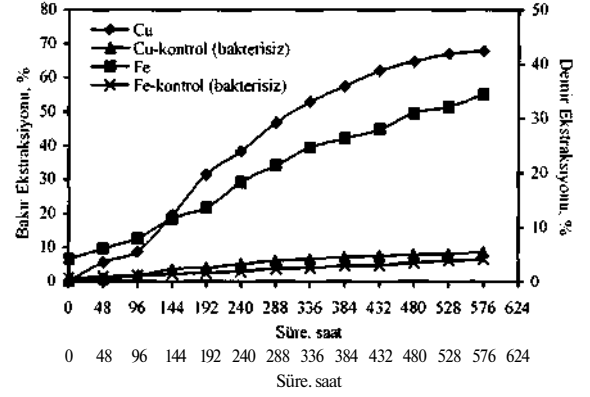
Şekil 7. "Acidithiobacillus ferrooxidans" ile yapılan bakteriyel liç testlerinde % 5 katı oranında pH değişimi.

"Acidithiobacillus ferrooxidans" tipi bakteri kültürüyle yapılan liç deneylerinde katı oranı arttıkça (%1->%5) demir ve sülfür oksidasyonuna paralel olarak 48. saatten itibaren pH ölçümleri (1,56-1,7) 576. saat sonunda 1,4-1,45'e kadar düşmüştür. Bunun yanında, bakteriyel faaliyet sırasında, bakterisiz kontrol deneylerinde pH ölçümleri sabit değerlerdedir (1,65-1,85). %1 ve %2 katı oranlarında yapılan bakteriyel liç deneylerinde ilk 96 saatte pH'da çok az bir artma olmakta ve bu süreden sonra deney sonuna kadar pH'da azalma devam etmektedir. Ayrıca %5 katı oranında yapılan bakteriyel liç deneyinde ilk 48 saatte pH'da yükselme olmuş ve 48 saatten sonra pH hızlı bir şekilde düşmeye başlamıştır.

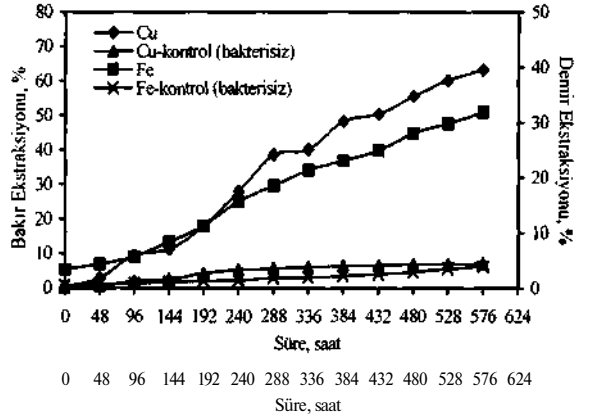
Kontrol deneylerinde pH'ın düşmemesine karşın, "Acidithiobacillus ferrooxidans" tipi bakteri kültürüyle yapılan liç deneylerinde pH'ın düşmesi piritin oksitlendiğinin, dolayısıyla bakteriyel faaliyetin bir göstergesidir. Piritin bakteriyel oksidasyonu sonucunda sülfürik asitin oluşması (5 nolu reaksiyon) liç çözeltisinin pH'ının düşmesine neden olmaktadır.

4.3. Metal Kazanımı-Katı Oranı İlişkisi

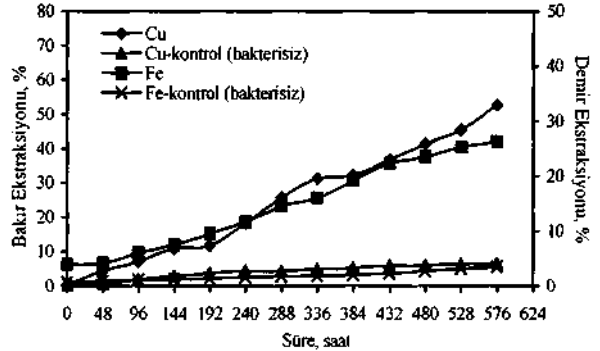
Katı oranının metal kazanımına etkisi amacıyla 576 saatlik ölçümlerde kalkopiritin bakteriyel liçi için önemli olan bakır ve demir kazanım oranları hesaplanmıştır. Bakteri sayısı ve pH'ın yanında metal kazanımlarının liç deneylerindeki önemi iki günde bir bakır ve demir analizleri yapılmak suretiyle incelenmiştir. Bulgular Şekil 8, 9, 10, 11'de verilmiştir.



Şekil 8. "Acidithiobacillus ferrooxidans" ile yapılan bakteriyel liç testlerinde % 1 katı oranında metal kazanımlarının değişimi.

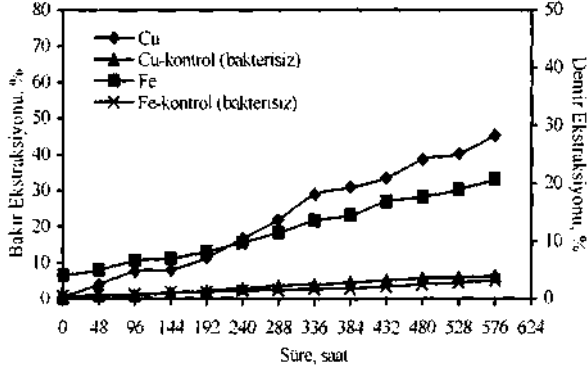


Şekil 9. "Acidithiobacillus ferrooxidans" ile yapılan bakteriyel liç testlerinde % 2 katı oranında metal kazanımlarının değişimi.



Şekil 10. "Acidithiobacillus ferrooxidans" ile yapılan bakteriyel liç testlerinde % 3 katı oranında metal kazanımlarının değişimi.

Şekillerde görüldüğü üzere kontrol amacıyla kimyasal şartlardaki metal kazanımında % 9 bakır ve % 4 demiri geçmemektedir. "Acidithiobacillus ferrooxidans" kullanılarak yapılan bakteriyel liç deneylerinde katı oranı



Şekil 11. "Acidithiobacillus ferrooxidans" ile yapılan bakteriyel liç testlerinde % 5 katı oranında metal kazanımlarının değişimi.

arttıkça (%1-→%5) bakır ve demir kazanımlarında düşüş gözlenmektedir. En yüksek kazanım, % 1 katı oranında % 68 Cu ve % 35 Fe olarak elde edilmiştir. Bu değerler % 5 katı oranında % 45 Cu ve % 20 Fe'e kadar düşmektedir.

Katı oranı artışıyla liç çözültisindeki cevher miktarı artmakta ve buna bağlı olarak mineral yüzey alanında da artış olmaktadır. Bu durumda, bakteri konsantrasyonu/mineral yüzey alanı oranı azalmaktadır. Bu oranın azalması; bakteriler tarafından ferrik demir üretim aşamasını sınırlandırmaktadır. Bu durumda katı oranının artışıyla metal kazanımları düşmektedir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında Küre dissémine ve masif cevherlerinin karışımından oluşan tüvenan cevher üzerinde bakteriyel liç deneyleri yapılmıştır. Demir (Fe) ve sülfür (S) miktarı bakımından yüksek bu cevher üzerinde farklı katı oranlarında testler yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda "Acidithiobacillus ferrooxidans" bakteri kültürü kullanılarak 576 saat boyunca; bakteri sayımı, pH, bakır ve demir kazanımları izlenmiş ve sonuçları yorumlanmıştır.

Sonuç olarak, "Acidithiobacillus ferrooxidans" bakteri kültürünün test edildiği bu deneylerde % 1 katı oranı ile 1 ml'de $1,6 \times 10^9$ hücre sayısına ulaşılmıştır. Bunun yanında aynı katı oranında maksimum bakır kazanımı sağlanmıştır. Literatürdeki en çok çalışılmış bakteri kültürlerinden biri olan Acidithiobacillus ferrooxidans Küre Bakır cevheri için yukarıda belirtilen ve bakteriyel liç için en önemli parametreler açısından optimum sonuçlar

vermiştir. Katı oranının artmasıyla (%1 -> %5) bakterinin oksidasyon yeteneği azalmakta ve bununla ilgili olarak liç hızı düşmektedir. Bu durumda bakır kazanımı % 68'den % 45'e, demir kazanımı ise % 35'den % 20'ye düşmektedir.

Bakteriyel liç işleminde kullanılan bakteriler; ototrof (ihtiyacı olan karbonu CO₂'den elde eden) ve oksijenli şartlarda geliştiklerinden, gelişimleri ve ferros demirin ve/veya sülfürün oksidasyonu sırasında CO₂ ve O₂ ihtiyaç duymaktadırlar. Bakterilerin gelişimleri için gerekli CO₂ ve O₂'in, katı oranının artışıyla liç ortamında bulunabilirliğinin azalması nedeniyle katı oranının artmasıyla metal çözünme veriminin düştüğü bir çok çalışmada belirtilmiştir (Boon ve Heijnen, 1998; Boon vd., 1998; Gomez vd., 1999).

Bakteriyel liç işleminde katı oranı artışıyla, katı tanelerin bakteri hücrelerine mekaniksel zarar verdiği saptanmıştır. Özellikle biyoreaktörlerde yüksek katı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde mineral tanelerini liç çözültisinde askıda tutmak ve O₂ ve CO₂'in çözültiye transferini sağlamak için karıştırma hızı ve hava akış hızı artırılmaktadır. Bu nedenle, katı oranının artırılması ile bakteri hücrelerinin katı parçacıklardan ve yüksek karıştırma hızlarından zarar gördüğü belirtilmektedir (Nemati ve Harrison, 2000; Deveci, 2002a,b).

Bakteriyel liç, diğer liç proseslerine göre çevre dostu (proseste herhangi bir reaktif vb. kullanılmamakta ve proses sonucunda herhangi bir zararlı gaz üretilmemekte) bir proses olup ve ekonomik açıdan daha düşük işletme maliyeti ve daha az sermaye gerektiren bir prosestir. Küre bakır cevherinin pirit miktarının yüksek olması ve buna bağlı olarak Fe (%39) ve S (%37) oranının yüksek olması nedeniyle bakteriyel liç işlemi için bu tip cevher seçilmiştir.

Literatürde yapılan bir çok çalışmada, termofilik bakteriler ile yapılan bakteriyel liçte çözünme hızının ve liç veriminin mezofilik bakterilere göre çok daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Sandström ve Petersson, 1997; Konishi vd., 1998; Romano vd., 2001; Rubio ve Garcia Frutos, 2002; Deveci vd., 2003). Termofilik bakteriler ile yapılan bu çalışmalarda metal çözünme hızlarının yüksek olmasıyla liç süresinin azaldığı ve liç veriminin mezofilik bakterilere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle, bu araştırma kapsamında yapılan liç deneylerinde belirlenen optimum şartlar daha sonraki araştırmalara yön

verecek niteliktedir. Özellikle son yıllarda termofilik bakteriler kullanılarak yapılan liç deneylerinde yüksek metal çözünme hızlarının ve çözünme verimlerinin elde edilmesi nedeniyle, termofilik bakteriler kullanılarak bu cevherler üzerinde de liç deneyleri gerçekleştirilmelidir. Bunun yanında kullanılan cevher tipi (tüvenan) değiştirilerek bakır konsantresi ve artıklar üzerinde de testler yapılmalıdır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, S.D.U. BIOMIN Grup çalışanları tarafından desteklenen ve 2000-2003 yılları arasında değişik proje ve tez çalışmalarının yayımlanmamış sonuçlarından oluşmaktadır. Bu çok disiplinli araştırma kapsamında Eti Bakır A.Ş. çalışanlarına, S.D.U. Merkezi Araştırma Laboratuvar çalışanları başta Prof.Dr. Güleren ALSANCAK'a ve görevli tüm personele, mikrobiyoloji konusunda bilgilerinden yararlanan Prof. Dr. Aynur KARAHAN'a ve Dr. Osman SAĞDIÇ'a, analiz kısmında yardımlarına başvurulmuş Öğr. Gör. A. Namık GÜNEŞ'e, teşekkür ederiz. Ayrıca yazının incelenmesi sırasında katkılarından ve önerilerinden dolayı dört uzman hakeme de teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Akçıl, A., 2000; "Pre-researches of Küre Historical Copper Slags Prior to Solution Mining", ALTA 2000 (Copper-6), Ekim 2-3, Adelaide, Australia, s. 1-9.

Akçıl, A., 2001; "Cyanide Versus Environment: Turkey's Final Decision", Mining Environmental Management, Cilt 9, London, England, United Kingdom, s. 22-23.

Akçıl, A., 2002a; "First Application of Cyanidation Process in Turkish Gold Mining and Its Environmental Impacts", Minerals Engineering, Cilt 15, s. 695-699.

Akçıl, A., 2002b; "A Preliminary Research of Acid Pressure Leaching of Pyritic Copper Ore in Kure Copper Mine, Turkey", Minerals Engineering, Cilt 15, Sayı 12, s. 1193-1197.

Akçıl, A., Ciftci, H., 2002; "A Study of the Selective Leaching of Complex Sulphides From the Eastern Black Sea Region, Turkey", Minerals Engineering, Cilt 15, Sayı 6, s. 457-459.

Akçıl, A., 2003; "Sülfürlü Cevherlerden *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile Bakır Kazanımı", SDÜ, Araştırma Projeleri Yönetim Birimi, Proje No: 560.

Akçıl, A., Ciftci, H., 2003; "Metals Recovery From Multimetal Sulphide Concentrates (CuFeS₂-PbS-ZnS): Combination of thermal process and pressure leaching", Int. J. Min. Pro., Cilt 71, Sayı 1-4, s. 233-246.

Boon, M., Heijnen, J.J., 1998; "Gas-liquid Mass Transfer Phenomena in Biooxidation Experiments of Sulphide Minerals: A Review of Literature Data", Hydrometallurgy, Cilt 48, s. 187-204.

Boon, M., Snijder, M., Hansford, G.S., Heijnen, J.J., 1998; "The Oxidation Kinetics of Zinc Sulphide with *Thiobacillus ferrooxidans*", Hydrometallurgy, Cilt 48, s. 171-186.

Bosecker, K., 1987; "Microbial Leaching", In: Fundamentals of Biotechnology, Prave, P., Faust, U., Sittig, W., Sukatsch, D.A.,-eds., Chapter 17, Germany, s. 661-683.

Brierley, J.A., Brierley, C.L., 2001; "Present and Future Commercial Applications of Biohydrometallurgy", Hydrometallurgy, Cilt 59, Issues 2-3, s. 233-239

Deveci, H., 2002a; "Effect of Solids on Viability of Acidophilic Bacteria", Minerals Engineering, Cilt 15, s. 1181-1189.

Deveci, H., 2002b. "Effect of Salinity on the Oxidative Activity of Acidophilic Bacteria During Bioleaching of a Complex Zn/Pb Sulphide Ore", The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, Cilt 2, Sayı 3, s. 141-150.

Deveci, H., Akçıl, A., Alp, I., 2003; "Parameters for Control and Optimisation of Bioleaching of Sulphide Minerals", In: Kongoli, F., Thomas, B., Sawamiphakdi, K., -eds., Materials Science & Technology 2003 Symposium: Process Control and Optimisation in Ferrous and Non Ferrous Industry, 9-12 November, Chicago, USA.

Doğan, M.Z., Özbayoğlu, G., 1985; "Bacterial Leaching vs Bacterial Conditioning and Flotation on Desulphurization of Coal", XV. Int. Mineral Processing Congress, Cannes, s. 304-314.

Doğan, M. Z., 1990; "Coal Desulphurization by Microbial Benefication", Karavaiko, G.I., Rossi,

- G., Avakyan, Z.A.,-eds., Proceedings of Int. Seminar on Biohydrometallurgy, Moscow.
- Doğan, M.Z., Yüce, E, Girgin, Ş, 1999; "Leaching of Turkish Copper ore Samples With *Thiobacillus Ferrooxidans*", Biohydrometallurgy, s. 257-262.
- Durusoy, T., Bozdemir, T. Ö., Erincin, E., Yürüm, Y., 1997; "Biodesulfurization of Turkish, 2. Microbial Desulfurization of Mengen Lignite by the Mesophilic Microorganism *Rhodococcus Rhodochrous*", Fuel, Cilt 76, Sayı 4, s. 341-344.
- Dutrizac, J.E., MacDonald, R.J.C., 1974; "Ferric iron as a Leaching Medium", Miner. Sei. Eng., Cilt 6, Sayı 2, s. 59-100.
- Ehrlich, H.L., 1996; "Geomicrobiology", Dekker, New York.
- Erincin, E., Durusoy, T., Bozdemir, T. Ö., Yürüm, Y., 1998; "Biodesulfurization of Turkish, 3. The Effect of Lignite Type and Particle Size on Microbial Desulphurization by *Rhodococcus Rhodochrous*", Fuel, Cilt 77, Sayı 9-10, s. 1121-1124.
- Garcia Frutos, F.J., 1998; "Bacterial Leaching of Minerals", In: Mineral Processing and the Environment, Gallios, G.P., Matis, K.A.,-eds., Kluwer Academic Publishers, s. 43-72.
- Gokcay, CF., Kolankaya, N., Dilek, F.B., 2001; "Microbial Solubilization of Lignites", Fuel, Cilt 80, s. 1421-1433.
- Gomez, C, Blazquez, M.L., Ballester, A., 1999; "Bioleaching of a Spanish Complex Sulphide Ore Bulk Concentrate", Minerals Engineering, Cilt 12, Sayı 1, s. 93-106.
- Habashi, F., 2002; "Correspondence", Minerals Engineering, Cilt 15, Sayı 5, s. 307-308.
- Hsu, C.H., Harrison, R.G., 1995; "Bacterial Leaching of Zinc and Copper From Mining Wastes", Hydrometallurgy, Cilt 37, s. 169-179.
- Iglesias, N., Carranza, F., 1994; "Refractory Gold-bearing Ores: a Review of Reatment Methods and Recent Advances in Biotechnological Techniques", Hydrometallurgy, Cilt 34, s. 383-395
- Konishi, Y., Nishimura, H., Asai, S., 1998; "Bioleaching of Sphalerite by the Acidophilic Thermophile *Acidianus Brierleyf*, Hydrometallurgy, Cilt 47, s. 339-352.
- Le Roux, N.W., North, A.A. and Wilson, J.C., 1973; "Bacterial Oxidation of Pyrite", Proc. 10th Internat. Min. Proc. Congr., Inst. Min. Met., London, s. 1051-1066.
- Miller, D.M., Hansford, G.S., 1992; "Batch Biooxidation of Gold-bearing Pyrite-arsenopyrite Concentrate", Miner. Eng., Cilt 5, Sayı 6, s. 613-629.
- Nemati, M., Harrison, S.T.L., 2000; "Effect of Solid Loading on Thermophilic Bioleaching of Sulfide Minerals", J. Chem. Technol. Biotechnol, Cilt 75, s. 526-532.
- Ricketts, N.J., 1989; "Hydrometallurgical Treatment of Cu-Pb-Zn Sulphide Concentrates", In: Extraction Metallurgy'89. I.M.M., London, s. 705-720.
- Romano, P., Blazquez, M.L., Alguacil, F.J., Munoz, J.A., Ballester, A., Gonzalez, F., 2001; "Comporative Study on the Selective Chalcopyrite Bioleaching of a Molybdenite Concentrate with Mesophilic and Thermophilic Bacteria", FEMS Microbiology Letters, Cilt 196, s. 71-75.
- Rossi, G., 1990; "Biohydrometallurgy", New York: McGraw-Hill.
- Rubio, A., Garcia Frutos, F.J., 2002; "Bioleaching Capacity of an Extremely Thermophilic Culture for Chalcopyritic Materials", Minerals Engineering, Cilt 15, s. 689-694.
- Salameh, M., Özcengiz, G., Atalay, Ü., Özbayoğlu, G., Alaeddinoğlu, G., 1999; "Enhanced Recovery of Silver Artvin-Kafkasör ore by Microbial Treatment", Biohydrometallurgy, s. 493-499
- Sandström, A., Petersson, S., 1997; "Bioleaching of a Complex Sulphide Ore with Moderate Thermophilic and Extreme Thermophilic Microorganisms", Hydrometallurgy, Cilt 46, s. 181-190.
- Seifelnassr, A.A.S. ve Abouzeid, A.Z.M., 2000; "Cevher Hazırlamada Yeni Eğilimler: Bakteriyel Aktivitelerin Kullanımı", Ore Dressing, Cilt 4, s. 17-41.

Silverman, M.P., Ehrlich, H.L., 1964; "Microbial Formation and Degradation of Minerals", Adv. Appl. Microbiol, Cilt 6, s. 153-206.

Silverman, M.P., 1967; "Mechanism of Bacterial Pyrite Oxidation", J. Bacteriol, Cilt 94, s. 1046-1051.

Suzuki, I., 2001; "Microbial Leaching of Metals From Sulfide Minerals", Biotechnology Advances, Cilt 19, s. 119-132.

Torma, A.E., 1977; "The Role of *Thiobacillus Ferrooxidans* in Hydrometallurgical Processes", Adv. Biochem. Eng., Cilt 6, s. 1-37.

Ubal dini, S., Vegliò, F., Tora L, Abbruzzese, C, 1997; "Biooxidation of Arsenopyrite to Improve Gold Cyanidation: Study of Some Parameters and Comparison With Grinding", Int. Mineral Process, Cilt 52, s. 65-80.

Ubal dini, S., Vegliò, F., Beolchini, F., Toro L, Abbruzzese, C, 2000; "Gold Recovery From a Refractory Pyrrhotite Ore By Biooxidation", International Journal of Mineral Processing, Cilt 60, Sayı 3-4, s. 247-262.