

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALKOPİ RİT FLOTASYONUNDA BAKTERİYEL
ŞARTLANDIRMANIN MİNERAL YÜZEYİNE ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Maden Müh. H. Mustafa TARKAN**

Anabilim Dalı : MADEN MÜHENDİSLİĞİ

**Program : CEVHER KÖMÜR HAZIRLAMA VE
DEĞERLENDİRME**

HAZİRAN 2002

**KALKOPİ RİT FLOTASYONUNDA BAKTERİYEL
ŞARTLANDIRMANIN MİNERAL YÜZEYİNE ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Maden Müh. H. Mustafa TARKAN
505981016

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Mayıs 2002

Tez Danışmanı : Y. Doç. Dr. A. Ekrem YÜCE
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK
Prof. Dr. İlek HEPERKAN

HAZİRAN 2002

ÖNSÖZ

Bu araştırmayı yapma imkânı sağlayan Cevher- Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Güven ÖNAL'a; araştırmalarımla sırasında bilgileri ile bana yol gösteren, çalışmalarımı yönlendiren ve sonuçların yorumlanması sırasında büyük katkıları gördüğüm tez danışmanım Y. Doç. Dr. A. Ekrem YÜCE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım

İTÜ Gıda Mühendisliği Mikrobiyoloji Laboratuvarları'nda bana çalışma izni veren Prof. Dr. Dilek HEPERKAN'a, özellikle bakterilerin yetiştirilmesi ve deneye hazırlığı aşamasında yardımlarını esirgemeyen Yük. Gıda Müh. Funda KARBANCI OĞLU'na ve teknisyen Levent DİNÇER'e ve çalışmalarım değerli eleştiri ve yönlendirmeler yapan Prof. Dr. Suna ATAK ve Prof. Dr. Fatma ARSLAN'a, mineralojik analizlerin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Vecihi GÜRKAN'a, sonuçların yazılması sırasında emeğini esirgemeyen Dr. Ali m GÜL'e teşekkür ederim

Deneyisel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen tüm Cevher ve Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı Hemenlarına teşekkürlerimi sunarım

Tez çalışmam maddi olarak destekleyen İTÜ Araştırma Fonu Başkanlığı'na ve Prof. Dr. M. Sabri ÇELİK'e ve tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Maden Mühendisi Ghat FIRAT'a teşekkür ederim

Bugünlere gelmemde çok büyük emekleri geçen aileme sonsuz şükranlarımı sunarım

Mayıs, 2002

H. Mustafa TARKAN

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	IV
ŞEKİL LİSTESİ	V
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Bakır	3
2.1.1. Bakır Yataklarının Oluşumu	4
2.1.1.1. Magma ve Magma Ekinliğine Bağlı Yataklar	4
2.1.1.2. Cu-Pb-Zn-Ag-Fe Sülfür Birlikleri ve Filonları	4
2.1.1.3. Katmanlı Volkanik Buğu, Denizel Volkanik Tortul veya Karasal Volkanik Cu-Pb-Zn-Ba-Fe Birliği	4
2.1.1.4. Katmanlı Denetimli Zn-Pb-Cu Yatakları	5
2.1.1.5. Başkalaşım İlişkili Cu-Pb-Zn Birliği	5
2.1.1.6. Okyanus Sırtlarında Oluşan Cu-Pb-Zn Birliği	5
2.1.2. Bakır Rezervleri	5
2.1.3. Bakır Mineralleri	7
2.1.4. Bakır Cevherleri Üretimi	9
2.1.5. Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilmesi	10
2.1.5.1. Fiziksel Zenginleştirme Yöntemleri	11
2.1.5.2. Flotasyonla Zenginleştirme	11
2.1.5.3. Kimyasal Zenginleştirme Yöntemleri	13
2.2. Bakteriler	15
2.2.1. Thiobacillus Grubu Bakteriler	17
2.2.2. Biyolojik Prosesler	20
2.2.3. Bakteri ve Mineral Yüzeyi Arasındaki Etkileşim	21
2.2.4. Bakteriyel Faaliyeti Etkileyen Parametreler	24
2.2.5. Bakterilerin Cevher Hazırlamadaki Kullanım Alanları	29
2.2.6. Bakteri Kullanımı ile Metal Üretimi	30
2.2.7. Bakterilerin Cevher Hazırlamadaki Diğer Kullanım Alanları	35
2.2.8. Bakteriyel Oksidasyonun Kullanıldığı İç Yöntemleri	37
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
3.1. Numunenin Fiziksel Özellikleri	38
3.2. Numunenin Kimyasal Özellikleri	41
3.3. Numunenin Mineralojik Özellikleri	41
3.4. Flotasyon Deneyleri	44
3.4.1. Kolektörsüz Flotasyon Deneyleri	45
3.4.2. Kolektör ile Yapılan Flotasyon Deneyleri	46

3.5. Bakteriyel Şartlandırma ve Flotasyon Deneyleri	48
3.5.1. Besi yeri	49
3.5.2. Sterilizasyon	50
3.5.3. Deneylerde Kullanılan Bakteri ve Üretilmesi	51
3.5.4. Bakteri Sayımı	54
3.5.5. İnkübatör Karıştırma Hızının Flotasyona Etkisi	55
3.5.6. Kondüsyonlama Süresinin Flotasyona Etkisi	57
3.5.7. Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Flotasyon Deneyleri	58
3.5.8. Tane Boyutunun Flotasyona Etkisi	59
3.5.9. Katı / Sıvı Granının Flotasyona Etkisi	61
3.5.10. DENVER Flotasyon Hücresi nde Yapılan Deneyler	62
3.5.10.1. Direkt Selektif Flotasyon Deneyi	62
3.5.10.2. Bakteriyel Şartlandırma Sonrası Flotasyon Deneyi	63
4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARININ İRDELENMESİ	65
4.1. Numune Özelliklerine Ait Verilerin İncelenmesi	66
4.2. Hali hazırda Hücresi nde Gerçekleştirilen Çalışmaların İrdenmesi	66
4.3. Denver Hücresi nde Yapılan Çalışmaların İrdenmesi	68
5. SONUÇLAR	70
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	78

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Ülkelere göre dünya bakır rezervleri	6
Tablo 2.2. Doğada bulunan belli başlı bakır mineralleri	7
Tablo 2.3. Yıllara Göre Dünya Bakır Cevheri Üretimi	9
Tablo 2.4. Türkiye’de faaliyet gösteren bakır üretici şirketlerinin yıllık bakır konsantresi üretimi ve tenörleri	10
Tablo 2.5. Kemolitotrof bakterilerinin sıcaklık aralığına göre sınıflandırılması	17
Tablo 2.6. Thiobacillus ferrooxidans üretmesi için gerekli besiyerikimyasal kompozisyonları	19
Tablo 2.7. Metal liç ve oksitleme proseslerinde kullanılan bazı bakteriler ve özellikleri	21
Tablo 2.8. Bakteriyel adaptasyonun liç işlemine etkisi	28
Tablo 2.9. Biyolojik proseslerin kullanıldığı altın zenginleştirme tesisleri	33
Tablo 2.10. Biyolojik proseslerle ekonomik olarak işletilen bazı bakır yatakları	34
Tablo 3.1. Deney numunesine ait boyut dağılımı	39
Tablo 3.2. Deneysel çalışmalara esas olan numuneye ait boyut dağılımı	40
Tablo 3.3. Deney numunesine ait zeta potansiyel değerleri	41
Tablo 3.4. Deney numunesine ait kimyasal analiz sonuçları	42
Tablo 3.5. Kollektörsüz flotasyon deneylerinin sonuçları	45
Tablo 3.6. KAX kullanılarak yapılan flotasyon deney sonuçları	47
Tablo 3.7. 9K besiyerine ait özellikler	50
Tablo 3.8. Karıştırma hızının etkisinin incelendiği deney sonuçları	56
Tablo 3.9. Kondüsyonlama süresinin etkisinin incelendiği deney sonuçları	57
Tablo 3.10. Bakteri sayısının belirlenmesi üzerine yapılan deney sonuçları	59
Tablo 3.11. Tane boyutunun etkisinin incelendiği deney sonuçları	60
Tablo 3.12. Katı/Sıvı oranının etkisinin incelendiği deney sonuçları	61
Tablo 3.13. Direkt selektif flotasyonun uygulandığı deney sonuçları	63
Tablo 3.14. Bakteriyel oksidasyon + selektif flotasyonun uygulandığı deney sonuçları	64

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1.	Kalkopirit mineralinin kristal yapısının şematik gösterimi	8
Şekil 2.2.	Bakterilerin üreme eğrisi	19
Şekil 2.3.	Doğrudan etki, dolaylı etki ve iki mekanizmanın birlikte etkisinin şematik gösterimi	23
Şekil 2.4.	Jarosit oluşumuna ait Eh-pH diyagramı	26
Şekil 2.5.	BI OX prosesine ait akım şeması	32
Şekil 2.6.	Siyanüri zasyon yöntemi ile altın kazanımına bakteriyel oksidasyonun etkisi	33
Şekil 2.7.	Cevherin tenörüne göre uygulanabilir bakteriyel oksidasyon yöntemlerini gösteren akım şeması	37
Şekil 3.1.	Murgul konsantratörüne ait numunenin elek altı eğrisi	39
Şekil 3.2.	Deneysel çalışmalara esas olan numuneye ait elek altı eğrisi	40
Şekil 3.3.	Deney numunesine ait zeta potansiyel eğrisi	41
Şekil 3.4.	Konsantratör numunesi (-210+74µm) kalkopirit (kp), pirit (py)	43
Şekil 3.5.	Konsantratör numunesi (-74+38µm) kalkopirit (kp), pirit (py)	43
Şekil 3.6.	Deney numunesi (-210+74µm) kalkopirit (kp), pirit (py)	43
Şekil 3.7.	Deney numunesi (-74+38µm) kalkopirit (kp), pirit (py)	43
Şekil 3.8.	Deneylerde kullanılan Halli nörd hücresi	44
Şekil 3.9.	Kollektörsüz flotasyonda pH Verim ilişkisi	46
Şekil 3.10.	KAX ile yapılan flotasyon deneylerinde pH Verim ilişkisi	47
Şekil 3.11.	Kollektörsüz ve KAX ile yapılan deneylerin birlikte gösterimi	48
Şekil 3.12.	Deneylerde kullanılan BÜHLER marka inkübatör	52
Şekil 3.13.	Bakteriyel kondüsyonlama sırasındaki karıştırma hızının flotasyon verimine etkisi	56
Şekil 3.14.	Bakteriyel kondüsyonlama süresinin flotasyon verimine etkisi	58
Şekil 3.15.	Bakteri sayısının flotasyon verimine etkisi	59
Şekil 3.16.	Bakteriyel kondüsyonlama sırasındaki tane boyutunun flotasyon verimine etkisi	60
Şekil 3.17.	Bakteriyel kondüsyonlama sırasındaki K/S oranının flotasyon verimine etkisi	62

ÖZET

1940’larda demir ve sülfürü oksitleyen bakterilerin tanımlanması ve karakterizasyonu ile madencilik ve metalurji uygulamalarında yeni fırsatlar ve çalışma alanları doğmuştur. Günümüz biyohidrometalurjisinin ilgi alanı, bilinen liç tekniklerinin iyileştirilmesi, mikroorganizmaların minerallerin flokülasyon ve flotasyonunda kullanımı ve bu teknolojilerin çevre uygulamalarına aktarılmasını kapsamaktadır.

Flotasyon, minerallerin yüzey özellik farklarını temel alarak ayırma yapılan bir zenginleştirme işlemidir. Flotasyon prosesinde suda ıslanmayan yüzeye sahip olan mineraller (hidrofobik), flotasyon hücresinin altından verilen hava kabarcıklarına yapışarak köpük adı verilen formda yüzeye doğru hareket ederler. Bunun tersine, suda ıslanan yüzeye sahip olan mineraller ise (hidrofilik) flotasyon hücre tabanından verilen kabarcıklara tutunamadıkları için artık formunda alt kısma çökerler. Anlaşılabilir bir flotasyon sistemi elde etmek için, mineral yüzeylerinin fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinin çalışılarak bulk fazlarının kompozisyonu üzerine etkilerinin ortaya konulması gerekmektedir.

Hızlı endüstriyelleşme nedeniyle metallerle olan gereksinim sürekli olarak artmaktadır. Bu nedenle, özellikle baz metalleri içeren düşük tenörlü kompleks yapılı cevherlerin prosesleri daha fazla önem kazanmıştır. Biyolojik proses teknikleri bu tür cevherlerin işlenmesinde alternatif olacak özelliklere sahiptir. Ayrıca; siyanür, hidro-sülfürler, dikromatlar,... vb. gibi klasik inorganik kimyasallarla karşılaştırıldığında, bakteriler toksik olmayıp, çevreye zararlı değildirler. Bu sebeple, günümüzde, mineral tanelerinin yüzey özelliklerine müdahale ederek kolay yüzeyebilir nitelik kazandırmak amacıyla, bakterilerin kullanıldığı alternatif yaklaşımlar daha fazla önem kazanmaktadır. Birçok araştırma Thiobacillus ferrooxidans’da dahil olmak üzere belli özellikteki bakterilerin minerallerin flotasyon özelliklerini etkileyebileceğini göstermektedir.

Thiobacillus ferrooxidans; aerobik, asidofilik, ototrofik, Gram negatif bakteridir. Bu bakteri 0,5 µm genişliğinde ve 2 µm uzunluğunda ve çubuk şeklindedir. En iyi gelişme pH’sı 2,0 olup 1,5-5,0 pH aralığında aktiftir. Thiobacillus ferrooxidans çok değişik doğal ortamlarda bulunur, ancak sülfür minerallerinin bulunduğu ortamlarda rahatça üreyebilir. Bu türler sadece inorganik sülfür bileşiklerini kullanmakla kalmayıp Fe^{+3} iyonlarını da devamlı olarak oksitleyebilirler. Bu organizmanın pek çok türü izole edilmiş olup farklılıkları elementel sülfür veya çeşitli sülfür minerallerini oksitleme kapasitelerine bağlıdır.

Bu tez kapsamında bakteriyel şartlandırmanın kalkopirit yüzeyine etkisi üzerine deneyler yapılarak, bakteri sayısı, kondüsyonlama süresi, katı-sıvı oranı ve tane boyutu gibi parametreler denenmiştir.

SUMMARY

The identification and characterization of iron and sulphur oxidizing bacteria in 1940s opened new possibilities and challenges for the mining and metallurgical industries. Current trends in bihydrometallurgy include improvements in leaching techniques adopted, use of microorganisms in flocculation and flotation of minerals as well as application of this technology to environmental remediation processes.

Flotation is known as one of the methods, which can separate minerals on the basis of differences in the mineral surface properties. In the flotation process, mineral particles with hydrophobic surfaces attach to air bubbles generated at the bottom of a flotation column and float up to form a froth at the top of the column. In contrast, particles with hydrophilic surfaces do not attach to bubbles and sink to the bottom forming a tailing. To gain an understanding of the flotation system, it is necessary to study the chemical and physicochemical properties of mineral surfaces and to establish the effect of changes in composition of bulk phases.

Due to rapid industrialization the demand for metals has been steadily growing worldwide. Consequently, it has become necessary to process low grade ores with complex mineralogy, particularly with respect to base metals. Bio processing techniques have alternative features for treating such complex ores. Additionally, compared to the conventional inorganic reagents such as cyanides, hydrosulphides, dichromates, etc., bacteria is nontoxic and environmentally benign. Therefore, recently, much attention has focused on an alternative approach involving the use of bacteria to modify the floability of mineral particles. Many investigations have suggested that certain types of bacteria including *Thiobacillus ferrooxidans*, may affect floability for several types of minerals.

Thiobacillus ferrooxidans is an aerobic, acidophilic autotrophic, Gram-negative, bacterium. It is a rod-shaped bacterium approximately of 0.5 μm in width and 2 μm in length. This bacterium is active over a pH range of 1.5-5 with optimum growth at pH 2.0. It can be found in a wide range of natural environments, but it can readily be detected where there are concentrations of sulphide minerals. *Thiobacillus ferrooxidans* is able not only to utilize inorganic sulphur compounds but also ferrous iron simultaneously as oxidizable inorganic substrates. Many strains of this organism have been isolated, and their differentiation is based upon their capacity either to oxidize elemental sulphur or various sulphide minerals.

In this thesis the effect of bacterial conditioning of chalcopyrite was studied and effect of number of bacteria, conditioning time, solid-liquid ratio and particle size were investigated.

1. GİRİŞ

Dünyada endüstriyelleşmenin gelişimine paralel olarak özellikle bazı metallere olan gereksinim ve tüketim oranları giderek artmaktadır. Ancak yüksek metal içerikli cevher rezervlerinin azalması ise bu talebi karşılamak için düşük metal içerikli ve ince boyutlarda serbestleşebilen kompleks yapılı cevherlerden üretim zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır. Bilinen cevher zenginleştirme yöntemleri bu tip cevherlerin zenginleştirilmesinde zaman zaman yeterli olmamaktadır. Bu nedenle günümüzde cevher hazırlama işlemleri daha çok önem kazanmış ve yeni bir takım proseslerin geliştirilmesi sağlanmıştır.

Bakırın teknolojik önemde vazgeçilmez hammaddeler grubunda ve Türkiye'nin önemli ihracat girdilerinden biri olması, bakır madenciliği ve üretimi ile ilgili politikalarını bilimsel verilere dayanarak yapma zorunluluğunu getirmektedir. Mevcut üretim ve ihracat trendinin artırılmasının yolu, yeni rezervlerin belirlenip işletmeye alınmasında veya düşük tenörlü cevherlerin ekonomik olarak işletilebileceği teknolojilerin geliştirilmesinden ve/veya kullanılmasından geçmektedir.

Cevher hazırlama alanında, bakterilerin kullanıma yönelik araştırmaların kökeni oldukça eski tarihlere dayanmaktadır. Uzun yıllar araştırmalar bazında sürdürülen çalışmalarda, demir ve kükürt bileşimindeki minerallerin oksidasyonu, altın ve bazı metallerin kazanımında liç uygulamaları ve kömürden kükürtün uzaklaştırılması konularında çok sayıda araştırma sonuçları yayımlanmıştır. Geçtiğimiz son 15 yılda ise özellikle bakır ve altın kazanımında bakteri uygulamalarına ilişkin endüstriyel uygulamalar görülmektedir.

Bakteriyel uygulamaların pratikliği, hiçbir çevresel etkilerinin olması avantajlarını oluştururken; bakterilerin yaşama koşullarının belirli pH ve sıcaklık değerlerinde sınırlı olması uygulamada dezavantajlar olarak ortaya çıkmaktadır. Herşeye rağmen gelecekte cevher hazırlama proseslerinde bakteriyel uygulamaların önemini giderek artacağı düşünülmektedir. Birçok parametresi bilimsel olarak ortaya konmuş

olmasına karşın, bakteriyel proses mekanizmalarında halen açıklanmayı bekleyen noktaları olduğu da, bu konuda birçok çalışmanın sürdürüleceğine işaret etmektedir.

Tez çalışmasında *Thiobacillus ferrooxidans* bakterisinin kalkopirit minerali yüzeyine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan deneylerde Katı / Sıvı oranı, bakteri sayısı, karıştırma süresi, tane boyutu ve karıştırma hızı değişken parametreler olarak alınmıştır. Çalışmanın amacı elde edilen sonuçlarla, bakteriyel kondüsyonlanma; kalkopirit flotasyonuna etkisi, kalkopirit ile piritin flotasyonla ayrılmasına olan etkisinin incelenmesi ve kalkopirit mineral konsantrlerinden bakteri liçisi ile metal kazanım sırasında ileride bu konuda yapılacak olan çalışmalara ışık tutmaktır.

Tez, giriş, genel bilgiler, deneysel çalışmalar, deneysel çalışma sonuçlarının irdelenmesi ve sonuçları kapsayan beş bölümden oluşmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bakır

Demir dışı metaller içerisinde alüminyumdan sonra en fazla kullanılan ve yer kabuğunda ortalama 50 ppm oranında bulunan bakırın, doğada maden yatağı oluşturma yeteneği diğer minerallerden oldukça fazladır. Kristal yapısı kübik olan bakır, kırmızımsı renkte, ısıyı ve elektriği çok iyi ileten bir metal olup, kopmaksızın şekil değişikliğine uğrayan en sünek metallerden biridir. Bakır elementinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ait bazı veriler aşağıda verilmiştir [1].

Simgesi	: Cu
Atom Numarası	: 29
Atom Ağırlığı	: 63.54
Değerliği	: +1 ve +2
Sertliği	: 2.5-3
Özgül Ağırlığı	: 8.92-8.93 g/cm ³
Ergime Noktası	: 43 Kcal/kg
Kristal Şekli	: Kübik
Isı İletkenliği	: 0.934 cal/cm ² cm/s/°C
Özdirenci	: 1.72 µΩcm

2.1.1. Bakır Yataklarının Oluşumu

Bakır yataklarının oluşumu alt gruplarıyla birlikte aşağıdaki bölümlerde verildiği şekilde sınıflandırılabilir [1].

2.1.1.1. Magma ve Magma Etkinliğine Bağlı Yataklar

Bu gruptaki bakır yataklarını; Fe-N-Cu sülfürlerden oluşan, bazik sokulumlara ve özellikle noritik gabrolara bağlı olan, serpinti ve masif yapılı bazik ultrabazik kayalara bağlı Fe-N-Cu sülfür birliği tipi yataklar, porfirik kuvars monzonit, granodiorit ve volkanik türevelerine bağlı porfir türü Cu-Mo sülfür birliği tipi yataklar ve %50-90 oranında kalsit-dolomit içeren, alkali özellikli ve sokulum lav ve püskürükler halinde olabilen karbonatitlere bağlı Fe-Cu-Zn-Pb sülfür ve Fe-Ti oksit tipi yataklar olarak sınıflandırılabilir. Bulunduğu yerler: Sudbury, Monitoba, Kanada; Çatak-Topuk-Orhangazi (Zühür), Türkiye.

2.1.1.2. Cu-Pb-Zn-Ag-Fe Sülfür Birlikleri ve Filonları

Bu tür yataklar kata-mezo-epitermal koşullarda oluşmakta, sokulum türü filonlar yaşlı granit-granodioritler ile ilişkili olmaktadır. Püskürük türü filonlar ise andezit, dasit, riyolit gibi püskürüklerle ilişkilidir. Bu tür yataklar iklimi topografik koşullar ve yeraltı su seviyesinin uygun olduğu ortamlarda gelişmektedir. Malakit, azurit, küprit, nabit bakır, krizokol, seruzit, simonit, anglezit, limonit oksidasyon kuşağının, bornit, kalkozin, kovelin ve arjanit ise sedimentasyon kuşağının belirleyicileridir. Bulunduğu yerler: İskandinav ülkeleri; Çanakkale – Yenice.

2.1.1.3. Katmanlı Volkanik Buğu, Denizel Volkanik Tortul veya Karasal Volkanik Cu-Pb-Zn-Ba-Fe Birliği

Bu tür yataklar çoğunlukla denizel ortamlarda gelişen volkanizma türleri ile denizel tortullar içinde izlenmektedir. Çok uzun zaman aralığında, birçok kez yenilenen oluşum evrelerinde gelişmiş olup, genellikle volkanik evre ile başlamasına rağmen, yatağın özelliklerini volkanik tortul sonrası gelişen ortam koşulları belirlemektedir. Diyajenez ve başkalaşıma maruz kalabilen bu yataklar, en sık ve en yaygın gözlenen yataklardan biridir. Bulunduğu yerler: Koroko, Japonya; Sirt – Madenköy.

2.1.1.4. Katmanlı Denetimli Zn-Pb-Cu Yatakları

Bu tür yataklar; U-V-Cu kumtaşı birliği ve kireçtaşı, dolomit Zn-Pb-Cu birliği şeklinde sınıflandırılmaktadır. U-V-Cu kumtaşı birliğini oluşturan yataklar sul u ortam t ort ulları içerisinde yerleşmiş olup; uranyum vanadyum ve bakır açısından önemli dirler. Kireçtaşı, dolomit Zn-Pb-Cu birliğindeki yataklar ise kireçtaşları içi nde açılı-açısız uyumsuzlukların alt veya üst düzeyinde gelişirler. Genellikle magmatik etkinlik görülmez ve magmatik etkinlikle herhangi bir ilişkisi yoktur. Bulunduğu yerler: Dzherkazgan-Itauz-Sarioba, Kazakistan

2.1.1.5 Başkal aşım lı ilintili Cu-Pb-Zn-Fe Birliği

Bu tür yataklar; kontakt metamorfik ve metazomatik Pb-Zn-Cu birliği ve bölgesel başkal aşım Cu-Pb-Zn birliği şeklinde sınıflandırılmaktadır. Kontakt metamorfik ve metazomatik Pb-Zn-Cu birliğindeki yataklar, magmatik sokulumların ya kayaç dokanalarında yada kayaç içinde dokanağa yakın bölgede, özellikle sokulumdan türeyen sıcak sul u çözelti ve gazların sokulum sıcaklığının etkisine bağlı olarak hidrotermal ortam ı vasıtasıyla oluşmaktadır. Bulunduğu yerler: Quebec-Norandada Horn Madeni, Kanada; Balıya, Keban Türkiye.

2.1.1.6 Okyanus Sırtlarında Oluşan Cu-Pb-Zn Birliği

Bu tür yataklar; deniz tabanında, sıcak tuzlu su getirenlerinin çökmesi ve yine deniz tabanında, çeşitli metalleri bünyesinde barındıran sülfür gayzerlerinin çökmesi sonucunda oluşmaktadır. Bulunduğu yerler: Orta Atlantik Sırtı

2.1.2 Bakır Rezervleri

Dünyadaki bakır üretiminin hemen hemen tamamı sülfürlü bakır cevherlerinden karşılanmaktadır. Tablo 2.1.'de Dünya bakır rezervlerinin ülkelere göre görünür rezerv (bir maden yatağının yapılan jeolojik incelemeler ve sondajlarla kesin olarak özellikleri bilinen ve günümüz koşullarında ekonomik olarak işletilebilecek olan miktarı) ve baz rezerv (görünür + muhtemel rezerv olarak saptanmış, ancak günümüz koşullarında ekonomik olarak işletilmesi mümkün olmayan rezerv) dağılımı verilmiştir.

Tablo 2.1. Ükelere göre dünya bakır rezervleri (x 1000 ton bakır metali) [1]

Ükeler	Görünür Rezerv	Baz Rezerv
ABD	45000	90000
Avustralya	7000	23000
Kanada	11000	23000
Şili	88000	163000
Endonezya	11000	15000
Filipinler	7000	11000
Güney Afrika	2000	13000
Kazakistan	14000	20000
Peru	7000	25000
Polonya	20000	36000
Papua Yeni Gine	4000	14000
Rusya	20000	30000
Türkiye	4000	7000
Zaire	10000	30000
Zambiya	12000	34000
Diğer Ükeler	46000	72000
Dünya Toplam	314000	617000

2.1.3 Bakır Mineralleri

Doğada 250'ye yakın bakır minerali olmasına karşın bunlardan ancak 10-15 tanesi ekonomik değer taşımaktadır. Doğada bulunan belli başlı bakır mineralleri Tablo 2.2'de verilmektedir [1].

Tablo 2.2 Doğada bulunan belli başlı bakır mineralleri [1]

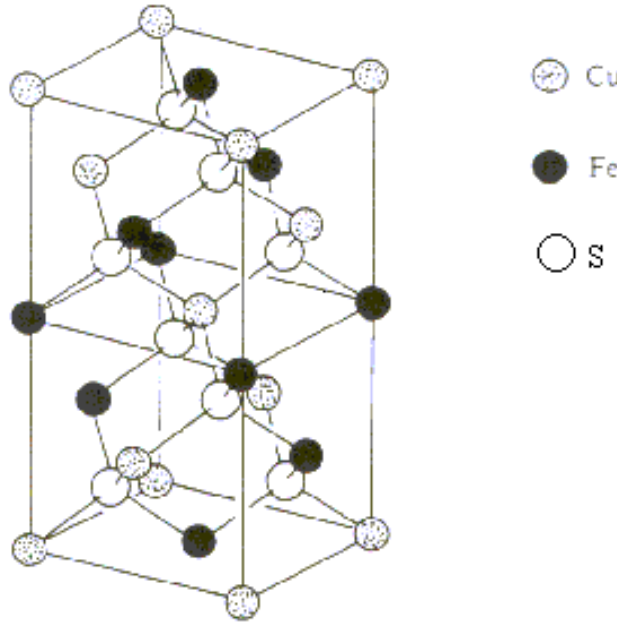
Mineral	Bileşimi	Cu İçeriği %
Saf Bakır	Cu	100.0
Oksitli mineraller		
Kuprit	Cu_2O	88.8
Tenorit	CuO	79.9
Malakit	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	57.3
Azurit	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55.1
Krizokol	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.0
Antlerit	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	54.0
Brokantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56.2
Atakamit	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	59.4
Kalkantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.4
Sülfürlü mineraller		
Kalkopirit	CuFeS_2	34.5
Bornit	Cu_5FeS_4	63.3
Kalkozin	Cu_2S	79.8
Kovelin	CuS	66.4
Kompleks mineraller		
Enargit	$\text{Cu}_3(\text{As, Sb})\text{S}_4$	48.3
Tetrahedrit	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	52.1
Tenarit	$\text{Cu}_8\text{As}_2\text{S}_7$	57.0
Burnonit	PbCuSbS_3	31.9
Stannit	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	29.5

Deneyisel çalışmalarda kullanılan bakır cevherinin ana minerali kalkopirit olduğundan dolayı, aşağıda kalkopirit ile ilgili bazı özellikler verilmektedir.

Kalkopirit en yaygın olarak bulunan sülfürlü bakır minerali olup, aynı zamanda bakırın en önemli kaynağıdır. Sülfür cevherlerinin büyük bir kısmı içerisinde kalkopirit mevcuttur. Ancak mezotermal ve hipotermal damar yatakları büyük miktarlarda kalkopirit içerirler ve bazı hallerde çok önemli kalkopirit yatakları da oluştururlar. Tortul kayaçların içerisinde de az miktarda kalkopirit, pirit ve diğer sülfürlerle birlikte bulunur [1, 2].

Kalkopirit granitik ve tonalitik kayaçları içerisinde porfiri kökenli olarak molibden ile birlikte bulunur. Özellikle ada yaylarında volkanizma ile doğrudan ilişkili olarak volkanik hidrotermal ve volkanik eksalatif olarak da çok önemli kalkopirit yatakları gelişmiştir. Türkiye'nin bakır oluşumlarının çoğunluğu bu tür volkanik kökenli yataklardır.

Tetragonal sistemde oluşan kalkopiritin kristal yapısı Şekil 2.1.'de verilmiştir. Kristalleri nadir olup, boşlukci darlarında rastlanır. Ayrıca masif ve dissemine taneler halinde bulunur. Sertliği, Mohs skalasına göre 3.5-4 civarındadır. Yoğunluğu 4.28 olup, pirinç sarısı, kahverengi alacalı renklerde bulunur. Gözgi rengi ise yeşilimsi siyahtır. Kalkopirit %34.64 Cu, %30.42 Fe ve %34.94 S içerir. Bazı kimyasal analizlerde iz elementleri olarak Ag, Au, Se ve Tl'ye rastlanmaktadır [2].



Şekil 2.1. Kalkopirit mineralinin kristal yapısının şematik gösterimi [2]

2.1.4 Bakır Cevherleri Üretimi

Bakır cevherlerinin üretimi giderek artan bir eğilim göstermektedir. Tablo 2.3.'de yıllara göre dünya bakır cevheri üretimi ve Türkiye'deki yıllık bakır konsantresi üretimi ve tenörleri ile ilgili bilgiler ise Tablo 2.4'de verilmektedir.

Tablo 2.3 Yıllara Göre Dünya Bakır Cevheri Üretimi (x1000 ton bakır)[1, 3]

Ülkeler	1996	1997	1998	1999	2000
Avustralya	547.3	558.0	607.0	718.9	829.0
Kanada	688.4	657.9	692.0	620.1	634.2
Şili	3115.7	3392.0	3686.8	4382.6	4603.4
Meksika	340.7	391.1	384.6	381.2	390.1
Peru	484.2	506.3	483.3	536.4	553.5
ABD	1920.0	1940.0	1860.0	1600.0	1472.8
Bulgaristan	84.8	75.5	75.6	89.0	76.0
Polonya	422.3	414.8	436.2	463.0	456.2
Portekiz	107.6	106.5	114.6	99.5	76.3
Rusya	593.4	588.2	572.0	510.0	525.0
Çin	563.7	623.5	614.6	648.2	579.9
Endonezya	525.7	548.3	809.0	785.9	1004.6
İran	103.0	118.7	128.3	132.0	166.2
Kazakistan	250.2	316.2	338.6	373.5	436.0
Güney Afrika	188.3	185.6	187.8	161.0	147.6
Zambiya	362.5	347.2	314.9	270.0	241.2
Diğer Ülkeler	784.7	728	852.2	934	1021
Toplam Üretim	11082.5	11497.8	12157.5	12705.3	13213.1

Tablo 2.4 Türkiye’de faaliyet gösteren bakır üretici şirketlerinin yıllık bakır konsantresi üretimi ve tenörleri [4]

Bölge / Şirket Adı	Yıllar	1994	1995	1996	1997	1998
Er gani	M kt ar, ton	10, 492	3, 514	22, 633	25, 319	23, 811
	Tenör, %Cu	19, 28	21, 00	19, 70	23, 08	23, 14
Küre	M kt ar, ton	35, 094	32, 000	23, 500	42, 400	42, 400
	Tenör, %Cu	16, 65	17, 70	17, 24	16, 38	17, 25
Mır gul	M kt ar, ton	117, 509	98, 628	100, 317	80, 659	103, 349
	Tenör, %Cu	22, 43	22, 31	22, 99	22, 48	22, 18
Kut l u lar	M kt ar, ton	11, 918	12, 010	-	-	-
	Tenör, %Cu	15, 57	14, 47	-	-	-
De mır Export A Ş	M kt ar, ton	1, 482	6, 872	12, 316	10, 308	-
	Tenör, %Cu	19, 61	20, 42	20, 66	20, 35	-
Çayeli Maden A Ş	M kt ar, ton	13, 360	61, 548	80, 678	128, 876	113, 393
	Tenör, %Cu	23, 00	22, 63	21, 40	22, 69	23, 99
Topl a m	M kt ar, ton	189, 855	214, 572	239, 444	287, 562	20, 48
	Tenör, %Cu	19, 16	21, 12	21, 46	20, 48	22, 25

2.1.5 Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

Bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel zenginleştirmede mineraller arasındaki özgül ağırlık, fotoelektrik duyarlılık, manyetik duyarlılık, kimyasal zenginleştirmede ise mineraller arasındaki çözünürlük farkından yararlanılmaktadır. Fizikokimyasal yöntemlerle (flotasyon) zenginleştirmede minerallerin farklı yüzey özellikleri göstermelerinden faydalanılmaktadır.

2.1.5.1. Fiziksel Zenginleştirme Yöntemleri

Bir cevher içerisindeki minerallerin, özgül ağırlık farkı, manyetik duyarlılık farkı gibi çeşitli fiziksel özellik farklarından yararlanılarak yapılan zenginleştirme'dir. Günümüzde bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde fiziksel yöntemler, özellikle nihai zenginleştirme öncesi iri boyutlarda artık atılması amacıyla uygulanmaktadır. Ön zenginleştirme sonucunda iri boyutta teneviz bir artık atılmakta ve elde edilen kaba konsantre, flotasyon için gerekli serbestleşme boyutuna öğütülerek nihai olarak zenginleştirilmektedir. Bu sayede öğütme ünitesine ve nihai zenginleştirmenin yapıldığı kimyasal ve fiziko-kimyasal proseslere giren malzeme miktarı azalmakta ve işlem masrafları düşmektedir. Ülkemizde Küre ve Murgul yörelerine ait dissemine yapıları bakır cevherlerinin ön zenginleştirilmesi ile ilgili bir çalışmada (-9+1 mm) boyut grubunda, ekonomik olarak teneviz bir artık atıldığı belirtilmektedir [5].

2.1.5.2. Flotasyonla Zenginleştirme

Ekonomik değer taşıyan sülfürlü bakır minerallerinin flotasyonla zenginleştirilmesinde, toplayıcı olarak ksantatlar, ditiyofosfatlar ve merkaptanlar; köpürtücü olarak ise çamaşır, kresilik asit, poliglikoller ve alkoller kullanılmaktadır. Sülfürlü cevherlerin orta derecede okside olması durumunda liç-çöktürme-flotasyon yöntemi kullanılabilir [6, 7, 8].

Toplu-Seçimli Flotasyon

Sülfürlü minerallerin kendi aralarında çok küçük, gang mineralleri ile daha iri boyutlarda serbestleşmeleri durumunda önce flotasyonla gang mineralleri uzaklaştırılır ve elde edilen kaba konsantre tekrar öğütülerek sülfür mineralleri seçimli flotasyonla birbirlerinden ayrılması sağlanır. Bu durumda toplu flotasyon, seçimli flotasyona göre daha avantajlıdır. [6]

Seçimli Flotasyon

Basit yapıları sülfürlü bakır cevherleri genellikle pirit ve pirotin gibi demir sülfürlerle birlikte bulunmaktadır. Cevherde pirit-pirotin oranı fazla ve cevher sadece kısmi oksidasyona uğramışsa bakır sülfürler genellikle seçimli flotasyonla zenginleştirilmektedir. Kompleks sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesi, genellikle seçimli flotasyonla gerçekleştirilmektedir. Seçimli flotasyonda önce doğal olarak

hidrofob olan sülürler yüzdüröl nekte diğer sülürler ise uygun bastırıcılar kullanılarak bastırıl naktadır. [6 7]

Değerli mineral olarak galen, sfalerit ve piriti de içeren kompleks sülürlü bakır cevherlerinin flotasyonunda, önce sfalerit ve pirit bastırıl nakt a ve bir galen-kalkopirit topl u (bulk) konsantresi elde edil nektedir. Daha sonraki aşamalarda bikromat, SO₂ gazı, SO₂ gazı + soda, veya FeSO₄ ve kostik soda karışımı ilavesi ile galen bastırıl nakt a, kalkopirit yüzdüröl nekte veya alkali pH koşullarında siyanür ilavesi ile bakır sülürler bastırıl nakt a ve galen yüzdüröl nektedir [6 10].

Sfaleritin bastırılması amacıyla siyanür ve çinko sülfat ilave edilebilir. Piritin bastırılması amacıyla genellikle kireç kullanıl naktadır. Her iki mineralin bastırılması sülür (Na₂S, NaHS) ve SO₂-gazı ile de sağlanabil nektedir. Bastırılmış olan sfalerit ikinci kademede bakır sülfat ve/veya kurşun sülfat ile canlandırılarak yüzdüröl nektedir. En son aşamada ise, asit ilavesi ile pH düşürölerek pirit yüzdüröl nektedir [6 7].

Liç- Çöktürme- Flotasyon

Oksitli bakır minerallerinin %10 dan fazla ve ayrıca bakır minerallerinin karbonatlı, silikatlı olması durumunda liç-çöktürme-flotasyon yöntemi uygulan naktadır. Bu durumda oksitli bakır, sülürük asit ile pH 1.5-2de çözeltiye alın nakt a, daha sonra demir sünger i ilavesi ile metalik bakır olarak çöktüröl nekte ve çökelen kısım bakır sülürlerle birlikte yüzdüröl nektedir. Flotasyon işlemi asidik ortamlarda asite karşı ksantatlardan daha dayanıklı d ksantojenlerle gerçekleştiril nektedir [11].

Oksitli Cevherlerin Flotasyonu

Oksitli cevherlerin flotasyonunda gang yapısal olarak kalsit, manyezit gibi karbonatlı mineraleri içeriyorsa veya kalsiyum magnezyumlu silikatlardan oluşuyorsa, bu mineraler de oksitli bakır mineraleri ile birlikte yüzebilirler. Ayrıca ortamda mevcut olabilecek bakır, magnezyum demir ve alüminyum gibi metal iyonları kuvarı canlandırarak yüzmesine sebep olabilir. Bu durumda ortamı karbonat, silikat, metafosfat gibi bastırıcılar ilave edilerek gang mineralerinin yüzmesi engellenebilir [6].

İleri derecede oksidasyona uğramış sülürlü bakır mineralerinin zenginleştirilmesi nde öncelikle Na₂S gibi sülürler kullanılarak cevher sülürleştirilir

ve daha sonra ksantat ilavesi ile yüzdürülebilir. Ancak Na_2S bakır minerali üzerinde bastırıcı etkiye sahip olduğundan kontrollü olarak ilave edilmelidir [6].

Kollektörsüz Flotasyon

Kalkopirit, galen, sfalerit ve pirit gibi sülfürlü minerallerin kollektörsüz flotasyonu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Kollektörsüz flotasyonda öğütme ve flotasyon ortamı belirleyici olmakta, yükseltgen koşullarda yüzdürülebilirlik artmaktadır. Ayrıca öğütücü ortamın yüksek karbonlu çelik içermesi flotasyonu olumsuz etkilemektedir. Kollektörsüz flotasyonda köpürtücü olarak kullanılan yüksek dereceli alkoller flotasyon verimini arttırmaktadır. Flotasyon, tane boyutu özellikle 100 μm ile birkaç μm arasında değişen tanelerde daha etkin olmaktadır [6, 7, 12].

2.1.5.3 Kimyasal Zenginleştirme Yöntemleri

Kimyasal çözündürme farkından yararlanılarak değerli metallerin çözeltiye alınmasına ve daha sonra çözeltiden kazanılmasına liç ile zenginleştirme adı verilmektedir. Gerek oksitli gerekse sülfürlü bakır cevherlerinin liç ile zenginleştirilmesinde yerinde liç, yığn liç, tank liç, karıştırmalı liç, basınç altında liç yöntemleri uygulanmaktadır.

Yerinde liç, genellikle ekonomik olarak işletilmeleri mümkün olmayan veya eskiden işlenmiş maden yataklarına uygulanmaktadır. Sulu sülfürik asitlerin reaktif olarak kullanıldığı çözündürme işleminde, gerekirse patlatma ile maden yatağı gevşetilerek ve ortama hava verilerek çözündürme işleminin daha etkin olarak gerçekleştirilmesi sağlanır. Bu çözündürme yönteminde çözündürme verimi nispeten düşük ve çözündürme süresi oldukça uzundur.

Yığn liçinde, düşük tenörlü cevherler veya dekapaj malzemesi genellikle 15 cm altına kırılarak bir kil ve jeomembrant abakası üzerinde yığn oluşturulur. Daha sonra bu yığn üzerine sulu sülfürik asit püskürtülerek verilir [13, 14].

Tank liç, yüksektenörlü karışık oksitli-sülfürlü bakır cevherlerinin genellikle 2.5 cm altına kırılarak ahşap veya betondan imal edilmiş asfalt veya kurşunla kaplı bir tank içerisinde sulu sülfürik asit çözeltisi ile muamele edilmesi esasına dayanır. Tankın alt kısmında geçirgenliği sağlayan ızgara mevcuttur. Günümüzde yerini daha çok

karıştırılmalı liçe terk etmekte olan tank liçi yönteminde, çözelti doygunlaşana kadar ya aynı tanka ya da bir sonraki tanka devrettirilmektedir [13, 14].

Karıştırılmalı liç, ekonomik çözünme boyutuna öğütülen cevher veya konsantrenin bir tank içinde çözücü reaktif ilavesiyle pülp halinde karıştırılarak değerli metallerin çözeltiye alınması ile gerçekleştirilmektedir [13].

Basınç altında liç, sülfürlü bakır cevherlerine otoklavlarda oksijen veya hava basıncı altında uygulanan bir çözündürme yöntemidir. Diğer çözündürme yöntemlerine göre daha yüksek çözündürme verilerine ulaşmak mümkündür [13].

Metallik Bakırların Liçi

Metallik bakırın liçi ile kazanılması işleminde reaktif olarak sulu amonyak çözeltisi kullanılmaktadır. Metallik bakırın liç edilmesi endüstride uygulama alanı bulmuştur. Örneğin Calumet ve Hecla Consolidated, Michigan, ABD tesisinde bakır izabe edildikten sonra, artıklar amonyak liçi netabı tutulmaktadır. Artıkta kalan bakır %0,4 Cu (metallik) oranındadır. Oksitli bakırların asit liçi ile ekonomik olarak kazanılmaları mümkün olduğunda önce asit liç uygulanmakta ve elde edilen metallik bakır amonyak ile çözeltiye alınmaktadır [13].

Sülfürlü ve Oksitli Bakır Cevherlerinin Liçi

Kalkopirit, kalkozin, kovelin, bornit, dijenit gibi sülfürlü bakır minerallerinin liç işleminde reaktif olarak sulu seyreltik sülfürik asit çözeltileri kullanılmaktadır. Otoklavlarda 120°C'nin üzerindeki sıcaklıkta ve asidik ortamlarda çözündürme verimi artmaktadır. Kuprit, malakit, azurit, krizokol, tenorit gibi bakır oksitlerinin liçinde sülfürik asit veya ferrik sülfat kullanılmaktadır. Ancak gang karbonatlı minerallerden oluşuyorsa çözelti olarak amonyak, kostik soda veya sodyum siyanür çözeltisi kullanılabilir [13].

2.2 BAKTERİLER

Bakteriler; virüsler, mantarlar ve parazitler ile birlikte patojen mikroorganizmalar sınıfını oluştururlar. Virüslerden daha büyük ve kompleks yapıda olup mantarlardan daha küçüktürler. Hücre duvarı ve sitoplazmik membran olmak üzere iki kısımdan oluşurlar. Hücre duvarı, hücreyi dış etkilere koruyan ve bakteriye şeklini veren sert elemandır. Sitoplazmik membran ise (hücre membranı veya plazma membranı olarak da adlandırılır) bakteri hücresinin içi ile dış ortam arasındaki fiziksel ve metabolik engeldir ve seçici geçirgenlik özelliğine sahiptir. Bakterinin elektron iletim sistemi (enerji sağlayan en önemli sistemdir) sitoplazmik membranda yerleşmiştir [15].

Biyohidro metalurjide kullanılan bazı biyolojik terimlerin tanımları aşağıda verilmiştir [15 - 26].

Psikrofil: Düşük sıcaklıklarda ($<20^{\circ}\text{C}$) aktif olan bakteriler

Mezofil: Orta sıcaklıklarda ($20-40^{\circ}\text{C}$) aktif olan bakteriler

Termofil: Yüksek sıcaklıklarda ($>40^{\circ}\text{C}$) aktif olan bakteriler

Besiyeri: Mikroorganizmaların yaşaması ve üremesi için gerekli olan besinleri içeren katı veya sıvı karışımlar.

Heterotrofik organizma: Kükürt içeren bileşikleri parçalayıp hem karbon hem de kükürdü oksitleyerek kullanan mikroorganizmalar

Ototrofik organizma: İhtiyaçları olan karbonu havadan karbondioksit (CO_2), azotu ise cevherle gelen veya su sirkülasyonu ile içine giren amonyak veya nitrattan alarak inorganik kükürt bileşiklerini sülfata oksitleyen ve enerji elde eden aerobik organizmalar

Asidofilik Organizmalar: Bu tür organizmalar yüksek pH değerlerinde çoğalıp yaşayabilirler

Aerob Bakteriler: Sadece oksijenin bulunduğu ortamlarda büyüyüp gelişebilen bakteriler

Anaerob Bakteriler: Oksijensiz ortamlarda büyüyüp gelişebilen bakteriler

Kimyotrofik: Büyümeleri ve yenilenmeleri için gerekli enerjiyi sulu demir oksidasyonundan veya sülfür bileşiklerinin redüklenmesinden alırlar.

Atrofik: Karbondioksit hücre sel karbon kaynağıdır.

Substrate: Bakteriler tarafından salgılanan enzimlerin etkilediği madde veya maddeler karışımıdır.

Bakterilerin tanımlama ve sınıflandırılmaları hemen gözlemlenebilir özelliklerine dayanılarak yapılmaktadır [15].

A Boyanma Özellikleri

- Gram boyanma (Gram Negatif, Gram Pozitif)
- Asidorezistan boyanma

B Morfolojik Özellikler

- Çoğalmalar
- Küreler
- Spiraller

C Metabolik Aktivite

- Oksijen gereksinimi
- Karbonhidrat kullanımı
- Enzim yapımı

D Serolojik Reaktivite

- Antijenik determinantlar
- Serotiplendirme

E Genetik Yakınlık

F Aktif Oduğu Sıcaklık Aralığı

Gram boyama bakterilerin sınıflandırılmasında en çok önem taşıyan kriterdir. Yöntem uyarınca esas boya olarak kristal viyole ve karşıt boya olarak safranin (kırmızı bir boya) kullanılır. Gram boyasındaki reaksiyonun moleküler temeli tam olarak ortaya konulamamıştır. Gram pozitif bakteriler kristal viyoleyi tuttuklarından dolayı koyu mavi-mor, Gram negatif bakteriler ise safranini tuttuklarından koyu pembe veya kırmızı görünürler [15].

Bakteriler için özellikle tıbbi kullanımları dışındaki en önemli sınıflandırmalardan biri aktif oldukları sıcaklık aralıklarına göre yapılmaktadır. Kemolitotrof bakteriler üzerinde yapılan bu gruplandırma özellikle hidrometalurjiye oldukça yararlı olan bir özelliktir. Bu sınıflandırma Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5 Kemolitotrof bakterilerin sıcaklık aralığına göre sınıflandırılması [27]

Bakteri Sınıfı	Optimum Sıcaklık Aralığı (°C)
Psikrofil	<20
Mezofil	20-40
Orta Termofil	40-55
Aşırı Termofil	>55

Psikrofil türü bakteriler ile günümüzde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Mezofil grubundan ise Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus thiooxidans ve Leptospirillum ferrooxidans en çok çalışmanın yapıldığı bakterilerdir. Orta termofillerden ise sadece Sulfolobus thermosulfidoxidans adlandırılmıştır. Diğer bakteriler ise TH-1, TH-2 ve TH-3 olarak tanımlanmaktadır. Bilinen aşırı termofil bakteri ise Acidus brierleyi'dir [27].

2.2.1. Thiobacillus Grubu Bakteriler

Sülfür oksitleme yeteneğine sahip olan bakteriler ilk olarak 1902 yılında Beijerinck tarafından bulunmuştur. Daha sonraları bu tür birçok bakteri keşfedilmiştir. Bu bakteriler biyolojik sülfür ve demir döngüsü için çok büyük bir önem taşımakta ve minerallerden çözündürme ile metal kazanımında da büyük bir rol oynamaktadır. Thiobacillus ferrooxidans ve Thiobacillus thiooxidans başta olmak üzere 14'den fazla Thiobacillus türü bakteri bilinmektedir [19, 22, 24, 27].

Thiobacillus, kemolitotrof (büyümesi ve yenilenmesi için gerekli enerjiyi sulu demir oksidasyonundan veya sülfür bileşiklerinin redüklenmesinden alır), gram

negatif, çubuk şekilli, genişliği 0.3-0.8; uzunluğu 0.9-2.0 μm ve 0.5-10 gibi geniş bir pH aralığında yaşayabilen bir türdür. Bunlardan T. ferrooxidans ve T. thiooxidans 0.5-6; T. intermedius 1.9-7; T. thioparus ise 3-10 pH aralığında yaşayabilir. Bununla birlikte asidofilik Thiobacillerin en büyük özellikleri çok yüksek metal konsantrasyonlarında bile dayanıklı olmalarıdır. Thiobacillus ferrooxidans ve Thiobacillus thiooxidans mikroorganizmalarına ait bilgiler aşağıda verilmiştir [15 - 22].

Thiobacillus ferrooxidans

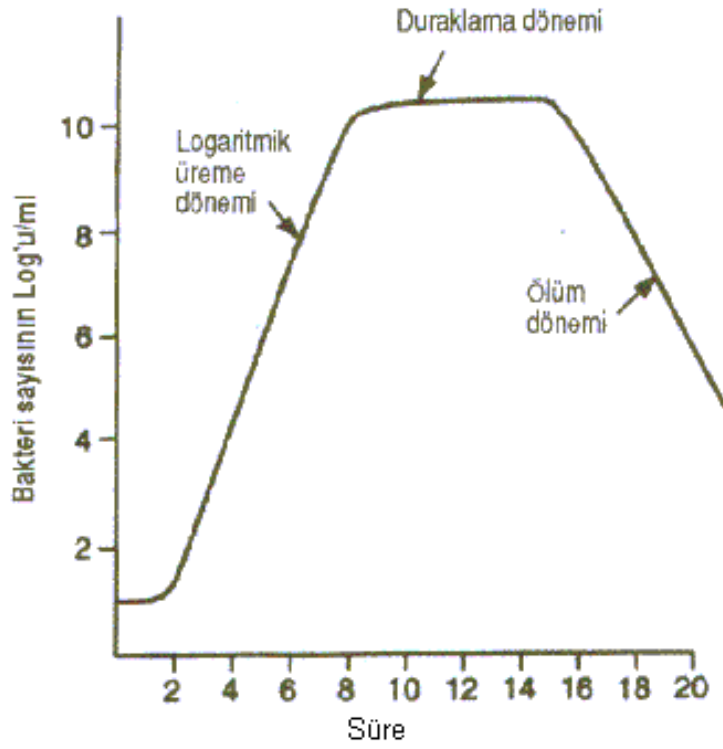
Thiobacillus ferrooxidans; aerobik, asidofilik, ototrofik, Gram negatif bakteridir. Bu bakteri 0.5 μm genişliğinde, 2 μm uzunluğunda ve çubuk şeklindedir. En iyi gelişme pH'sı 2.0 olup 1.5-5.0 pH aralığında aktiftir. Thiobacillus ferrooxidans çok değişik doğal ortamlarda bulunur, ancak sülfür minerallerinin bulunduğu ortamlarda rahatça üreyebilir. Örneğin sülfürlü yeraltı maden sularından kolayca izole edilebilirler. Bu organizmanın pek çok türü izole edilmiş olup, farklılıkları elementel sülfür veya çeşitli sülfür minerallerini oksitleme kapasitelerine bağlıdır [22, 23, 27].

T. ferrooxidans'ın üretilmesi için kullanılan klasik besiyeri Silverman ve Lundgren'in 9K besiyeridir. Hoffman ve arkadaşları, 9K'dan daha üstün bir besiyeri geliştirdiklerini belirtmişlerdir. Bu araştırmacılar 9K'da bulunan PO_4^{3-} miktarının aşırı derecede çok olduğunu ve bunun değişik çöktürücü kompleksler yaparak liç işlevini yavaşlattığını iddia etmişlerdir. Bakterilerin mineral özütlemesi üzerine daha birçok araştırma yapılarak yeni besiyerleri üretilmeye çalışılmıştır. Günümüze kadar yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bazı besiyerlerinin kimyasal kompozisyonu Tablo 2.6'da ve bakterilerin besiyerlerinde üreme eğrisi Şekil 2.2'de verilmiştir.

Brock ve Gustafson tarafından (1976) sülfür oksitleyici bakteri olan Thiobacillus ferrooxidans'ın oksitleyici olarak oksijen yerine demir (III) iyonu kullanabildiği ortaya konulmuştur. 1985 yılında Sugio ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur [27].

Tablo 2.6 Thiobacillus ferrooxidans üremesi için gerekli besiyeri kimyasal kompozisyonları [17, 18, 27]

Tuzlar (g/l)	Tuovinen ve Kelly	Barron ve Luecking	Okereke ve Stevens	9K	LOPOSO
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.4	3.5	2.0	3.0	-
K_2HPO_4	0.1	0.06	0.25	0.5	-
KCl	-	0.12	0.1	0.1	0.1
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.4	0.06	0.25	0.5	-
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	-	0.002	0.01	0.01	-
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	24.6-147	74.5	167	44.25	-
NaCl	-	-	-	-	0.123
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	0.85
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	0.008
KH_2PO_4	-	-	-	-	0.1
S^0	-	-	-	-	-
pH	1.9	1.9	2.4	2.5	2.5



Şekil 2.2 Bakterilerin üreme eğrisi [15]

Thiobacillus thiooxidans:

Thiobacillus thiooxidans; aynı aileden olduğu Thiobacillus ferrooxidans ile biyolojik yönden çok benzer özellikler göstermektedir. Besiyeri ve üreme koşulları birbirlerine çok yakındır. Thiobacillus thiooxidans, elementel kükürtü sülfata oksitleyerek kömürden piritik kükürtün giderilmesinde T. ferrooxidans'a yardımcı olur. Bazı durumlarda bu iki organizma birlikte kullanılarak inorganik kükürt giderimi artırılabilir. Ancak T. ferrooxidans'ta olduğu gibi Fe^{+2} 'yi oksitleme kapasitesine sahip değildir [15, 22, 27, 29].

2.2.2. Biyolojik Prosesler

Bakterilerin biyohidro metalurjide kullanılması nın temel sebebi demir (II) ve sülfürü oksitleyebilmesidir. Demir (II) iyonu Thiobacillus ferrooxidans ve birçok asidofilik bakteri tarafından en kolay oksitlenebilen iyondur. Ayrıca Leptospirilli türünce tek enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Bakır sülfürlerin, özellikle asidik ortamlarda (pH 1.5 - 3), yığın liçi ile çözündürülmesinde, bakterilerin çözünme sırasında katalitik etki yaptıkları ve tepki me hızlarını arttırdıkları bilinmektedir. 1940'larda demir ve sülfürü oksitleyen bakterilerin tanımlanması ve karakterizasyonu ile, madencilik ve metalurji uygulamalarında yeni fırsatlar ve çalışma alanları doğmuştur. Günümüz biyohidro metalurjisinin ilgi alanı, bilinen liç tekniklerinin iyileştirilmesi, mikroorganizmaların minerallerin flokülasyon ve flotasyonunda kullanımı ve bu teknolojilerin çevre uygulamalarına aktarılmasını kapsamaktadır [16].

Metal sülfürlerin biyolojik zenginleştirme işlemleri sırasında; Thiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans, Thiobacillus thiooxidans, Metallogenium Sulfolobus/ Acidianus spp. ve diğer bakteriler tarafından etkilendiği bilinmektedir. Metal sülfürlerin liç ve oksidasyon proseslerinde kullanılan bazı bakterilerin türü ve özellikleri Tablo 2.7.'de verilmektedir. Sülfürlü minerallerin bakterilerle oksidasyonu refrakter cevherlerin, refrakter altın cevherlerinin ve bakır sülfürlerin ön zenginleştirilmesinde endüstriyel olarak uygulanmaktadır. Ancak sülfürlü minerallerin bakteriyel oksidasyonu çok uzun süredir araştırılmasına rağmen, prosesin mekanizması ve biyolojik oksidasyonun gerçekleştirildiği biyoreaktörlerin performansını tahmin etmeye yardımcıyla kullanılan hız denklemleri açısından ki netliği henüz tamamlanmayla açıklanamamaktadır [17 - 20].

Tablo 2.7. Metal liç ve oksitleme proseslerinde kullanılan bazı bakteriler ve özellikleri [18]

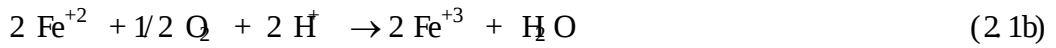
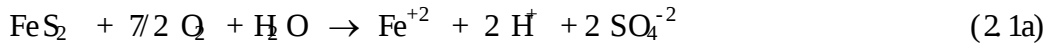
Bakteri	Özellikleri
Thiobacillus ferrooxidans (Ferrobacillus ferrooxidans ve Ferrosulfooxidans)	Mezofilik, optimum sıcaklık 30-35°C pH aralığı 1-4, kemolitotrof, ototrof (CO ₂ 'yi tek karbon kaynağı olarak kullanırlar) Biyohidro metalurjide en önemli bakteri, Fe ⁺² , S ⁰ ve indirgenmiş-S bileşiklerini oksitleyebilir
Thiobacillus thiooxidans	Mezofilik, optimum sıcaklık 30-35°C pH aralığı 2-4, kemolitotrof, ototrof. S ⁰ ve indirgenmiş-S bileşiklerini oksitleyebilir. Ancak Fe ⁺² 'yi oksitleyemez. T. ferrooxidans ile birlikte kömürlerin desülfürizasyonunda etkili olduğu bilinmektedir.
Sulfolobus acidocaldarius ve Ferrobacillus sp.	Termofilik, ısı aralığı 55-80°C mikrotrof, heterolitotrof, Fe ⁺² 'yi ve indirgenmiş-S bileşiklerini oksitleyebilir, üremesi sırasında mineral tuzlarının yanı sıra maya özütü gereksinimi vardır.
Leptospirillum ferrooxidans	Mezofilik, optimum sıcaklık 30°C pH 1.5-4 yalnız Fe ⁺² 'yi oksitleyebilir.

2.2.3. Bakteri ve Mineral Yüzeyi Arasındaki Etkileşim

Bakterilerin mineral yüzeyine tutunmaları, biyolojik oksidasyon işleminde oynadığı rol bakımından en önemli prosestir. Bakterilerin mineral yüzeyine tutunma mekanizmasını açıklamak üzere, farklı türlerde bakteriler kullanılarak araştırmalar yapılmıştır. Mineral ile bakteri arasındaki etkileşim karakteristiği, aynı tür organizmanın farklı cinslerinde çok farklı özellikler göstermektedir. Bu durum cinslerin farklı adaptasyonları sonucu oluşmaktadır. Yapılan çalışmalarda kemolitotrof bakterilerin substratlarının yüzeyine yapıştığı bilinmektedir. Rossi (1990) yaptığı bir çalışmada hiçbir mekanizmanın kemolitotrofik bakterilerin substratları ile etkileşimini tamolarak açıklayamayacağıı belirtmiştir [27].

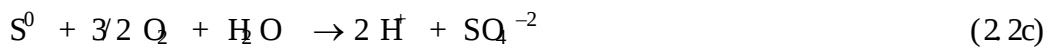
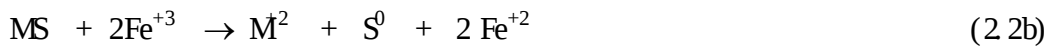
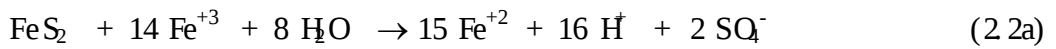
Thiobacillus ferrooxidans ile metal liçi iki mekanizmanın rol oynadığı Silverman ve Ehrlich tarafından ortaya konulmuştur. Bunlardan doğrudan etki mekanizması, bakterinin metal sülfürlerin üzerine yapışarak etkilediğini ileri sürmektedir. Gerçekten de bakterilerin seçici olarak pirit ve kalkopirit gibi sülfürlü mineral yüzeylerine yapıştığı elektron mikroskop fotoğraflarından gözlenmiştir. Bakterilerin yapıştıkları söylenen bu bölgedeki kristal yüzeylerinin daha sonra bozulduklarını yine elektron fotoğraflarından saptanmıştır. Bundan başka saf olan eser miktarda demir içeren metalik sülfür mineralleri ile yapılan liç deneylerinde, metal sülfürlü yapıdaki kükürtlerin bakteri tarafından oksitlenebildiği ve bakterinin direkt olarak minerali etkilediği gözlenmiştir. Doğrudan etki mekanizmasının kimyasal reaksiyon denklemleri aşağıda verilmektedir [18, 20, 23, 27].

Direkt Etkileşim

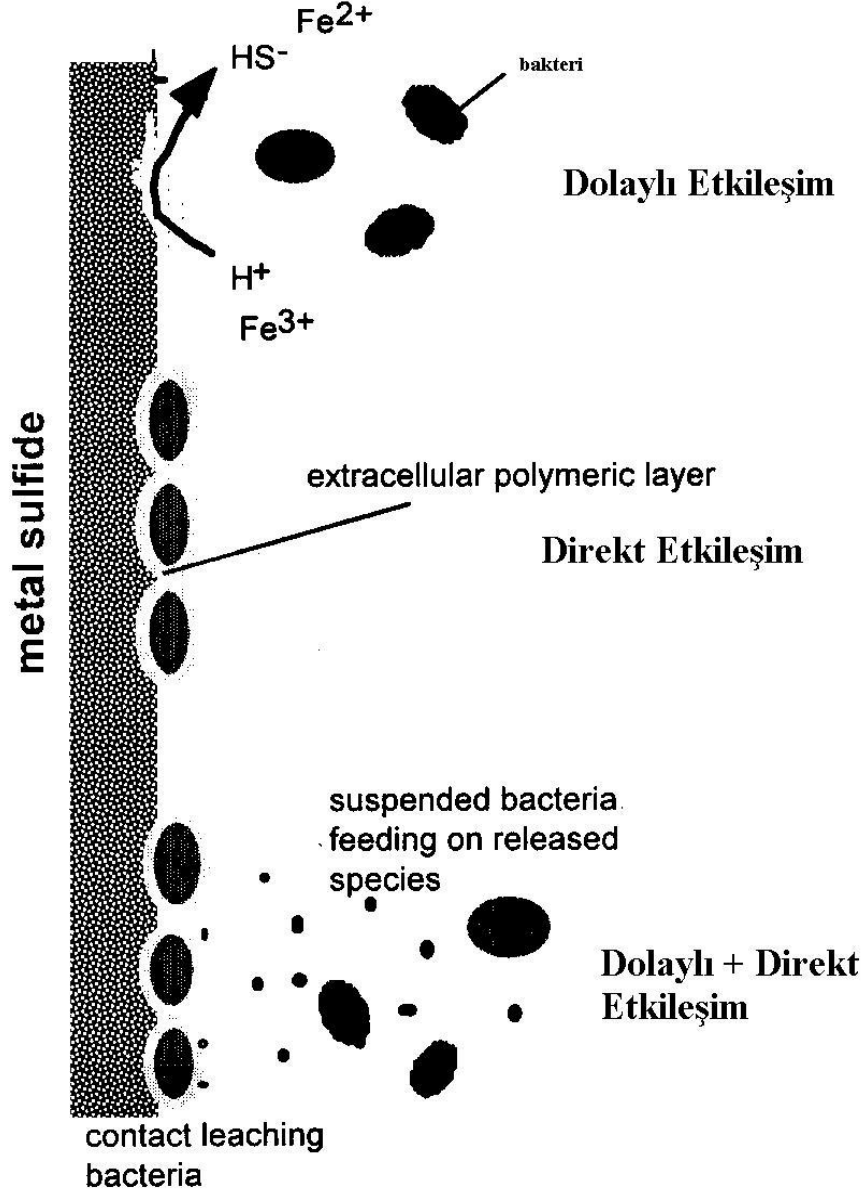


Diğer bir mekanizma olan dolaylı etki de ise, bakteri piriti oksidasyon sonucu Fe_2SO_4 şeklinde suya geçirir. Daha sonra Fe^{+2} bakteri tarafından Fe^{+3} e oksitlenmektedir. Daha sonra Fe^{+3} çok kuvvetli bir oksidan olduğu için kimyasal olarak oksidasyon devam eder. Burada iki değerlikli demirin üç değerlikli demire dönüşmesi bakteri tarafından yapıldığı halde, daha sonra oluşan reaksiyonlar dolaylı etki mekanizması ile devam eder. Dolaylı etkileşim mekanizmasına ait kimyasal reaksiyon denklemleri aşağıda verilmektedir [18, 20, 23, 27].

Dolaylı Etkileşim



Yukarıda bahsedilen her iki etki mekanizmasının şematik gösterimini Şekil 2.3’de verilmektedir.



Şekil 2.3. Doğrudan etki, dolaylı etki ve iki mekanizmanın birlikte etkisinin şematik gösterimi [20]

Mineral yüzeyleri ile bakteriler arasındaki etkileşimin iki kademe olduğu çok rahatlıkla söylenebilir. Birinci kademe yüzeyler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinden kaynaklandığından dolayı, fiziksel tutunmadır. İkinci kademe ise kimyasal tutunmadır. Buradaki bağ kimyasal olduğundan çok daha güçlü ve kalıcıdır [27].

Bakterinin yüzey yükü ve ekso metabolitler yüzeyler arasındaki tutunmayı etkileyen başlıca iki faktördür [27].

Bakterinin Yüzey Yükü

Mikroorganizma yüzeyi; hücre duvarlarının içersindeki karboksil (- COOH), amino (- NH₂) ve hidroksil (- OH) gruplarının varlığına bağlı olarak pozitif veya negatif olarak yüklenir. Karboksil grubu negatif olmak için bir proton verebilir yada amino grubu pozitif hale gelebilir için proton alabilir. Protein zincirleri hücrelerin yüzey yüklerinde en önemli rolü oynarlar.

Bakterilerin yüzey yükleri çevreleri ile olan etkileşimde en önemli rolü oynarlar. Yüzey yüklerini bakterilerin bulundukları ortamın pH'sı belirler. Birçok bakteriyel oksidasyon reaksiyonunun olduğu çok düşük pH'larda (0,5-1,5), proteinlerin nitrojen merkezleri ve proteinlerin karboksil grupları ve polisakkaridler proton alırlar ve bu durumda bakteri yüzeylerinin pozitif yüklendiği kabul edilir. Metal iyonlarının yüzeyleri pozitifdir ve bakterilerin bu tür pozitif yüklenmeleri, bakterilerin metal iyonlarının zararlı etkilerine karşı olan dayanıklılığının bir kısımgöstergesi olarak ortaya konulabilir. Bazı şartlar altında, pozitif bakteri yüzeyi üzerine indirekt olarak bağlı negatif iyonlu tabakalar oluşabilir ve bu da yüzeyin negatif yüklü görünmesine neden olabilir.

Hücrelerin yüzey yükü, kendi aralarındaki ve mineral ile olan başlangıç ilişkisini etkileyen en önemli faktördür.

Eksometabolitler

Sülfür veya metal sülfürlerin oksidasyonu sırasında bakteriler ortama organik maddeler bırakırlar. Bu maddeler eksometabolit olarak adlandırılır. Bu salgıları bakterinin büyüme eğrisi ile orantılıdır ve eksponansiyel büyüme fazında maksimuma ulaşır. Eksometabolitlerin minerallerin biyolojik oksidasyonları sırasındaki mekanizmaları, kapsamlı olarak araştırılmıştır.

2.2.4 Bakteriyel Faaliyeti Etkileyen Parametreler

Bakterilerin oksidasyon hızını etkileyen parametreler aşağıda verilmiştir [15, 16, 18, 27].

Besinler

Bakterinin izolasyonu ve üretilmesi işlemleri sırasında gerekli olan tuzlar genel anlamda ortaya konulmuştur. Ancak aynı tür ailenin farklı bakterileri arasında bile

gerekli olan tuzlar ve bileşikler farklılıklar gösterebilir. Örneğin *Thiobacillus intermedius* bakterisi için hazırlanan besiyerinde 9K dan farklı olarak çok az miktarlarda çinko, bakır, manganez ve molibden tuzlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Thiobacillus ferrooxidans için Silverman ve Lundgren tarafından belirtilmiş olan 9K besiyeri verilmiş olup bu besiyeri yapılan çalışmalarda genellikle standart besiyeri olarak kabul edilir. Buradaki amonyum gereksinimi, amonyum tuzlarından; fosfor, potasyum tuzlarından veya fosforik asitten; magnezyum magnezyum sülfat ve demir ise demir(II) sülfat tan elde edilir.

Besiyerinde bulunan tuzların bazıları bazen prosese sokulacak olan cevher içerisinde bulunabilir. Sülfür minerallerinde genellikle pirit veya kalkopirit bünyesinde bakterinin üremesine veya gerekli olan enerjiyi sağlamasına yetecek kadar demir bulunduğundan dolayı bu tip cevherlerle yapılan çalışmalarda besiyerine ilave edilen demir iyonu miktarında değişiklikler (azaltma) yapılabilir.

Bakteriyel faaliyetlere, besin konsantrasyonlarının etkisi üzerine yapılan çalışmalarda; ortamda bulunan amonyum sülfat, ve di-potasyum hidrojen fosfat konsantrasyonlarının değişimlerinin, prosesi etkilediği yapılan çalışmalarda belirtilmektedir.

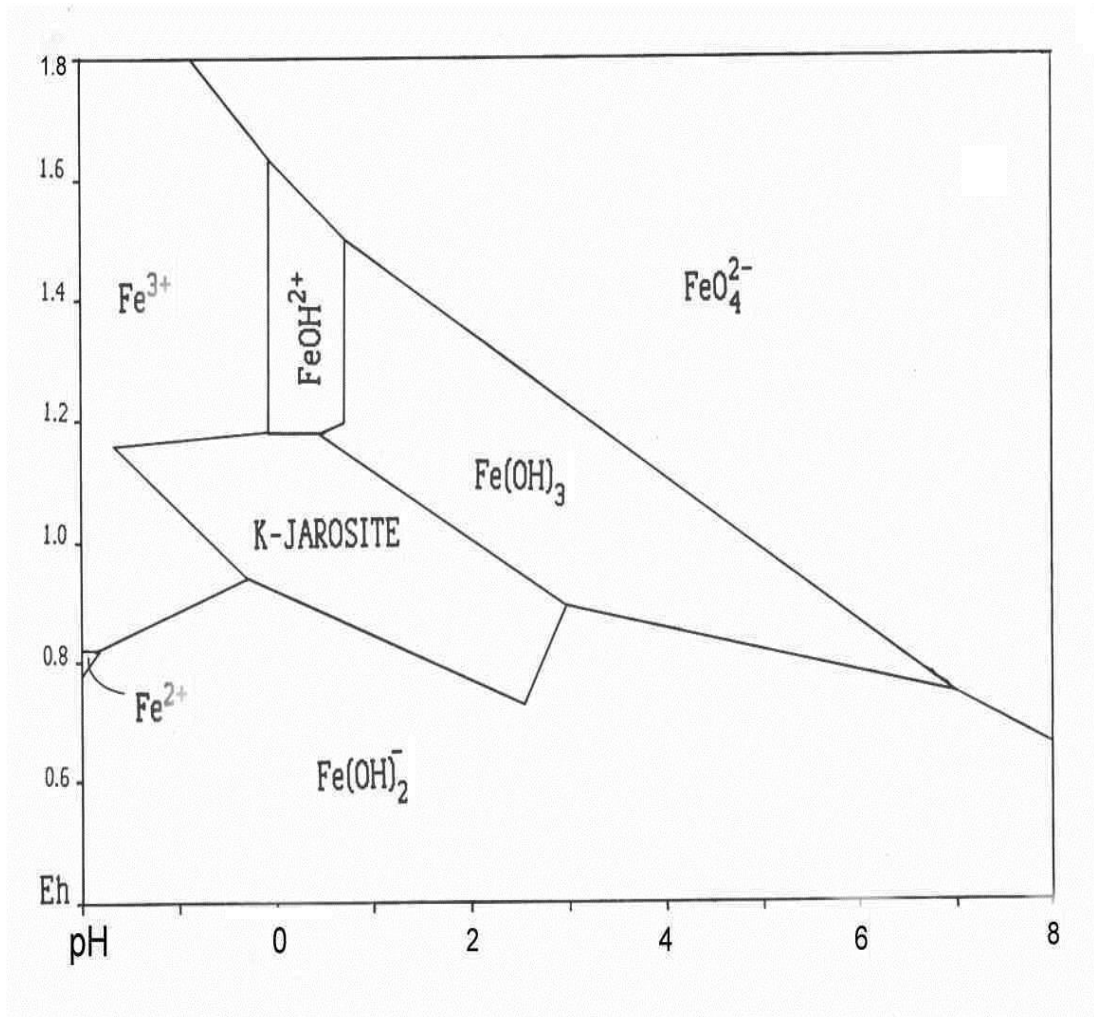
Oksijen ve Karbondioksit

Oksijen miktarının 0,5-1 mg/l den daha düşük değerlerinde proses durur. Karbondioksit miktarındaki azalma ise bakterinin yetişmesini önler ve sülfürlü minerallerle arasındaki reaksiyon hızını ve miktarını düşürür. Karbondioksit ihtiyacı için ise hava sağlanması yeterlidir. Özellikle karıştırmanın yeterli olduğu liç proseslerinde havalandırma problemi oluşmamasıdır. Ancak özellikle yerinde liç işlemleri sırasında çok iyi bir kontrol gerekmektedir.

Yeterli hava miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda oldukça fazla çelişki ortaya çıkmıştır. Bazı araştırmacılara göre gerekli hava miktarının belirlenmesi için kinyasal reaksiyonlardan elde edilen stokiyo metrik denklemler kullanılmış, diğerlerinde ise kinyasal reaksiyonların gerçekleştiği noktalarda ölçülen hava miktarlarına bağlı olarak değerler verilmiştir. Ancak günümüzde sadece bakteriyel oksidasyon reaksiyonlarının geliştiği koşullar altında ölçülmüş değerleri içeren bir araştırma bulunmamaktadır.

pH ve Eh

Optimum pH değerlerinin *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Thiobacillus thiooxidans* için 2-4 olduğu bilinmektedir. Ancak düşük pH değerlerinde özellikle 9K içerisinde bulunan tuzların da etkisiyle demir iyonunun bir kısmı jarosit olarak çökmektedir. Bu durum biyolojik reaksiyonun yavaşlamasına sebep olmaktadır. Demirin hidroksit ve ferrik sülfat olarak çökmesini önlemek amacıyla Eh değerinin 500 mV'nin altında bulunması gerekmektedir. Biyolojik proseslerde jarositin çökmesi ile ilgili Eh-pH diyagramı Şekil 2.4'de verilmektedir.



Şekil 2.4. Jarosit oluşumuna ait Eh-pH diyagramı [29]

Sıcaklık

Bakteriyel oksidasyon proseslerinin sıcaklıkları sürekli olarak kontrol edilemeyebilir. Prosesle ait optimum sıcaklık değeri cevher yapısına, biyolojik prosesin tipine, prosesin uygulandığı bölgenin iklimine, bağlı olarak değişimler gösterebilir. Örneğin karıştırma liçinde *Thiobacillus* ailesine ait bakteriler ile 28-35°C arasındaki sıcaklıklarda verimli sonuçlar elde edilirken, tank ve yığın liçlerinde aynı tür bakteriler ile 10-15°C gibi daha düşük sıcaklıklarda iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Yapılan araştırmalara göre; mezofilik türü bakterilerde sıcaklık 15°C'nin altına düştüğünde proses durur veya 40°C'nin üzerine çıktığında bakteri ölür. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak reaksiyon hızında da bir artış olacağından 80°C'ye kadar çalışma imkanı bulunan termofilik bakteriler, biyolojik prosesler için yeni olanaklar sunarlar.

Özgül Yüzey Alanı

Bütün kimyasal proselerde olduğu gibi, mineral yüzey alanının artmasıyla reaksiyon hızı artar. Ancak bu artış bir noktadan sonra yavaşlamaya başlar ve dışarıdan sürekli ekim yapılmazsa düşer. Ayrıca cevherlerin çok ince boyuta öğütülmesi masrafları da burada göz önüne alınması gereken bir parametre olmaktadır.

Yüzeyde Bakteriyel Adaptasyon

Ön adaptasyon bakterilerin daha yüksek metal iyon konsantrasyonunda ve düşük pH değerlerinde daha etkili çalışmasını mümkün kılar. Ayrıca bu adaptasyon sonucu; biyolojik işlemlerin ilk yıllarında bakteriler için zehirli oldukları bilinen, gümüş ve molibden gibi elementleri içeren yatakların da bakteriyel proseslerle değerlendirilmesi olanaklı hale gelmektedir.

Bakterinin mineral etkileşiminin; bakterinin fizyolojik özelliklerine bağlı olduğu bulunmuştur. Ancak etkileşim sürelerinin daha uzun tutulduğu çalışmalarda ise bakteri ile mineral yüzeyi arasındaki bağ çok daha stabil olmuştur.

Bakterinin adaptasyonu mineral yüzeyi net tutunması ile yakından ilgilidir. Liç işlemi sırasında bakteri bir taraftan mineral yüzeyi ile etkileşime girerek yüzeye tutunurken, bir taraftan da çözelti içerisinde serbest halde üremeye işleme devam eder. Adapt edilmiş bir bakteri ile yapılan deneylerde, yüzeye tutunan bakteri ile serbest bakteri

arasındaki denge 1-5 saat arasında kurulurken, adaptasyonu sağlanmış bakteri de bu süre 120-300 saati bulmaktadır.

Asi dofilik ke mlitotrof bakteriler toksik etkileri yüksek olan metal iyonlarına karşı oldukça dayanıklıdır. Norris ve Kelly (1978) tarafından yapılan bir çalışmada Thiobacillus ferrooxidans'ın toksik metallere karşı olan dayanıklılığı araştırılmış ve sonuç olarak oluşan zararlı etkinin bakterinin fizyolojisine ve metalin oksidasyon durumu ile kimyasal formülüne bağlı olduğu bulunmuştur.

Oksidasyon işleminde kullanılan bakterinin işleme sokulacağı cevherin çıktığı bölgeden izole edilmesini, bakterinin toksik etkiye karşı dayanıklılığını arttırdığı bilinmektedir. Saf kültürle yapılan çalışmalarda ise mikroorganizmanın cevher ile adaptasyonu gerekmektedir. Adaptasyon sonucu hem bakteri toksik etkilere karşı daha dayanıklı hale gelmekte hem de zenginleştirme verimini arttırmaktadır.

Nasernejad ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada molibden cevherinin bakteri liçi ile zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Uzun yıllardır 1,5-2 ppm molibden içeren cevherlerin bile bakteriler için toksik olduğu bilindiğinden bu araştırma oldukça dikkat çekicidir. Bu çalışmada molibden iyonunun zararlı etkilerini yok etmek amacıyla kullanılan besiyeri içerisine (9K) 1 ppm den başlanarak molibden ilave edilmiş ve bu işlem her seferinde eklenen amonyum molibden miktarı artırılarak devam edilmiştir. Bu işlemler sonucu Thiobacillus ferrooxidans'ın cevhere adaptasyonu sağlanmıştır [30].

Natarajan ve Iwasaki (1983) tarafından yapılan bir çalışmada, nikel-bakır toplu konsantresine, saf kültür ve adapte edilmiş farklı mikroorganizmalar ile bakteri liçi uygulanarak bakteri adaptasyonun liç verimine etkisi incelenmiştir. Bu çalışma ile ilgili sonuçlar Tablo 2.8'de verilmektedir.

Tablo 2.8 Bakteriye adaptasyonun liç işlemine etkisi [27]

Adaptasyon Durumu	Cu, %içerik	N, %içerik
Saf Kültür	2.2	22
Cu ile adapte edilmiş	12.0	24
N ile adapte edilmiş	2.9	88

2.2.5 Bakterilerin Cevher Hazırlamadaki Kullanım Alanları

Özellikle son zamanlarda bazı metallere olan gereksinimle, düşük tenörlü cevherlerin zenginleştirilme zorunluluğu ve çevre duyarlılığı, metal kazanım proseslerinde bakterilerin önemini giderek arttırmıştır. Biyolojik prosesler ile endüstriyel anlamda zenginleştirilme ilk defa 1950'li yıllarda Kennecott Bakır Madeni'nde, (Utah, ABD) uygulanmaya başlamıştır. Günümüzde bakır artıklarının ekonomik olarak değerlendirilmesi tank ve yığınlığından başka bir yöntem bulunmamaktadır [23].

İlk başlarda düşük tenörlü cevherler ve tesis artıklarına uygulanan biyolojik proseslerin ilerleyen zamanlarda tank ve yığınlığı ile yüksek tenörlü bakır cevherlerinde de verimli olarak uygulanabileceğini ortaya koymuştur. Buna en iyi örnek Şili'nin kuzeyinde bulunan Quebrada Blanca madenidir. Bu maden deniz seviyesinden 4.400 metre yükseklikte ve mikrobiyal organizmalar için hava sıcaklığı ve kısımlı oksijen basıncı çok düşük, oldukça elverişsiz olan bir bölgede bulunmasına rağmen prosese 17.300 ton/gün cevher beslenmekte ve oldukça verimli sonuçlar alınmaktadır [24].

Yapılan araştırmalarda, gelecekte özellikle kalkopirit konsantrelerinden ekonomik olarak bakır kazanımına başlanması oldukça mümkün görülmektedir. Mt. Lyell Bakır Madeni'nde, (Tazmanya, Avustralya) bir yıl süre ile pilot ölçekte çalıştırılan bir tesiste, termofilik bakteriler kullanılarak çok ince öğütülmüş konsantrelerden solvent ekstraksiyon + elektrodiz ile verimli olarak bakır metali üretilmiştir [24].

1980'lere kadar bakır madenciliği dışında endüstriyel kullanım olmayan biyolojik prosesler bu tarihten itibaren refrakter altın cevherlerine uygulanmaya başlamıştır. Siyanürasyon öncesi bakteriyel kondüsyonlama yapılan bu tesislerde altın minerallerinin üzerini saran pirit ve arsenopirit minerallerinin biyolojik olarak oksitlenmesini sağlamak amacıyla, oldukça iyi havalandırılabilen, geniş karıştırmalı tank reaktörler kullanılmaktadır [23, 24].

Günümüzde yapılan çalışmalar özellikle bakır içeren sülfürlü altın cevherlerindeki altının kazanımına yönelik olmaktadır. Siyanürasyon işleminde bakır minerallerinin çözünmesi çok kolay olduğundan, siyanür tüketimini arttırmakta ve bazı tesislerin ekonomik olarak işletilmesini engellemektedir. Refrakter altın cevherlerinin, bakır sülfürlü cevherlerle birlikte olduğu yataklarda siyanürasyon öncesi biyolojik oksidasyon uygulanarak önce bakırın kazanılması, daha sonra altının

kazanılması tesisi ekonomik olarak işletilmesi sağlanmaktadır. Bu amaçla işletilen birkaç pilot tesis çalışmasıyla verimli sonuçlar elde edilmiştir [23, 24].

Biyolojik zenginleştirme işlemlerinin avantajları aşağıda verilmiştir [16, 24, 28].

- Esnektir ve çok çeşitli sülfür minerallerinin her birine veya mineral karışımlarına uygulanabilir.
- Kimyasal ve fiziko-kimyasal olarak zenginleştirilmesi ekonomik olmayan cevherlere uygulanabilir.
- Yatırım ve işletme maliyetleri oldukça düşüktür.
- Bilinen bütün liç yöntemleri ile uygulanabilir.
- Diğer liç proseslerine göre çevreye daha duyalıdır.
- Basit metalurjik yöntemlerle elde edilemeyecek reaksiyonlar içerir. (Bakır cevherlerine uygulanan klasik liç işlemleri sırasında oluşan elementel kükürt mineral yüzeylerini kaplayarak liç işlemini yavaşlatmaktadır. Bakteriyel işlemlerde ise bakteriler elementel sülfürü başka hiçbir ara ürün oluşmadan sülfürik aside dönüştürmektedir.)

2.2.6. Bakteri Kullanımı İle Metal Üretimi

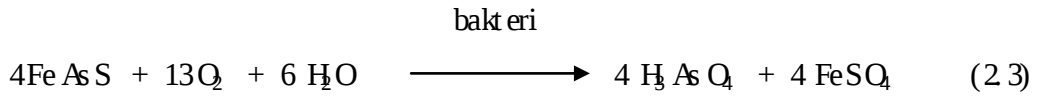
Bakteriler, özellikle düşük tenörlü sülfürlü mineral içeren cevherlerin zenginleştirilmesi ve konsantrelerinden metal kazanımı, refrakter altın ve gümüş cevherlerinin zenginleştirilmesinde ve artıklarının değerlendirilmesinde endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır.

Altın

Özellikle düşük tenörlü cevherlerin zenginleştirilmesi esnasında, altın kazanım verimleri çok yüksek olmaktadır. Arsenopirit, pirit, markasit, pirrotin ve kalkopirit gibi sülfür mineralleri içerisinde çok ince dağılımlarda bulunan bu tip refrakter altın cevherlerine uygulanan kavurma, basınçlı oksidasyon ve bakteriyel oksidasyon gibi ön işlemler nihai metal kazanım verimlerini artırmaktadır.

Kavurma işleminde yüzeyi kaplayan sülfür minerallerinden kurtulmaya çalışılır. Bu işleminde mineral bileşimindeki sülfür, SO₂ gazı olarak açığa çıkar ve örneğin arsenopirit As₂O₃, demirli sülfürler ise Fe₂O₃ olarak oksitlenir. Arsenik oksitin gaz fazı As₄O₆ içermektedir ve bu gaz çevre için çok zararlıdır. Diğer bir yöntem olan

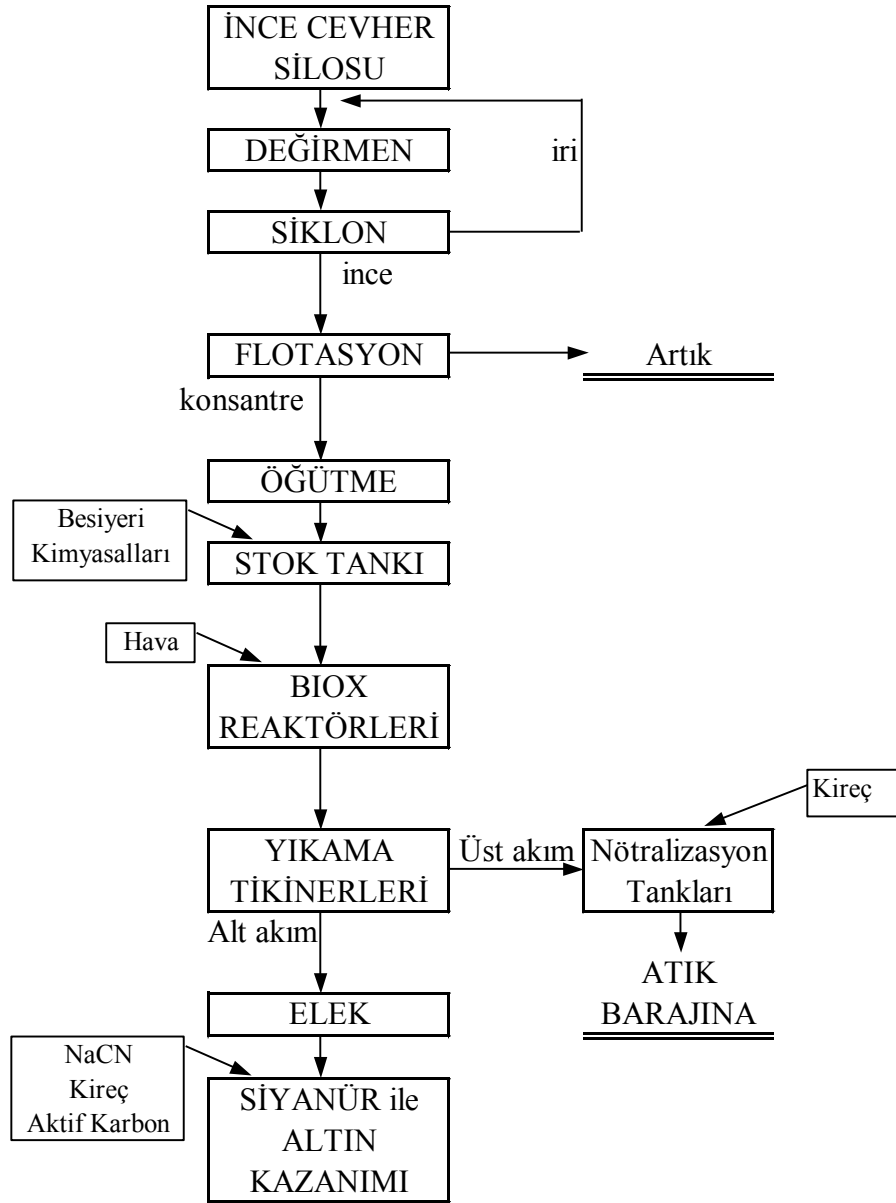
basınç altında oksidasyonda ise yüksek basınçla birlikte (20 Atm), yüksek sıcaklık (200°C) kullanılmaktadır. Oksidasyon sonrasında H_3AsO_4 , Arsenik(V) asit, sülfürik asit ve demir (III) elde edilmektedir. Bu proses atmosferik kirlilik oluşturmaz ve atıklar bakteriyel oksidasyon atıklarıyla hemen hemen aynı özelliktedir. Ancak proses sırasında ortalama çok yüksek sıcaklık ve basınç verildiğinden dolayı, tesis dizaynının yüksek standartta yapılması ve aşınmayı minimuma indirmek için çok kaliteli materyallerin kullanılması gerektiğinden tesis yatırım maliyetleri oldukça artar. Bakteriyel oksidasyon ise doğal atmosferik koşullarda uygulanmaktadır. Arsenopiritin bakteriyel oksidasyon ile arsenik(V)'e dönüşmesi reaksiyonu aşağıda verilmektedir [27].



Refrakter altın cevherlerinin biyolojik oksidasyon + siyanürasyon ile zenginleştirilmesi işleminde ticari isimleri BachTech ve BIOX olmak üzere başlıca iki yöntem kullanılmaktadır. BachTech prosesinde; termofilik bir bakteri olan *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* kullanılmaktadır. Termofilik bir bakteri kullanıldığı için bu proses 45-55°C arasında uygulanabilmektedir [23, 24].

Diğer bir proses olan BIOX'ta ise *Thiobacillus* ve *Leptospirillum* türlerine ait karışık mikrorganizmalar kullanılmaktadır. Bu prosesde sıcaklık maksimum 40°C'ye kadar çıkmaktadır. BachTech prosesi ile karşılaştırıldığında, BIOX prosesi çok daha ucuz bir yöntemdir. BIOX prosesi ne ait akışması Şekil 2.5.'de verilmektedir [31].

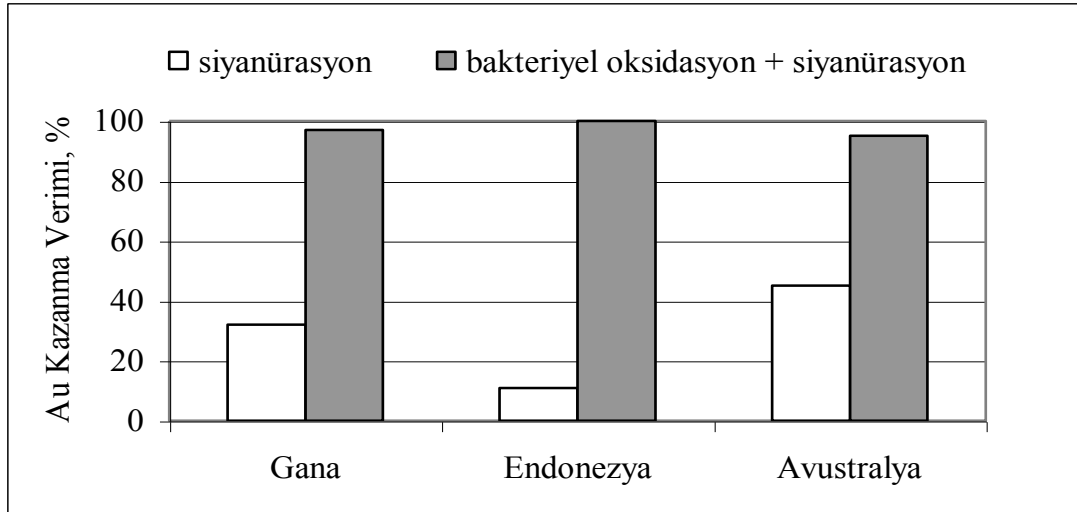
Siyanürasyon işlemi öncesi bakteriyel oksidasyonun etkisini gösteren araştırmaya ait sonuçlar Şekil 2.6'da ve biyolojik proseslerle ekonomik olarak altın üretimi yapan tesislerden bazıları Tablo 2.9.'da verilmektedir.



Şekil 2.5. BIOX prosesi ne ait akış mşeması [31]

Gümüş

Gümüş iyonunun bakteriler için oldukça zehirli olduğu bilinmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda ise yeterli adaptasyon sağlanarak gümüş içeren cevherlerin oksidasyonunda *Thiobacillus ferrooxidans* kullanılmıştır. Ancak bu prosenin endüstriyel uygulanması çok azdır [27].



Şekil 2.6 Siyanürizasyon yöntemi ile altın kazanımına bakteriyel oksidasyonun etkisi [27]

Tablo 2.9 Biyolojik proseslerin kullandığı altın zenginleştirme tesisleri *[24]

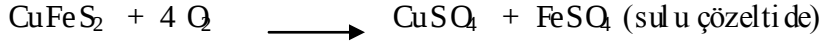
Tesis	Bulunduğu Ülke	Kapasite (ton/gün)	Çalışma Süresi
Fairview	Güney Afrika	35	1991- devam ediyor
Sao Bento	Brezilya	150	1990- devam ediyor
Harbour Lights	Avustralya	40	1992- 1994
Wluna	Avustralya	115	1993- devam ediyor
Ashanti	Gana	1.000	1994- devam ediyor
Youanmi	Avustralya	120	1994- 1998

*Bu tesislerde, sülfürlü altın konsantrlerine biyolojik oksidasyon ile ön kondüsyonlanma uygulanmaktadır.

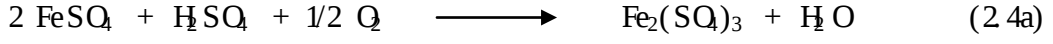
Bakır

Düşük tenörlü cevherlerin zenginleştirilmesinde bakteriyeli uzun zamandan bu yana kullanılan bir prosesdir. Biyohidro metalurjisinin ilk modern ticari uygulamaları çok düşük tenörlü tüvenan bakır cevherleriyle yapılmıştır. Kennecott Copper Corporation, (Utah, ABD) bu prosesi 1950'lerden bu yana başarılı olarak uygulamaktadır. Günümüzde dünyada üretilen bakırın %15'i düşük tenörlü bakır cevherlerinden spesifik bir proses olan BTL (bacterial thin layer) ile elde

edilmektedir. Kalkopiritin bakteri li iç işlemindeki reaksiyonlar aşağı da veril mektedir [18, 20, 23, 25].



bakteri



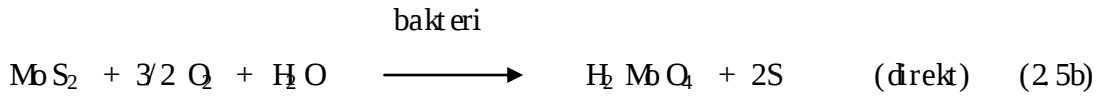
Biyolojik yöntemlerle ekonomik olarak işletilen tesislerin birçoğu Şili'de bulunmaktadır. Bu yöntemlerle çalıştırılan bazı bakır yatakları Tablo 2.10.'da veril mektedir [24].

Tablo 2.10. Biyolojik proseslerle ekonomik olarak işletilen bazı bakır yatakları [24]

Tesis	Bulunduğu Üke	Kapasite (ton/ gün)	Çalışma Süresi
La Aguirre	Şili	16.000	1980- 1996
Cerro Colorado	Şili	16.000	1993- devam ediyor
Girilabone	Avustralya	2.000	1993- devam ediyor
Quebrada Blanca	Şili	17.300	1994- devam ediyor
Andacolla	Şili	10.000	1996- devam ediyor
Zalvadar	Şili	~20.000	1998- devam ediyor
M. Leyshon	Avustralya	1.370	1992- 1997

Molibden

Bakterilerin cevher hazırlamada ilk kullanımı sırasında molibdenin Thiobacillus ferrooxidans için oldukça toksik olduğu belirtilmiştir. Ancak, son zamanlarda yapılan çalışmalarda, endüstriyel olarak halen uygulanması olmasına rağmen pilot ölçekli çalışmalarda uygun adaptasyon koşulları sağlanarak düşük tenörlü molibden cevherleri zenginleştirilmektedir. Molibdenin biyolojik oksidasyonuna ait reaksiyonlar aşağı da veril mektedir [30].



Kobalt ve Nikel:

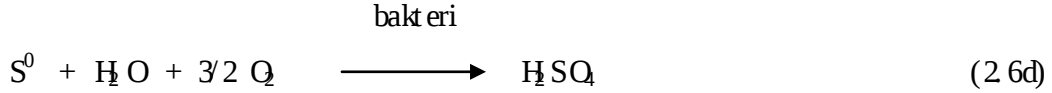
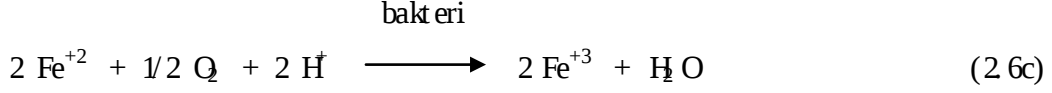
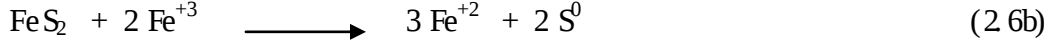
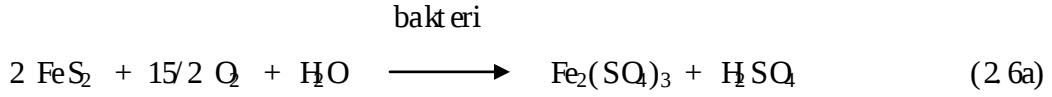
Doğada en sık rastlanan nikel sülfür minerali olan pentlanditin bakteriyel özütlenmesi yarı endüstriyel ölçekli bir reaktörde denenmiş ve ilk aşamada %50-60 ikinci beslemelerde ise %100 verim elde edilmiştir [18].

Bakteriyel oksidasyonun uygulanabileceği diğer metallere örnek olarak uranyum kalay, anti muan, çinko ve kurşun sayılabilir [18, 27].

2.2.7. Bakterilerin Cevher Hazırlamadaki Diğer Kullanım Alanları

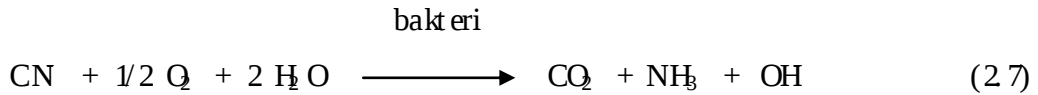
Bakterilerin flotasyon, flokülasyon, aglomerasyon, sulardaki ağır metallerin giderilmesi, siyanürün bozundurulması ve yüksek kükürt içerikli kömürlerin değerlendirilmesinde kullanılması ile proseslerde önemli avantajların sağlandığı ve ekonomik sonuçların alındığı yapılan araştırmalardan bilinmektedir [16].

Biyolojik proseslerin flotasyon, flokülasyon ve aglomerasyon gibi fizikokimyasal işlemlere olan etkisi bazı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Nagaoka ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; pirit, kalkozin, molibden, millerit ve galenit den oluşan suni bir karışım hazırlanarak yapılan deneylerde; T. ferrooxidans'ın minerallerin flotasyonla zenginleştirilmesindeki etkisi araştırılmıştır. Buna göre bakteriyle kondüsyonlanmanın olmadığı durumda pirit'in yüzebilirlik oranı %5.9 iken, bakteri ile kondüsyonlama sonucu bu değer %19.3'e düşmüştür. Diğer mineraller üzerinde ise büyük bir değişim olmuştur. D. Santhiya ve arkadaşları tarafından yapılan galen ve sfalerit minerallerinin bakterilerle kondüsyonlanmasının minerallerin flokülasyon davranışları üzerine etkisiyle ilgili bir çalışmada, bakterilerin ortama eklenmesiyle flokleşen sfalerit miktarı, %8.2 den %1.8'e düşerken; galenin flokleşme miktarı ise %8.2 den %30.7'ye çıkmıştır. Pirit mineralinin üzerine bakterilerin etkisi aşağıdaki reaksiyonlarla verilmiştir [26, 27, 32-34].



Artan enerji gereksinimi ve bunun yanında oluşan petrol krizi ve iyi kaliteli kömür rezervlerinin azalması, düşük kaliteli; kül ve kükürt içeriği yüksek olan kömürlerin kullanılması mecburiyetini getirmiştir. Bu nedenle de bakterilerin diğer önemli bir kullanım alanı olan yüksek kükürt içerikli kömürlerin değerlendirilmesi ortaya çıkmıştır. Bu prosesin kullanıldığı hali hazırda bir tesis olmasına rağmen bu konu son yıllarda birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Bu araştırmalardan birinde kömürde yüksek kükürt kaynağını oluşturan pirit'i uzaklaştırmak amacıyla bakteriyel kondüsyonlama + flotasyon işlemi uygulanmış orijinal kömürde %2.88'lik piritik kükürt, %0.825 seviyesine düşürülmüş ve piritik kükürt giderme oranı %77.63'e ulaşmıştır [36 - 41].

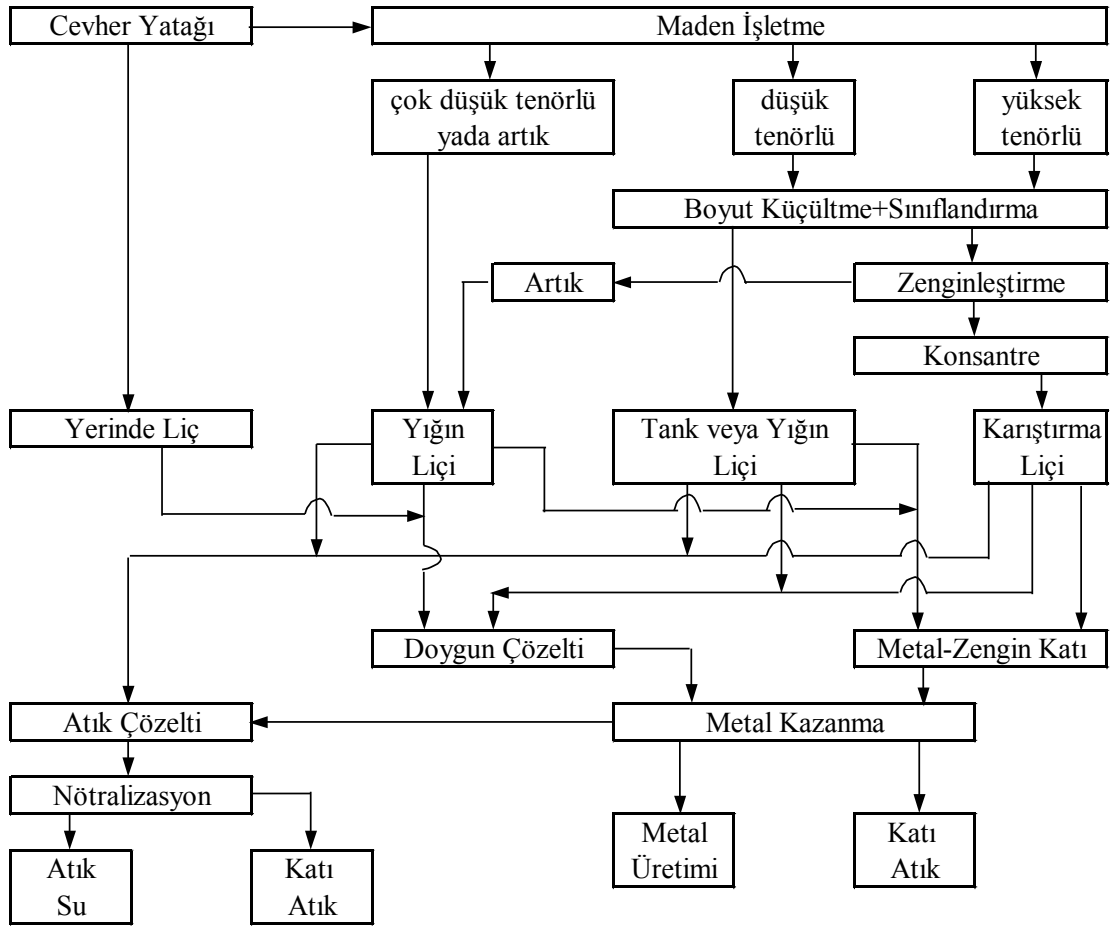
Bunların dışında; siyanürün bozundurulması, uranyum cevherlerinin zenginleştirilmesi, ağır metal giderimi ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Metal sülfürlerle bakteriler arasında olduğu gibi burada da elde edilen sonuçlarda mekanizma tam olarak açıklanamamaktadır. Ancak elde edilen sonuçlar oldukça olumludur. Bu proseslerden siyanürün bozundurulmasındaki reaksiyon aşağıda verildiği gibi gerçekleşmektedir [43 - 49].



2.2.8 Bakteriyel Oksidasyonun Kullanıldığı Liç Yöntemleri

Mineral veya mineral karışımlarına bilimsel ve ekonomik faktörlere bağlı olarak bakteriyel oksidasyon uygulanabilmektedir. Kemolitotrof bakteriler, yaşamak ve üretmek için demir (II) ve indirgenmiş sülfür veya her ikisine birden ihtiyaç duyarlar. İşlenecek olan minerallerde bu bileşimler yok ise asit ile liç işleminde bu bileşimler dışarıdan katılabilir [27].

Bakteriyel oksidasyon hemen hemen bilinen bütün çözündürme yöntemleriyle uygulanabilir. Özellikle cevherin tenörü ve metal satış fiyatı kullanılacak olan yöntemi türünü belirler. Cevherin tenörüne göre uygulanacak çözündürme yöntemi ile ilgili genel bir akışması Şekil 2.7'de verilmektedir.



Şekil 2.7. Cevherin tenörüne göre uygulanabilir bakteriyel oksidasyon yöntemlerini gösteren akışması [27]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Konuyla ilgili çeşitli literatür çalışmalarında; flotasyon öncesi bakteriyel kondüsyonlama ile piritin yüzebilirliğinin azaltıldığı belirtilmektedir. Bu araştırmalarda; ayrıca kalkopirit yüzeylerinin de bakteriyel kondüsyonlama ile çeşitli şekillerde etkilendiğine ilişkin sonuçlar verilmiştir. Tez kapsamında; kalkopirit – pirit minerallerinin selektif flotasyonu öncesinde bakteriyel oksidasyonun etkisini araştırmak üzere gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli deneysel çalışmalar ve sonuçlarına yer verilmiştir [36-41, 50].

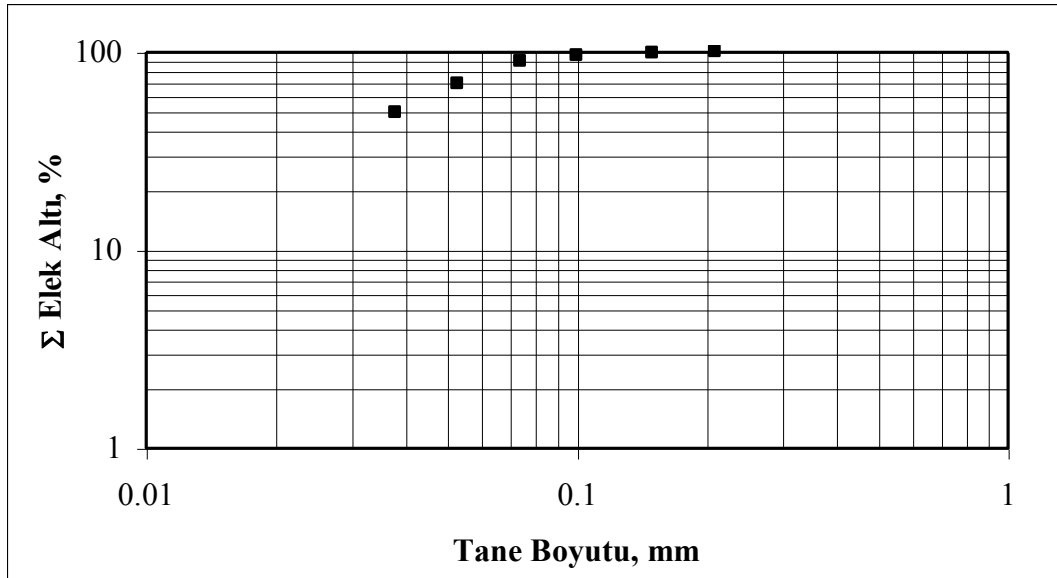
Deneysel çalışmalarda, Karadeniz Bakır İşletmeleri Murgul Konsantratörü'nden temin edilen flotasyon konsantresi kullanılmıştır. Bakteriyel oksidasyonda olabildiğince saf bir konsantre üzerinde çalışmak amacıyla tesis konsantresine kireç ilavesi ile 5 dakikalık bir öğütme uygulanmış, mineral yüzeylerinin temizlenmesi sonrası, pH 9,5'te, 5 temizleme kademesinden oluşan sülfür flotasyonu uygulanmıştır. Thiobacillus ferrooxidans türü bakterinin kalkopirit mineralinin flotasyon özelliklerine olan etkisini belirlemek üzere, numune ve bakteriye ait çeşitli parametrelerin incelendiği çalışmalara ait sonuçlar tez kapsamında alt bölümlerde verilmiştir.

3.1. Numunenin Fiziksel Özellikleri

Murgul Konsantratörü'nden temin edilen tesis konsantresine ait boyut dağılımı Tablo 3.1.'de ve toplamelek altı eğrisi ise Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deney numunesine ait boyut dağılımı

Boyut, μm	Miktar, %	□ Elek Altı, %	□ Elek Üstü, %
-210 + 150	1,4	100,0	1,4
-150 + 100	2,9	98,6	4,3
-100 + 74	6,4	95,7	10,7
-74 + 53	20,4	89,3	31,1
-53 + 38	19,6	68,9	50,7
-38	49,3	49,3	100,0
Toplam	100,0		



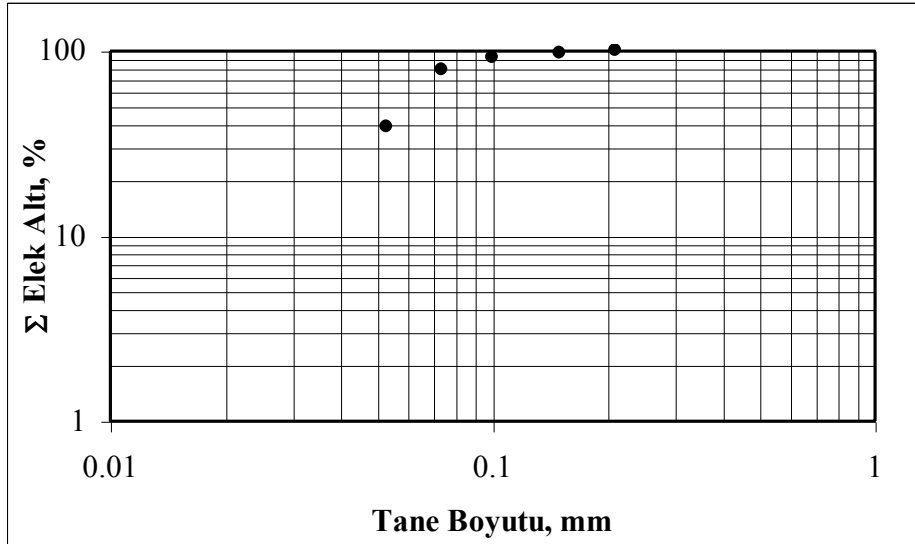
Şekil 3.1. Mırgul konsantratörüne ait konsantrenin elek altı eğrisi

Tez kapsamında, Hallimond hücresi kullanılarak yapılan çalışmalarda kal kopirit konsantresinin $-38 \mu\text{m}$ boyutu ayrılmıştır. Bu duruma göre oluşan $-210+38 \mu\text{m}$ boyutlu malzemeye ait boyut dağılımı Tablo 3.2’de, toplam elek altı eğrisi Şekil 3.2’de verilmiştir.

Deneylerde kullanılan numunenin yüzey özelliklerinin pH ya bağlı olarak belirlenmesi, amacıyla mikro işlem donanımı (Mikroelektroforesis tekniği ile çalışan) Zeta Meter 3.0 cihazı ile zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür.

Tablo 3.2 Deneysel çalışmalara esas olan numuneye ait boyut dağılımı

Boyut, μm	Miktar, %	Elek Altı, %	Elek Üstü, %
-210 + 150	2,8	100,0	2,8
-150 + 100	5,6	97,2	8,4
-100 + 74	12,7	91,6	21,1
-74 + 53	40,2	78,9	61,3
-53 + 38	38,7	38,7	100,0
Toplam	100,0		



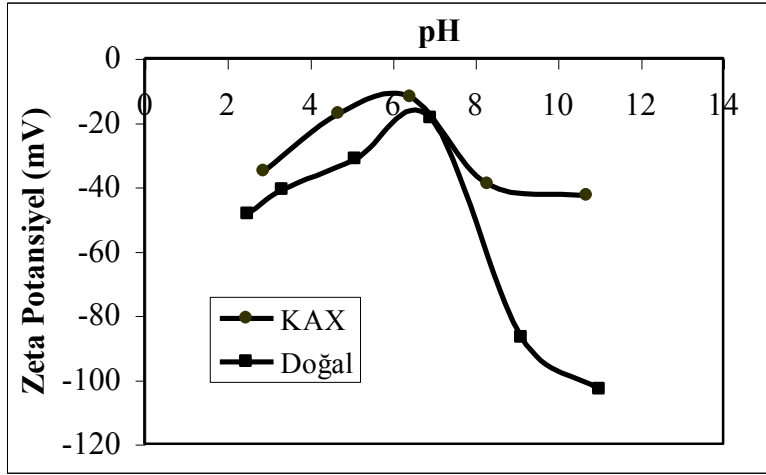
Şekil 3.2 Deneysel çalışmalara esas olan numuneye ait elek altı eğrisi

Zeta Meter 3.0, voltaj ve tane hızını dikkate alarak, zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplayabilmektedir. Bu ölçümlerde pH ayarlamaları HCl ve NaOH ile yapılmıştır. Hali hazırda hücrelerinde kullanılacak olan numune üzerinde ve 2.5×10^{-5} M KAX konsantrasyonunda yapılan ölçümlere ait sonuçlar Tablo 3.3 ve Şekil 3.3’de verilmektedir.

Sonuçlardan da görüldüğü gibi, kal kopirit mineralinin yüzeyi tüm pH değerlerinde negatif özellik göstermektedir. Negativlik değeri; asidik pH dan doğal pH ya doğru azalmakta, yaklaşık olarak pH 7 civarından itibaren ise hızla artan bir özellik göstermektedir.

Tablo 3.3. Deney numunesi ne ait zeta potansiyel değerleri

Doğal Nümune		2.5x10 ⁻⁵ MKAX	
pH	zpc	pH	zpc
2.50	-48.60	2.9	-35.2
3.34	-41.00	4.7	-17.3
5.10	-31.40	6.4	-12.1
6.93	-18.80	8.3	-39.3
9.12	-86.90	10.7	-42.7
11.01	-103.00		



Şekil 3.3. Deney numunesi ne ait zeta potansiyel eğrisi

3.2 Numunenin Kimyasal  zellikleri

Deneyisel çalışmalarda kullanılan ve öğütme ile yüzeyleri temizlenmiŐ ve 5 kademeli sülfür flotasyonu yapılarak elde edilen yüksek Cu içerikli kalkopirit konsantresinin kimyasal analizleri ACME – Kanada ve İT  Cevher Hazırlama Kimya Laboratuvarları'nda yapılmıŐ, sonuçları Tablo 3.4'de verilmiştir.

3.3 Numunenin Mineralojik  zellikleri

Murgul Konsantratörü'ne ait kalkopirit konsantresi, iri boyutta serbest veya piritte bağlı bakır minerallerinden oluşmaktadır. Ayrıca az miktarda serbest ve sülfürlü minerallere bağlı silis ierimektedir. İnce boyutlarda silis içeriği düşmektedir [51].

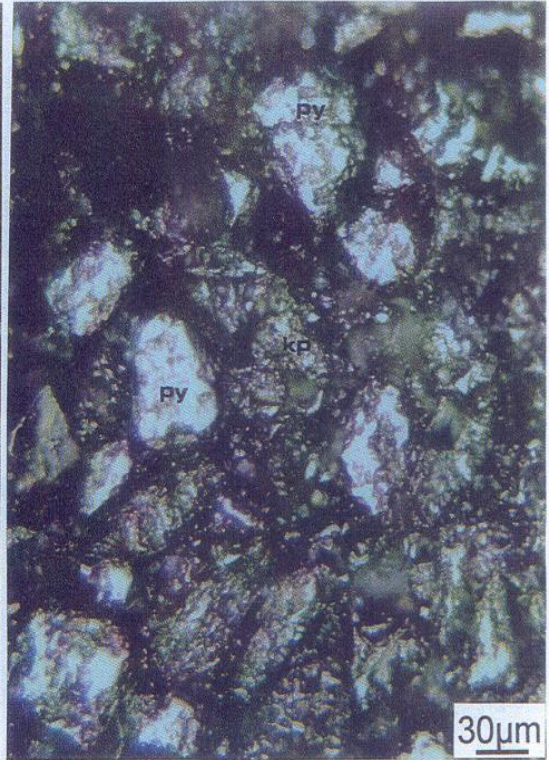
Orjinal tesis konsantresi ve flotasyon ile temizleme yapılarak deneylerde kullanılmak üzere hazırlanmış numuneye ait mikroskop fotoğrafları Şekil 3.4.-3.7.’de verilmektedir.

Tablo 3.4. Deney numunesine ait kimyasal analiz sonuçları

Element	İçerik	Element	İçerik
Cu - %	30,56	Cr –ppm	22
Fe - %	30,25	Ba –ppm	6
S - %	23,76	W –ppm	8
Mg - %	0,03	Zr –ppm	0,5
Ti - %	0,002	Ce –ppm	3
Al - %	0,007	Sn –ppm	10,1
Na - %	0,003	Y –ppm	<0,2
K - %	0,01	Nb –ppm	5,9
Ca - %	0,01	Ta –ppm	22,2
P - %	0,059	Be –ppm	<1
Mo –ppm	713	Se –ppm	6
Pb –ppm	297	Li –ppm	<1
Zn –ppm	2691	Rb –ppm	<1
Ag –ppm	6,3	Hf –ppm	4
Ni –ppm	<1	Sr –ppm	2
Co –ppm	14	Cd –ppm	13,6
Mn –ppm	7	Sb –ppm	<1
As –ppm	17	Bi –ppm	74
U –ppm	<1	V –ppm	<1
Au –ppm	<4	La –ppm	1
		Th –ppm	2



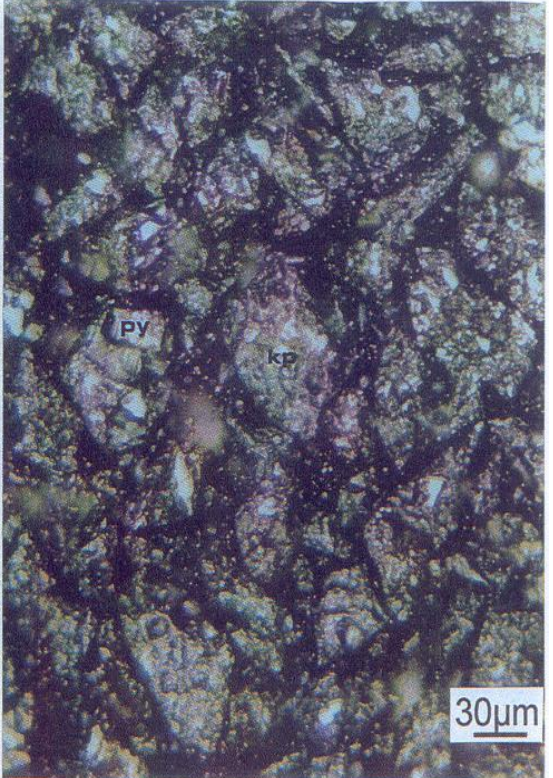
Şekil 3.4. (Büy 20x10) Murgul Konsantratör numunesi (-210+74µm) kalkopirit (**kp**), pirit (**py**)



Şekil 3.5. (Büy 32x10) Murgul Konsantratör numunesi (-74+38µm) kalkopirit (**kp**), pirit (**py**)



Şekil 3.6. (Büy 32x10) Deney numunesi (-210+74µm) kalkopirit (**kp**), pirit (**py**)

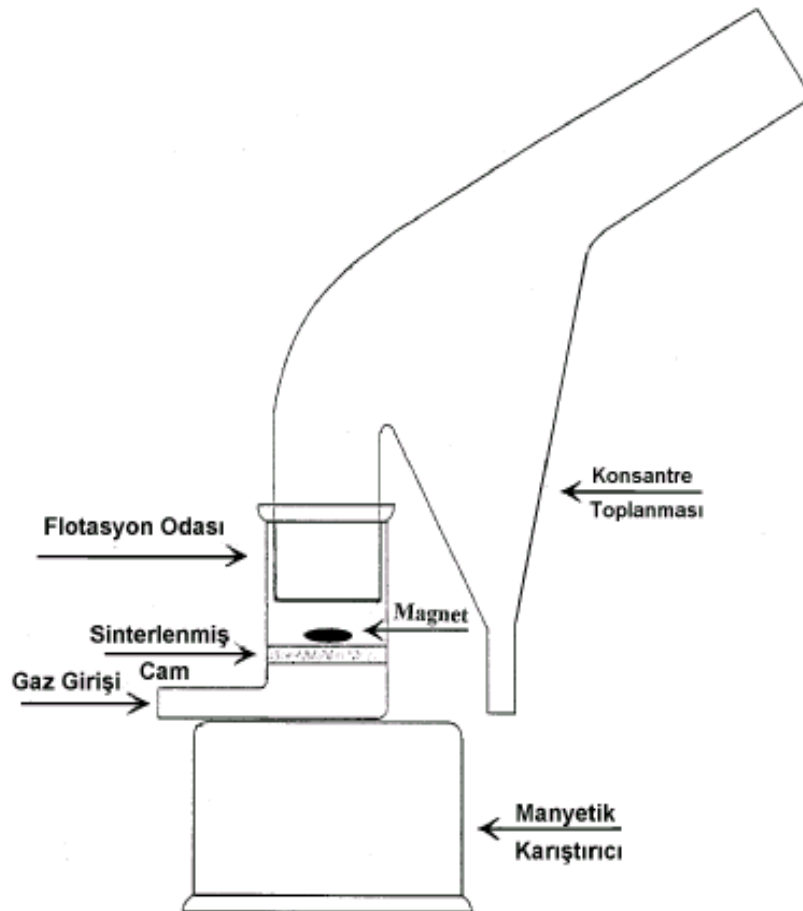


Şekil 3.7. (Büy 32x10) Deney numunesi (-74+38µm) kalkopirit (**kp**), pirit (**py**)

3.4 Flotasyon Deneyleri

Kalkopirit flotasyonunda; Hallimond hücresi kullanılarak kalkopirit mineralinin maksimum verimle yüzebileceği pH değerinin bulunması amaçlanmış, kollektörsüz (sadece köpürtücü) ve kollektörlü olmak üzere iki grup deney yapılmıştır. Bu deneyler sırasında 180 ml hacimli Hallimond Hücresi kullanılmıştır (Şekil 3.8). Deneylerde kollektör olarak Potasyum Anil Ksantat – KAX ($C_5H_4CS_2OK$); köpürtücü olarak Metil-iso-butil-karbinol (MIBC) kullanılmıştır. Kollektörlü deneylerde 5 dakika kondüsyon süresi verilmiş, flotasyon hücresine inert bir gaz olan, azot gazı (6 ml/dak) verilerek köpük oluşması sağlanmıştır. Bütün deneylerden elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde kalkopirit yüzebilirlik veriminin hesabı için kullanılan verimformülü aşağıda verilmiştir.

$$\text{Verim}(\%) = \frac{\text{Flotasyonda Yüzen Miktar (gr)}}{\text{Flotasyona Giren Miktar (gr)}} \times 100 \quad (3.1)$$



Şekil 3.8 Deneylerde kullanılan Hallimond hücresi

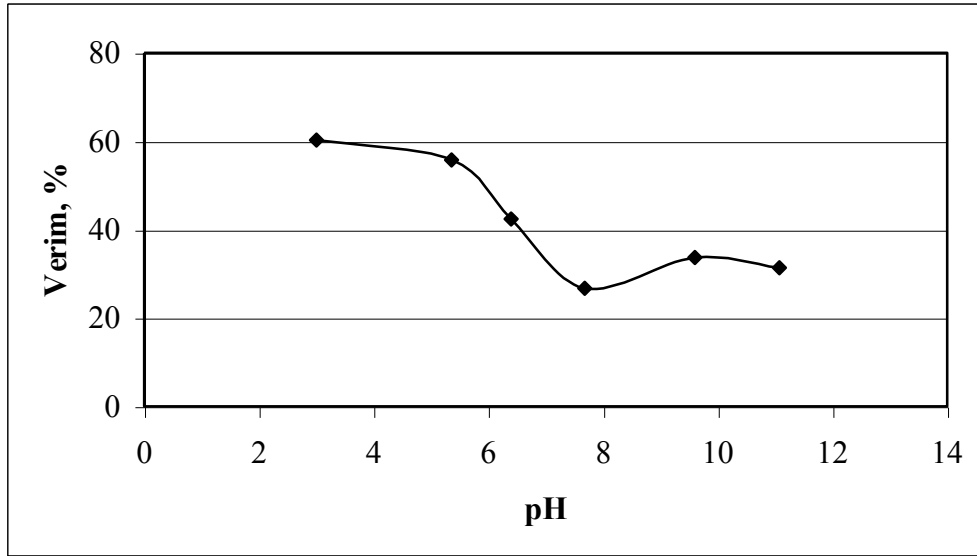
3.4.1. Kollektörsüz Flotasyon Deneyleri

Deneysel çalışmalarda numunenin doğal yüzebilirlik özelliklerini belirlemek amacıyla bir grup kollektörsüz flotasyon deneyi yapılmıştır. Tane m 210 μ m +38 μ m boyutundaki numuneye uygulanan bu deneylerde köpürtücü olarak MBC, pH ayarlayıcı olarak ise HCl ve NaOH kullanılmıştır. Aşağıda verilen koşullarda yapılan kollektörsüz flotasyon deneylerine ait sonuçlar Tablo 3.5.'de ve Şekil 3.9.'da verilmiştir.

- Tane boyutu -210 + 38 μ m
- Köpürtücü MBC (%'lik) : 0,5 cc
- Hava Miktarı : 6 ml / dak.
- Köpük alma süresi: 45 saniye

Tablo 3.5. Kollektör kullanılmadan yapılan flotasyon deneylerine ait sonuçları

pH	Miktar		Verim %
	Gren, mg	Yüzen, mg	
3.0	1000	603	60.3
5.4	1000	558	55.8
6.4	1000	424	42.4
7.7	1000	268	26.8
9.6	1000	336	33.6
11.1	1000	314	31.4



Şekil 3.9. Kollektörsüz flotasyonda pH– Verim ilişkisi

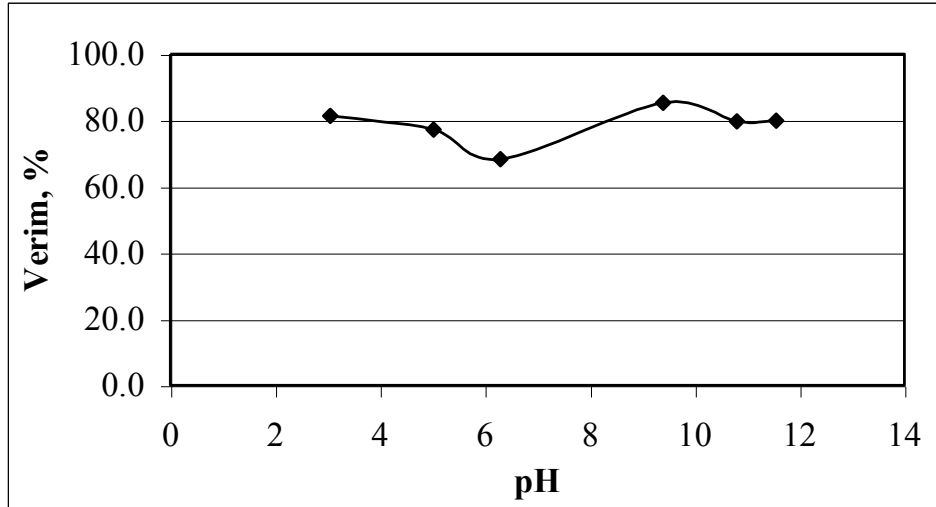
3.4.2 Kollektör İle Yapılan Flotasyon Deneyleri

Kollektör olarak yapısında beş karbonlu hidrokarbon zinciri içeren potasyum amil ksantatın (KAX) kullanıldığı bir grup deney yapılmıştır. Köpürtücü olarak M BC, pH ayarlayıcı olarak ise HCl ve NaOH kullanılmıştır. Aşağıda verilen koşullarda yapılan kollektörlü flotasyon deneylerine ait sonuçlar Tablo 3.6. ve Şekil 3.10.'da verilmiştir.

- Tane boyutu: $-210 + 38 \mu\text{m}$
- KAX: $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$
- M BC (%'lik): 0.5 cc
- Köpük alma süresi: 45 saniye

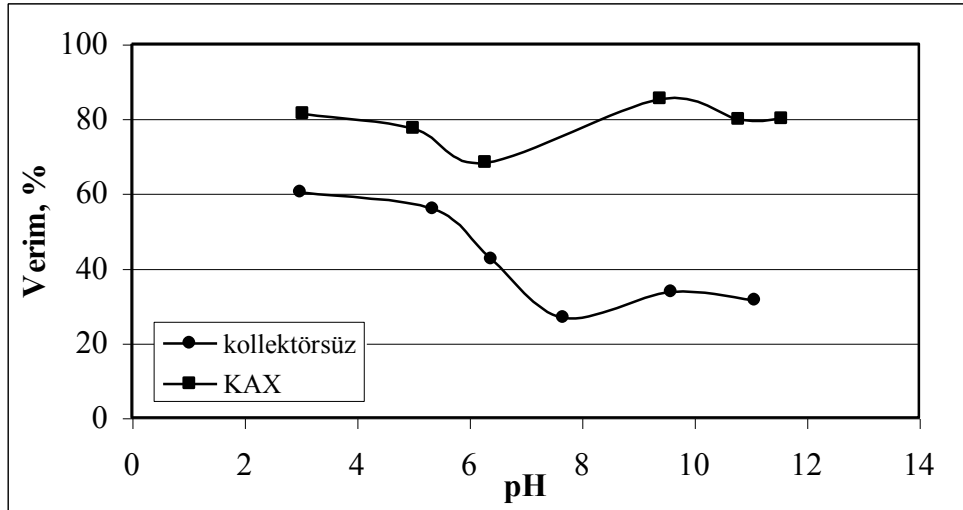
Tablo 3.6 Kollektör kullanılarak yapılan flotasyon deneylerine ait sonuçlar

pH	Miktar		Verim, %
	Gren, mg	Yüzen, mg	
3.1	1000	812	81.2
5.2	1000	772	77.2
6.3	1000	682	68.2
9.4	1000	852	85.2
10.8	1000	797	79.7
11.6	1000	799	79.9



Şekil 3.10. KAX ile yapılan flotasyon deneylerinde pH – Verim ilişkisi

Kollektörlü ve kollektörsüz flotasyon deneylerinden elde edilen sonuçların birlikte gösterimini Şekil 3.11.'de verilmektedir.



Şekil 3.11. Kollektörsüz ve KAX ile yapılan deneylerin birlikte gösterimi

Her iki eğriden de görüldüğü gibi kalkopirit mineralinin flotasyon sırasında yüzme verimi değerlerindeki değişim kollektörlü ve kollektörsüz koşullarda benzer bir eğilim göstermekte, ancak her iki durumda da pH 5-7 aralığında yüzme verimlerinde bir düşme gözlenmektedir.

3.5 Bakteriyel Şartlandırma + Flotasyon Deneyleri

Bakteriyel şartlandırma + flotasyon deneylerinde bakteri ile kondüsyonlamanın kalkopirit mineralinin yüzebilirliğine etkisi incelenmiştir. Bu grupta yapılan çalışmalarda; bakteri sayısı, tane boyutu, karıştırma hızı, bakteriyel kondüsyonlama süresi ve Katı / Sıvı oranı değişken parametreler olarak denenmiştir.

Deneylerde kullanılan %30.56 Cu, %30.25 Fe ve %23.76 S içerikli kalkopirit konsantresi belirli bir miktarda pirit içermektedir. Bakteriyel şartlandırma sonucu kalkopiritin yüzebilirliğinin incelendiği deneylerde, kalkopirit konsantresi içinde bulunan ve ortam pH'sının 9.5-10 civarında olması halinde yüzebilirliğinin çok azaldığı bilinen pirit mineralinin bastırılması için NaOH kullanılarak ortam pH'sı 9.5-10 civarında tutulmuştur. Hallimond hücresinde gerçekleştirilen deneylerde kullanılan Thiobacillus ferrooxidans bakterisinin inkübasyonu için besiyeri olarak 9K çözeltisi kullanılmıştır.

Bakteri inkübasyonu, besiyeri, deneysel çalışmalarda kullanılan teçhizatın sterilizasyonu ve bakteri sayısının belirlenmesi deneysel çalışmaların çok önemli adımlarını oluşturmaktadır. O nedenle bu konulara ilişkin genel bilgiler bu bölüm

içinde alt başlıklar halinde açıklanarak devamında deneysel çalışmalarda izlenen yöntemler verilmiştir.

3.5.1. Besiyeri

Mikroorganizmaların üretilmesi, canlılıklarının devam ettirilmesi, saf kültürlerinin elde edilmesi, makroskopik morfolojilerinin ve biyokimyasal özelliklerinin incelenmesi, biyolojik ve metabolik ürünlerinin elde edilmesi v.b. amaçlarla, bulundukları ortamda çoğaltmak için kullanılan ve amaçına uygun olarak genel de mikroorganizmaların gereksinim duyduğu maddeleri ve özellikleri içeren besleyici ortamlara besiyeri denir. Besiyerlerinin sahip olması gereken özellikler aşağıda verilmiştir [52].

- Üretilmek istenen mikroorganizmanın gereksinim duyduğu maddeleri içermelidir.
- Besiyerinde mikroorganizmanın gereksinim duyduğu optimal koşullara sahip olacak önlemler alınmalıdır. (pH, Eh, osmotik basınç...vb.)
- Dış ortamlardan gelebilecek kontaminasyonlara engel olmak için uygun ve özel kaplarda hazırlanmalıdır.
- Sterilizasyon hazırlığı ve sterilizasyon işlemlerine büyük önem gösterilmelidir.
- Sterilite kontrollerinden geçmiş olmalıdır.

Besiyerleri fiziksel özelliklerine göre katı ve sıvı besiyeri olmak üzere ikiye ayrılır. Katı besiyerine ekilen bakteri ancak ekildiği yerde ürer ve koloni teşkil eder. Meydana gelen koloniler bakteri cinsine göre özellik gösterir. Katı besiyerine yaymak sureti ile bakteri hücrelerini ayırmak ve meydana getirdikleri kolonileri ayrı ayrı elde etmek mümkündür. Katı besiyeri, sıvı besiyerine besinin özelliklerini değiştirmeyen bir madde (katılaştırıcı) ilavesi ile elde edilir.

Sıvı Besiyerinin Hazırlanması

İçerisinde katılaştırıcı bulunmayan ve daha çok üremeyi teşvik edici besiyerleridir. Sıvı besiyeri mikroorganizma için uygun kimyasal maddeleri içerecek şekilde önceden hazırlanır. Bunun için gerekli kimyasal maddeler reçetelerine göre hassas olarak tartılır. Her madde balon veya erlenmayer'e ilave edildikten sonra, az miktarda

distile su ile tümüyle çözündürülür. Bu işlem tüm maddeler için aynen uygulanır. Maddelerin mikroorganizma için önemli olan iyonları çözeltiye tam olarak aktarabilmesi için sıvı besiyeri hazırlandıktan sonra belli bir süre elle veya bir karıştırıcı ile karıştırılır, daha sonra besiyerinin pH'sı ayarlanır. Mikroorganizmaların sıvı besiyerinde üreyip gelişmesi için bu ayarlanmanın çok hassas bir şekilde yapılması gerekir. Bu işlemin sonucunda sıvı besiyeri otoklavda sterilizasyon işlemine tabii tutulur.

Tez çalışmasında kullanılan 9K bileşimindeki sıvı besiyerleri 1 atmosfer basıncıta ve 120⁰ C de 15 dakika süre ile otoklavda tutularak sterilize edilmiştir. Bakterilerin inkübasyonu sırasında kullanılan 9K besiyerine ait özellikler Tablo 3.7.'de verilmiştir.

Tablo 3.7. 9K besiyerine ait özellikler

Tuzlar (g/l)	9K
(NH ₄) ₂ SO ₄	3.0
K ₂ HPO ₄	0.5
KCl	0.1
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.5
Ca(NO ₃) ₂	0.01
FeSO ₄ .7H ₂ O	44.22
pH*	2.5

*pH Ayarlanması 10 N sülfürik asitle yapılmıştır.

Bakteriyel oksidasyon sırasında kalkopirit minerali ile birlikte bulunan pirit minerali bir demir sülfür minerali olduğundan, flotasyon öncesi uygulanan bakteriyel kondüsyonlama işlemi içerisinde kullanılan 9K besiyerindeki FeSO₄.7H₂O 1/4 oranında azaltılarak kullanılmıştır.

3.5.2 Sterilizasyon

Sterilizasyon genelde bir ortamdaki bütün organizmaları öldürme yada ortamdan uzaklaştırma işlemi olarak tanımlanır. Mikrobiyoloji uygulamaları dikkate alındığında sterilizasyon; laboratuvar ekipmanlarının ve besiyerlerinin, bilinen herhangi bir yöntemle üzerinde veya içinde bulunan mikroorganizmaların ve dayanıklı sporların öldürülmesi yada ortamdan uzaklaştırılması anlamına gelir.

Başarılı bir sterilizasyon tekniği, en dayanıklı bir spor formunun bile öldürülmesini amaçlar. Ancak her zaman mutlak bir sterilizasyondan söz edilemez.

Besiyerleri veya çeşitli sıvı çözeltilere uygulanan sterilizasyon işlemlerinin, bu ortamların kimyasal ve fiziksel yapılarını hiçbir şekilde değiştirmeyecek şekilde olmasına dikkat edilmelidir.

Başlıca sterilizasyon yöntemleri; fiziksel yolla sterilizasyon (ısı işleminin uygulanması, kuru sıcaklık, alevden geçirme, alevde tutma, otoklav, ışınlama, v.b.) ve kimyasal yolla sterilizasyon (dezenfektanlar) olarak ikiye ayrılır. Sterilizasyonda genel olarak ısı işlemlere başvurulmaktadır. Bu durumda uygulanacak sıcaklık derecesi, süre, nem mikroorganizmanın formu ve sterilize edilecek materyalin yapısı ile kontaminasyon derecesi dikkate alınması gerekli önemli konulardır.

Deneylerde kullanılan flotasyon konsantrasyonunun, mineral yüzeylerinin reaktifle etkileşiminden dolayı bakteriyel şartlandırma sırasında bakteriyi zehirleyici (öldürücü) etki gösterdiği bilinmektedir. Bu nedenle mineral yüzeyindeki özellikle ksantat tipi reaktiflerin uzaklaştırılması amacıyla numune; alkol ile daha sonra ise numunenin 9K besiyerine adaptasyonunun sağlanması amacıyla yaklaşık olarak pH 2-2,5'te, %30 PKO'da H_2SO_4 ile iki kez yıkanmıştır.

3.5.3. Deneylerde Kullanılan Bakteri ve Üretilmesi

Deneylerde çalışılarda bakteri olarak DSMZ- Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH Braunschweig Almanya'dan getirtilen *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Temple and Colmer 1951) türü *Thiobacillus ferrooxidans* (DSM 11477) kullanılmıştır.

DSMZ'den alınan *Thiobacillus ferrooxidans* bakterisi, 9K içerisine ekim yapıldıktan sonra beş gün süreyle 30°C sıcaklıkta ve 175 dev/dak karıştırma hızıyla inkübasyona bırakılmıştır. Bu çoğaltma işlemi sırasında kullanılan ve teknik özellikleri aşağıda verilen BÜHLER marka inkübatör cihazının fotoğrafı Şekil 3.12'de verilmiştir [53].

İnkübatörün Teknik Özellikleri:

Sıcaklık aralığı: 5°C - 50°C arası

Isı Sensörü: PT 100

Hava Sirkülasyonu: 240 m³/h

Karıştırma Hızı: 30 – 420 dev/ dak

Karıştırma hareketi: Dairesel

Boyutları: (en x boy x yüksek.)

(Dış B mm) 510 x 460 x 450

(İç B mm) 490 x 410 x 310

Ağırlık 19 kg



Şekil 3.12. Deneylerde Kullanılan BÜHLER Marka İnkübatör [53]

İlk hazırlandığı haliyle açık sarı renkte olan 9K besiyeri, içerisine bakteri ekildikten sonraki 4-5 gün içerisinde kadehneli olarak kırmızı renge dönüşmektedir. Bu renk değişimi bakteri çoğaltma işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Thiobacillus ferrooxidans Gram negatif bir bakteri olduğu için gram metodu kullanılarak üreme işleminin kontrol edilmiştir.

DS MZ' den getirilen saf bakterinin çoğaltma işlemleri bittikten sonra, bakterinin deney numunesine adaptasyonunun sağlanması gereklidir. Bakterinin mineral yüzeyi ile adaptasyonunda, bakteri bulunan besiyerine giderek artan oranlarda kal kopirit konsantresi ilave edilmesi böylece minerali ortamda bakterinin üretilebilir (canlı) özellikle olması sağlanmalıdır. Bu amaçla belirli konsantrasyonda bakteri içeren besiyeri içerisine 0.1 gramdan başlanarak kal kopirit konsantresi eklenmiş, bu işlem 1 grama kadar devam ettirilmiştir, deneylerde bu ortamda mineral yüzeyi ne adaptasyonu sağlanmış bakteriler kullanılmıştır.

Gram Boyama

Bakteriyel kondüsyonlamanın uygulandığı deneyler öncesi, deneylerde kullanılan bakteri sayısının bilinmesi amacıyla Gram boyama yapılmıştır. 1884'te Gram tarafından tanımlanmış olan bu boyama yöntemi ile bakteri saptanması Gram pozitif ve Gram negatif olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bu tanımlama, bakterinin jansiyan moru, kristal viyole veya metil moru gibi rozanilin boyası ile boyandıktan ve Gramın iyot çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra alkol, aseton veya anilin ile rengini verip vermesi ile ilgilidir. Gram pozitif bakteriler mor, Gram negatif bakteriler kırmızı boyanırlar. Gram boyama sırasında kullanılan boya çözeltilerin hazırlanış şekilleri aşağıda verilmiştir [52].

Metilen Mavisi

1,5 gram metilen mavisi bir havana konulur ve üzerine bir miktar alkol ilavesi ile ezilerek eritilir. Çözelti alkol ilavesi ile 100 cc'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlanır. Bu stok çözelti 4-5 saat çalkalandıktan sonra 24 saat bekletildikten sonra filtre kağıdından süzülerek şişelerde saklanır. Kullanım sırasında, 100 cc, %0,01 KOH içeren distile suyun içerisine 30 cc stok metilen mavisi çözeltisi katılır ve iyice karıştırılır. 24 saat beklendikten sonra filtre kağıdından süzülerek cam şişelerde saklanır.

Jansiyan Moru

El havanı içine konulan 5 gram jansiyan moru üzerine azar azar alkol ilave edilerek erimesi sağlanır. Çözündürme işlemi tamamlandıktan sonra alkol ilavesi ile 100 cc'ye tamamlanan stok çözelti, 4-5 saat çalkalanır ve 24 saat beklendikten sonra filtre kağıtlarından süzülerek cam şişelerde muhafaza edilir. Gram boyama sırasında kullanılacak olan jansiyan moru, %1 asit fenikli 100 cc distile suya 10 cc stok

1. Kültürel sayı myöntemleri (dökme plak yöntemi, döner tüp yöntemi,...)

2. Direkt mikroskopik sayım yöntemleri(Thomas lam, Breed'in yayma yöntemi...)
3. Flowsitometri

B İndirekt Sayım Yöntemleri

1. EMS (En Mükemmel Sayım) yöntemi
2. Tüp dilisyon yöntemi
3. Türbidometrik sayım yöntemi
4. McFarland yöntemi
5. Metabolik aktiviteye bağlı yöntemler
6. Kuru madde tayini prensibi ne dayalı sayım yöntemi

Deneyisel çalışmalarda kullanılması amacıyla üretilen bakteri sayım, yukarıda isimleri verilen yöntemlerden direkt mikroskopik sayım yöntemlerinden biri olan Breed'in yayma yöntemi (Froti yöntemi) ile belirlenmiştir.

Breed'in Yayma Yöntemi (Froti Yöntemi)

Breed'in yayma yöntemiyle sıvı örneklerdeki bakteri ve mayaların mikroskopik sayımları gerçekleştirilebilir. Bu yöntemte toplam bakteri (canlı + ölü) sayısını belirlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Normal bir lamüzerinde işaretlenmiş 1 cm²'lik alana 0,1 ml'lik bir pipetle 0,01 ml sıvı örnek aktarılıp yayılarak, preparat kurutulup ve tesbit işlemi yapılmıştır. Daha sonra preparat boyanarak (gram negatif boyama) mikroskopta immersion objektifi ile sayımlara geçilerek, sayım yapılan görüş sahalarındaki ortalama sayı, mikroskop faktörü, dilüsyon faktörü ve 100 faktörü (0,01 ml örnek alındığı için) dikkate alınarak 1 ml örnekteki toplam bakteri sayısı olarak hesaplanmıştır.

3.5.5 İnkübatör Karıştırma Hızının Rotasyona Etkisi

Bakteriyel kondüsyonlama sırasında inkübatör karıştırma hızının kal kopirifl otasyon verimine etkisini incelediği deneylerde 150, 200, 250 devir/dakika hızları seçilerek deneyler yapılmıştır. Bu grupta yapılan deneylere ait sonuçlar, Tablo 3.8. ve Şekil 3.13.'de verilmiştir.

Deney Koşulları:

Kondüsyonlama süresi: 2 saat

MB (%'lik) : 0,5 cc

K/S Oranı: 1/50

Kıvam Süresi: 5 dakika

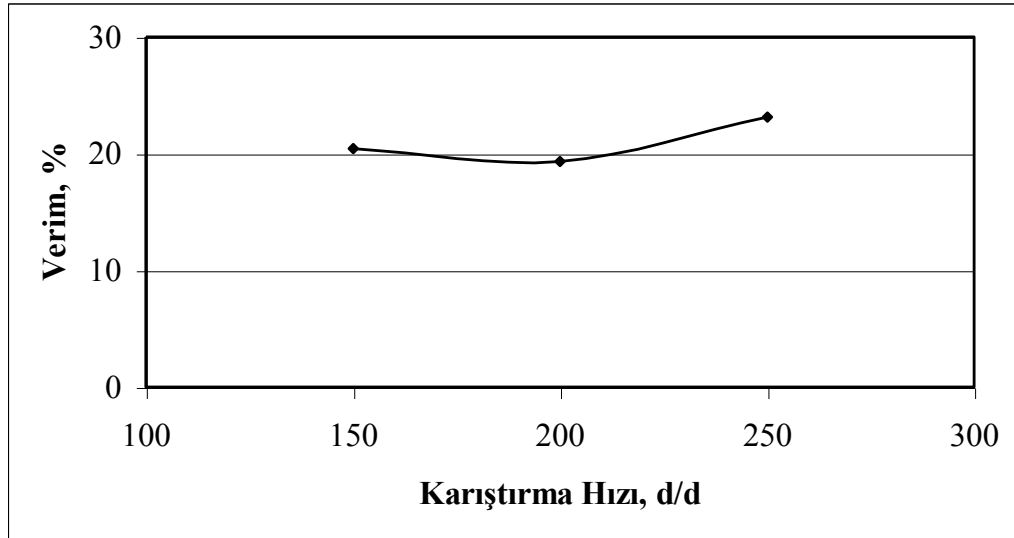
Bakteri konsantrasyonu: 10^6 bakteri / ml

Köpük alma süresi: 45 saniye

KAX: $2,5 \times 10^{-5}$ M

Tablo 3.8. Karıştırma hızının etkisinin incelendiği deney sonuçları

Karıştırma Hızı, devir / dakika	Miktar, mg		Verim, %
	Gren	Yüzen	
150	1000	204	20,4
200	1000	193	19,3
250	1000	231	23,1



Şekil 3.13. Bakteriyel kondüsyonlama sırasındaki karıştırma hızının flotasyon verimine etkisi

İnkübatör karıştırma hızının etkisinin incelendiği deneylerde; 150-250 dev/dak aralığında tutulan karıştırma hızının değişimi ile flotasyon veriminin çok fazla değişmediği görülmektedir. Deneylerde erlenmayer şişelerin üzeri yağlı pamuk ve

alüminyum folyo ile kapatılarak hava ile teması kesilmektedir. Ancak pül pün 250 dev/dak dan daha yüksek karıştırma hızlarında yağlı pamuğa teması ve çözeltinin yağlı pamuğa yapışarak kaybı nedeniyle, hızın daha yüksek değerlere çıkarılması teknik olarak mümkün olmamaktadır.

3.5.6 Kondüsyonlama Süresi nin Flotasyona Etkisi

Hallimond hücresinde gerçekleştirilen flotasyon deneyi öncesinde, kalkopirit konsantresi, bakterili çözelti içinde belirli sürelerle inkübasyon işlemine tabi tutulmuştur. İnkübatör içinde bakteriyel kondüsyonlama süresinin etkisinin incelendiği deneylerde; 1/4 ile 6 saat arasında değişen kondüsyonlama süreleri seçilmiştir. Aşağıda belirtilen koşullarda gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Tablo 3.9 ve Şekil 3.14.'de verilmiştir.

Deney Koşulları:

Karıştırma hızı: 200 dev/dak

MB (%'lik) : 0.5 cc

K/S Oranı: 1/50

Kıvam Süresi: 5 dakika

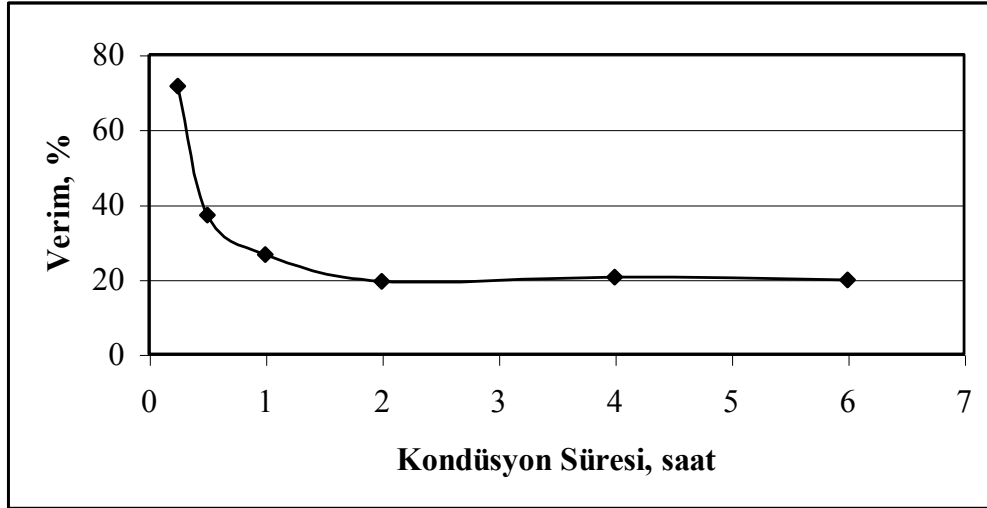
Bakteri konsantrasyonu: 10^6 bakteri / ml

Köpük alma süresi: 45 saniye

KAX: 2.5×10^{-5} M

Tablo 3.9. Kondüsyonlama süresinin etkisinin incelendiği deney sonuçları

Süre	Miktar, mg		Verim %
	Gren	Yüzen	
15 dak.	1000	716	71.6
30 dak.	1000	370	37.0
1 saat	1000	265	26.5
2 saat	1000	193	19.3
4 saat	1000	206	20.6
6 saat	1000	198	19.8



Şekil 3.14. Bakteriye kondüsyonlama süresinin flotasyon verimine etkisi

Kondüsyonlama süresinin etkisinin incelendiği deneylerde (Şekil 3.14) 1 saatlik kondüsyonlama süresine kadar bakırın yüzebilirlik verimi hızla düşmekte, 2nci saat sonunda %20'ler dolayına düşen yüzebilirlik verimi bu süreden sonra sabit kalmaktadır.

3.5.7. Farklı Bakteri Konsantrasyonlarında Flotasyon Deneyleri

Bakteriyel kondüsyonlama + flotasyon deneylerinde yeterli bakteri sayısının belirlenmesi amacıyla; 10^1 , 10^2 , 10^4 , 10^6 bakteri/ml konsantrasyonlarında, aşağıda koşulları verilen deneyler yapılmıştır.

Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.10. ve Şekil 3.15.'de verilmektedir.

Deney Koşulları:

Kondüsyonlama süresi: 2 saat

MBC (%'lik) : 0.5 cc

Karıştırma Hızı: 200 d/d

Kıvam Süresi: 5 dakika

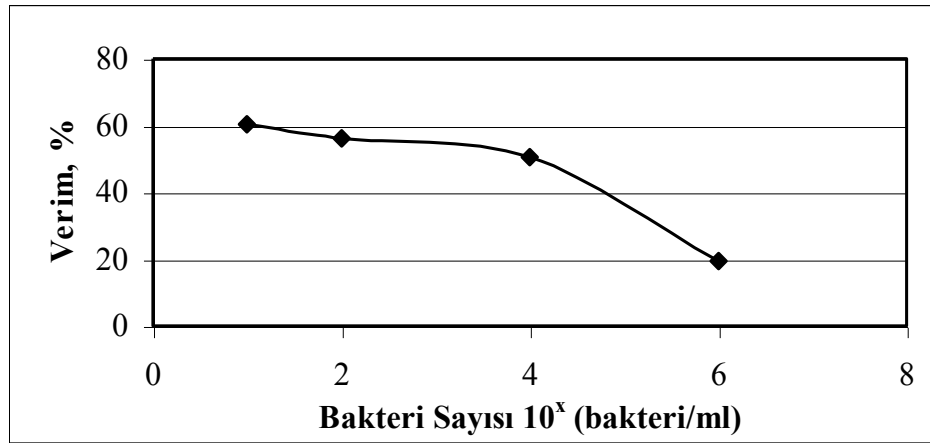
K/S Oranı: 1/50

Köpük alma süresi: 45 saniye

KAX: 2.5×10^{-5} M

Tablo 3.10. Bakteri sayısının belirlenmesi üzerine yapılan deney sonuçları

Bakteri Sayısı (bakteri / ml)	Miktar, mg		Verim, %
	Gren	Yüzen	
10^1	1000	603	60.3
10^2	1000	562	56.2
10^4	1000	506	50.6
10^6	1000	193	19.3



Şekil 3.15. Bakteri sayısının flotasyon verimine etkisi

Bu grup deneylerde kal kopirit yüzebilirlik verimleri 10^4 bakteri/ml konsantrasyonuna kadar azalarak %56'lar dolayına düşmekte; ancak 10^6 bakteri/ml konsantrasyonunda verim düşüşü hızla artarak %20'ye kadar inmektedir.

3.5.8 Tane Boyutunun Flotasyona Etkisi

Tane boyutunun bakteriyel kondüsyonlama sonrası kal kopirit flotasyonuna olan etkisinin araştırıldığı deneylerde; $-210 + 38 \mu\text{m}$ - $74 + 38 \mu\text{m}$ ve $-53 + 38 \mu\text{m}$ boyut grupları incelenmiştir. Aşağıda koşulları verilen deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.11 ve Şekil 3.16'da verilmektedir.

Deney Koşulları:

Kondüsyonlama süresi: 2 saat

KAX 2.5×10^5 M

Karıştırma hızı: 200 dev/dak

MBC (%'lik): 0,5 cc

Bakteri konsantrasyonu: 10^6 bakteri / ml

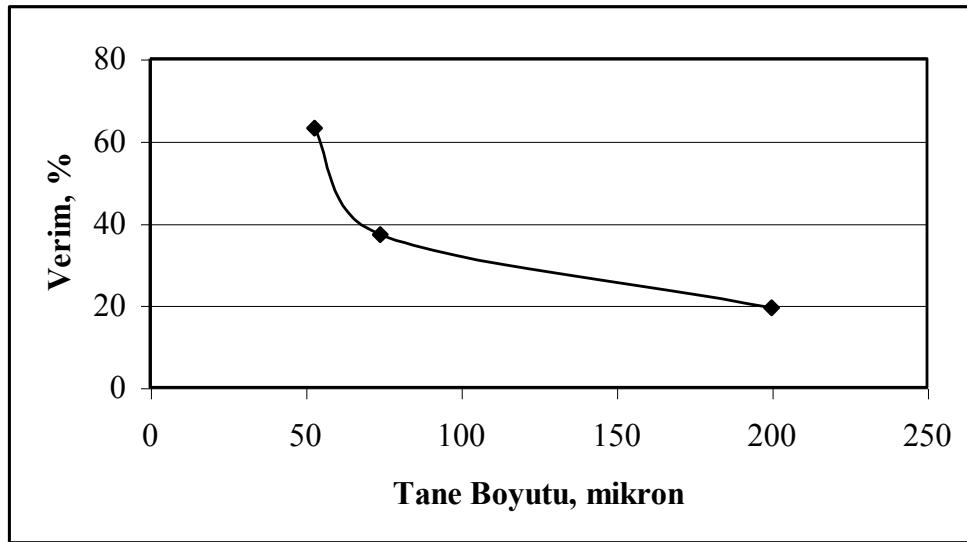
Kıvam Süresi: 5 dakika

K/S Oranı: 1/50

Köpük alma süresi: 45 saniye

Tablo 3.11. Tane boyutunun etkisinin incelendiği deney sonuçları

Tane Boyutu, μm	Miktar, mg		Verim, %
	Giren	Yüzen	
-210 +38	1000	193	19.3
-74 +38	1000	371	37.1
-53 +38	1000	631	63.1



Şekil 3.16. Bakteriyel kondüsyonlama sırasındaki tane boyutunun flotasyon verimine etkisi

Deney sonuçlarına göre; tane boyutu irileştikçe flotasyon veriminin azaldığı görülmektedir. Tane boyutunun küçülmesi sonucunda numunenin deneye giren ağırlığı değişmemekte; ancak yüzey alanı artmaktadır. Aynı haciminde bakteri

sayısı değıştirilmediğı için biri m nı neral yüzey alanına düşen bakteri sayısı ve dolayısıyla mikroorganizmaların kal kopiritin yüzebilirlik verimine etkisi azalmaktadır.

Diğer grupta yapılan deney sonuçlarının sistematik karşılaştırılmasını yapabilmek için katı/sıvı oranının etkisinin araştırıldığı deneylerde -210+38 µm boyut grubunda yapılmıştır.

3.5.9. Katı/Sıvı Oranının Flotasyona Etkisi

Hallimond tüpünde yapılan flotasyon deneylerinde bakteriyel kondüsyonlama sırasında katı/sıvı oranının (K/S Oranı) etkisinin araştırıldığı deneylerde, 1/100, 1/50, 1/25, 1/12.5 katı/sıvı oranları seçilmiştir.

Koşulları aşağıda verilen deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.12 ve Şekil 3.17.'de verilmektedir.

Deney Koşulları:

Kondüsyonlama süresi: 2 saat

MBC (%'lık): 0.5 cc

Karıştırma Hızı: 200 d/d

Kıvam Süresi: 5 dakika

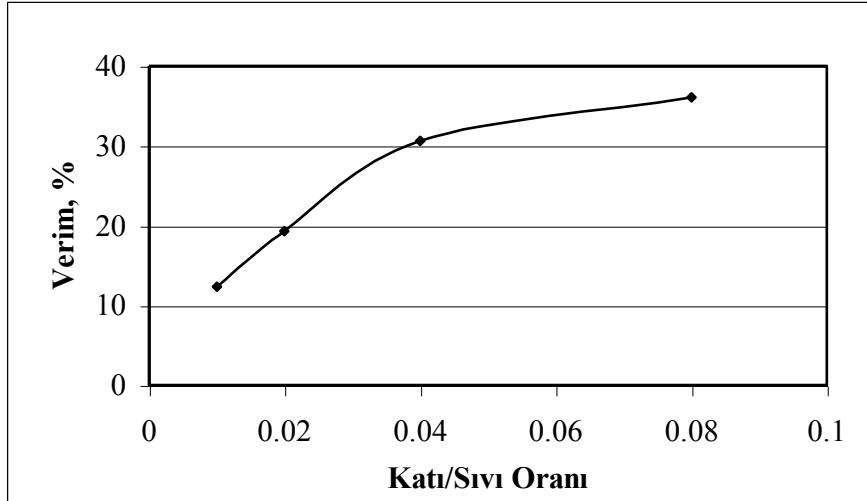
Bakteri konsantrasyonu: 10^6 bakteri / ml

Köpük alma süresi: 45 saniye

KAX: 2.5×10^5 M

Tablo 3.12. Katı/Sıvı Oranı etkisinin incelendiğı deney sonuçları

K/S ORANI	Miktar, mg		Verim, %
	Gren	Yüzen	
1/100	1000	123	12.3
1/50	1000	193	19.3
1/25	1000	306	30.6
1/12.5	1000	361	36.1



Şekil 3.17. Bakteriyel kondüsyonlama sırasındaki K/S oranının flotasyon verimine etkisi

Tane boyutunun etkisinin incelendiği deneylerde olduğu gibi, bu grup deneylerde de bakteri sayısı değiştirilmediği için sabit pülp hacmi nde katı oranının artırılmasıyla birim mineral tanesi üzerine düşen bakteri sayısında bir azalma olmaktadır. Bunun sonucunda da Katı / Sıvı oranının artışı na bağlı olarak kal kopirit mineralinin yüzme verimi artmaktadır.

3.5.10. DENVER Flotasyon Hücresinde Yapılan Deneyler

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda temel amacı kal kopirit-pirit mineral yüzeylerinin bakteriyel etkilerle değişimi ve flotasyon sırasındaki davranışlarını belirlemek, literatür verileriyle karşılaştırmasını yapmaktır. Bu doğrultuda ilk grupta; olabildiğince saflaştırılmış kal kopirit mineralinin, bakteriyel şartlandırma parametreleri ile flotasyondaki davranışının incelendiği deneyler gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde ise; Mırgultüvenan bakır cevherinden konsantratörde uygulanan akı mşemasına uyumlu olarak, doğal pH da elde edilmiş kal kopirit ve piritten oluşan toplu sülfür konsantrelerine, klasik flotasyon hücresinde (DENVER), direkt selektif flotasyon ve bakteriyel şartlandırma + selektif flotasyon uygulamasına ait karşılaştırmalı sonuçlar verilmiştir.

3.5.10.1. Direkt Selektif Flotasyon Deneyi

Tesis çalışmalarına uygun olarak boyutu 0.210 mm altına indirilmiş tüvenan cevherden laboratuvar koşullarında üretilen toplu sülfür flotasyon konsantrisi kireç

ilavesi ile pH 9.5-10 dolayında olacak şekilde öğütülmüş ve sadece KAX'ın kullanıldığı selektif bir flotasyon yapılmıştır. Murgul tüvenan bakır cevherinden üretilmiş, toplu sülfür konsantresi ne uygulanan tek kademe li direkt selektif flotasyon deneyi sonuçları Tablo 3.13.'te verilmiştir.

Tablo 3.13. Direkt selektif flotasyon deneyi sonuçları

Ürün	Miktar %	Cu		Fe		S	
		İçerik %	Verim %	İçerik %	Verim %	İçerik %	Verim %
Konsantre	72.7	18.2	83.9	41.79	82.9	48.42	89.4
Artık	27.3	9.29	16.1	22.91	17.1	15.23	10.6
Toplam	100.0	15.77	100.0	36.64	100.0	39.36	100.0

3.5.10.2 Bakteriyel Şartlandırma Sonrası Selektif Flotasyon Deneyi

Toplu sülfür konsantresi, bakteriyel şartlandırma sonrası direkt selektif devre için uygulanan öğütme koşullarında ancak kireç ilave edilmeden öğütülmüş, Hallimond hücresi nde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen optimum parametreler kullanılarak bakteriyel şartlandırmaya tabi tutulmuştur. Bakteriyel şartlandırma sırasında uygulanan parametreler, bakırın maksimum değerlerde yüzebilirlik verimini veren değerler olarak seçilmiştir. Selektif flotasyon öncesi uygulanan bakteriyel şartlandırma koşulları aşağıda verilmiştir.

Deney Koşulları:

Kondüsyonlama süresi: 15 dakika

Karıştırma Hızı: 200 dev/dak

Bakteri konsantrasyonu: 10^6 bakteri / ml

K/S Oranı: 1/12.5

Kıvam Süresi: 5 dakika

Köpük alma süresi: 45 saniye

Bakteriyel şartlandırma sonrası uygulanan flotasyonda ortam pH'sı yine kireç kullanılarak 9.5 civarına çıkarılmış, direkt flotasyon koşullarıyla aynı şartlarda flotasyon gerçekleştirilmiştir. Bakteriyel şartlandırma sonrası selektif flotasyonun uygulandığı deneye ait sonuçlar Tablo 3.14'de verilmiştir.

Bakteriyel şartlandırma sonrası uygulanan flotasyon sonuçları incelendiğinde; direkt flotasyona göre konsantrenin Cu içeriğinin %18.2'den %21.40 Cu'ya yükseldiği, artığın Cu içeriğinin ise %9.29'dan %8.33 Cu'ya düştüğü görülmektedir. Flotasyon artığının bakteriyel şartlandırma sonrası ağırlıkça %14.7 oranında artması ve artığın Fe ve S içeriklerindeki artış artığın yoğun olarak piritin bastırılmış olmasından kaynaklandığını göstermektedir. Bu durum bakteriyel etkinin literatürde belirtilen değerlere uyumlu olarak geliştiğini göstermektedir.

Tablo 3.14. Bakteriyel oksidasyon + selektif flotasyonun uygulandığı deney sonuçları

Ürün	Miktar %	Cu		Fe		S	
		İçerik %	Verim%	İçerik %	Verim%	İçerik %	Verim%
Konsantre	58.0	21.40	78.0	40.70	64.4	45.84	67.5
Artık	42.0	8.33	22.0	31.03	35.6	30.41	32.5
Toplam	100.0	15.91	100.0	36.64	100.0	39.36	100.0

4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI NİN İRDELENMESİ

Bakterilerin cevher zenginleştirme proseslerinde oksidasyon ve çözündürme işlemlerinde etkinliği ve bu konulardaki araştırmalar önemli ölçülerde gelişerek devam etmektedir. Özellikle demir sülfürlü minerallerin flotasyonu, kal kopirit konsantrelerinden metalik Cu üretimi ve kömürden kükürtün uzaklaştırılması gibi çalışmalara literatürde sıklıkla karşılaşılmaktadır.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmanın temel amacı; olabildiğince saflaştırılmış kal kopirit konsantresi ne çeşitli bakteriyel şartlandırma parametrelerinin uygulanmasıyla, mineral yüzeyine olan etkilerinin araştırılması ve Murgul bakır cevherinin kal kopirit-pirit selektif flotasyonu sırasında bakteriyel şartlandırmanın bu iki mineralin ayrılması sırasındaki etkilerinin incelenmesi olarak tanımlanmaktadır.

Deneysel çalışmalar; Murgul konsantratöründen temin edilmiş ve laboratuvarlarımızda flotasyonla olabildiğince saflaştırılmış kal kopirit konsantresi üzerinde Hallimond hücresi nde, bakteriyel parametrelerin araştırıldığı çalışmalar ile Murgul tüvenan cevherinden laboratuvar koşullarında üretilen kal kopirit-pirit toplu konsantresi ne bakteriyel şartlandırmanın etkilerinin incelendiği deneyler olmak üzere iki grupta gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmalarının zenginleştirme ye yönelik deneyler kadar önemli bir bölümü ise deneylerde kullanılan bakterilerin ekimi ve inkübasyonu, besiyeri hazırlığı ve araç-gerecin sterilizasyon işlemlerinden oluşmaktadır. Bu amaçla Alanya'dan (DSMZ) temin edilen *Thiobacillus ferrooxidans* (DSM 11477) türü bakterilerin ekimi, sayımı ve sterilizasyon işlemleri İTÜ KiMYA- Metalurji Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü Mikrobiyoloji Laboratuvarları'ndan sağlanan önemli bir destekle gerçekleştirilmiştir.

Yukarıda tanımlanan amaçlar doğrultusunda gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçların irdelenmesi bu bölümde sunulmaktadır.

4.1. Numune Özelliklerine Ait Verilerin İncelenmesi

KBİ Mırgul konsantratörü'nden temin edilen kalkopirit konsantresi 5 kademeli temizleme sonunda %0.56 Cu; %0.25 Fe ve %23.76 Si içerikli olabildiğince temiz bir nihai konsantre üretilmiştir (Tablo 3.4). Bu ürünün mikroskopik incelemelerinde, konsantrenin iri boyutlarda serbest kalkopirit minerali ile piritte bağlı yapılarda bulunduğu belirlenmiştir.

Kalkopirit mineralinin ortam pH'sına bağlı olarak yüzey potansiyelini saptamak üzere değişik pH'larda kollektörsüz ve kollektörlü (ksantat) ortamlarda zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Reaktifsiz koşullarda yapılan ölçümlere göre (Şekil 3.3) mineral yüzeyinin düşük pH'larda negatif olan yüzey yükü, doğal pH değerine doğru düşüş göstermekte, bu noktadan sonra bazı pH'larda tekrar hızla artmaktadır. 2.5×10^{-5} M KAX'ın bulunduğu ortamlarda mineral yüzey yükündeki değişim kollektörsüz koşullara benzer bir trend göstermekte, ancak pH aralıklarındaki yüzey yükünün negatifitesi biraz daha düşük değerlerde kalmaktadır. Bu değerlendirmeye göre, tüm pH aralıklarında negatif yüzey yükü değerleri veren kalkopirit yüzeyinin kendisi de anyonik bir reaktif olan ksantatla etkileşiminin elektriksel bir bağlanmadan ziyade; literatürde belirtildiği gibi ksantik asitlerin nötr ve bazı ortamlarda, ortama ksantat iyonu vermeleri ve böylece sülfürlü minerallerin ksantat iyonu ile bileşik oluşturduğu (kişyasal adsorpsiyon) ifadesiyle uyum göstermektedir.

4.2. Halli mond Hücresinde Gerçekleştirilen Çalışmaların İrdelenmesi

Mırgul Konsantratörü'nden temin edilen kalkopirit konsantresi, laboratuvar koşullarında oksitli/reaktifli yüzeylerindeki temizlenmesi amacıyla bir öğütme sonrasında KAX kullanılarak, 5 kademeli bir temizlemeye tabi tutulmuş ve %0.56 Cu içerikli bir konsantre elde edilmiştir. Tamam 0.210 mm boyutu altında olan konsantrenin Halli mond hücresi deneyleri için 0.038 mm boyut grubu ayrılarak deneyler -0.210 +0.038 mm boyut grubunda gerçekleştirilmiştir.

Halli mond hücresinde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde; yüzen malzemenin deneye giren malzemeye oranı olarak hesaplanmış yüzebilirlik verimi esası kullanılmış, DENVER hücresinde yapılan deneylerde ise ürünlere ait Cu, Fe, S analiz sonuçları baz alınmıştır.

-0.210 +0.038 mm boyut aralığı nda hazırlanmış kalsiyum konsantresinin Hallimond hücresi nde kollektörsüz ve kollektörlü ortamda flotasyonu yapılmıştır. (Şekil 3.9 ve 3.10). Her iki flotasyon sonuçlarına göre kalsiyum yüzebilirlik veriminin değişimindeki benzerliğin yanı sıra pH 5-7 aralığında en düşük değerler verdiği görülmektedir. Zeta potansiyel değerlerindeki değişim de dikkate alınarak değerlendirildiğinde çok küçük te olsa bir elektrostatik bağ oluşturma olasılığının varlığı, tartışılması gereken bir konu olarak kendini göstermektedir.

Kalsiyumun flotasyon özelliklerine bakteriyel şartlandırmanın etkilerini araştırıldığı deneylerde; inkübatör karıştırma hızı, inkübatörde numunenin bakterili ortamda kondüsyonlama süresi, bakteri sayısı (konsantrasyonu), flotasyon tane boyutu ve katı/sıvı oranı değişken parametreler olarak alınmıştır.

İnkübatör karıştırma hızı, inkübatörün teknik özelliklerine bağlı olarak 30-420 dev/dak arasında değiştirilebilmektedir. Deneysel çalışmalarda hız, literatürde verilen değerlere uygun olarak 150-250 dev/dak arasında seçilmiştir. Bu değerlerde yüzebilirlik verim değerlerinde önemli bir değişim olmadığı görülmüş, diğer iki değere göre daha düşük verim değerini (%19.3) veren hız (200 dev/dak) daha sonraki deneylerde sabit olarak alınmıştır.

İnkübatörde kondüsyonlama süresi olarak 1/4 ile 6 saat arasında değişen sürelerde deneyler yapılmıştır. Kalsiyum'un yüzebilirliğine kondüsyonlama süresinin etkisini araştırdığı bu deneylerde; mineralin yüzebilirlik veriminin 15. dakika sonrası %71.6 değerinden 2 saatlik kondüsyonlama sonrasında %19.3'e düştüğü ve bu süreden sonra hemen hemen değişmeden sabit bir değerde kaldığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre 2 saatlik kondüsyonlama süresi sabit olarak alınmıştır.

Bakteri sayısının mineral yüzebilirliğine etkisini araştırıldığı deneylerde 10^1 ; 10^2 ; 10^4 ve 10^6 bakteri/ml başlangıç konsantrasyonları seçilmiştir. 10^6 bakteri/ml değerinden daha büyük değerlere çıkılabileceği büyük oranda inkübasyon sonrası kullanılan soğutmalı santrifüj ile mümkün olabilmektedir. Ancak bu ci haz bulunamadığından çalışmalarmızda 10^6 bakteri/ml değeri üst değer olarak sınırlanmıştır. Bu grupta yapılan deney sonuçlarına göre yüzebilirlik veriminin en düşük değeri (%19.3) 10^6 bakteri/ml değerinde elde edilmiştir (Şekil 3.15).

Yukarıda değerlendirilmesi verilen deneylerin tümü $-210 +38 \mu\text{m}$ boyut grubunda gerçekleştirilmiştir. Boyut değişimiyle, yüzebilirlik veriminin değişimini görebilmek

üzere, ayrıca (-74+38 μm) ve (-53+38 μm) boyut gruplarında hazırlanmış numuneler ile deneyler yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre (Şekil 3.16) tane boyutu irileştikçe yüzebilirlik veriminin düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni; tane boyutu küçük dükkçe, aynı miktarda mineral topluluğunun yüzey alanı artmakta, böylece birim mineral yüzeyi ne düşen bakteri sayısı ve etkinliği azalmaktadır. Bunun sonucu olarak tane boyutu küçük dükkçe yüzebilirlik verimi artmaktadır.

Flotasyonda katı/sıvı oranı değışı niyle yüzebilirlik veriminin değışı nini incelediği deneylerde 1/100; 1/50; 1/25 ve 1/12.5 katı/sıvı oranlarında deneyler yapılmıştır. Sonuçlara göre (Şekil 3.17) katı/sıvı oranının artışı na bağı lı olarak 1/100 katı/sıvı oranında %12.3 olan yüzebilirlik veriminin 1/12.5 katı/sıvı oranında %36.1'e yükseldiği görülmektedir.

Sabit bakteri konsantrasyonlarında ve sabit hacimde katı/sıvı oranının artırılmasıyla malzeme miktarı artmakta, dolayısıyla bakterinin etkisi azalmakta ve kal kopiritin yüzebilirlik verimi yükselmektedir.

4.3. Denver Hicresi nde Yapılan Çalış maların İrdelenmesi

Hallimond hücresinde, olabildiğince saflaştırılmış kal kopirit konsantresi kullanılarak bakteriyel şartlandırmanın mineral yüzeyine etkilerinin araştırıldığı sistematik deneyler yapılmıştır. Bu çalışmalar sırasında, seçilen parametreler; kal kopiritin yüzebilirliğini maksimum ölçüde düşüren değerler bazında incelenmiştir.

Bu bölümde; Mırgultuvenan cevherinden tamamı 0.210 mm boyutu altında hazırlanmış numune, laboratuvar koşullarında flotasyona tabi tutularak bir kal kopirit-pirit toplu sülfür konsantresi üretilmiş, daha sonra klasik Denver flotasyon hücresinde kal kopirit-pirit selektif flotasyonunda bakteriyel şartlandırmanın etkisinin araştırıldığı deneyler yapılmıştır.

Direkt selektif flotasyon alternatifinde toplu sülfür konsantresi kireç ilavesi ile (pH 9.5-10) öğütüldükten sonra KAX ilavesi ile tek kademeli flotasyona tabi tutulmuştur. Pülp pH'sının piritin bastırılmasına uygun olduğu değerlerde (pH 9.5-10) gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre (Tablo 3.13); girene göre ağırlıkça %72.7 oranında bir konsantrenin %18.2 Cu; %41.79 Fe ve %48.42 S içeriğiyle alındığı görülmektedir. Bu devrede ayrılan ve ağırlıkça %23.7 oranındaki artık ürününün

bakır, demir ve kükürt içerikleri sırasıyla %9.29 Cu; %22.91 Fe ve %15.23 S olarak bulunmuştur.

Bakteriyel şartlandırma sonrası numune, kireç ilavesi ile pülpün pH'sı 9.5-10 olacak şekilde direkt flotasyon koşulları aynen kullanılarak kalkopirit-pirit selektif ayrılması gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.14).

Bu grupta yapılan deneylerde ise; girene göre ağırlıkça %58 oranında bir konsantre %21.40 Cu; %40.7 Fe ve %45.84 S içeriği ile alınmıştır. Bu devrede ayrılan ve ağırlıkça %42 oranındaki artık ürünün bakır, demir ve kükürt içerikleri sırasıyla, %8.33 Cu, %1.03 Fe ve %0.41 S olmaktadır.

Denver hücresiinde yapılan deneyler birlikte değerlendirildiğinde; bakteriyel şartlandırma sonrası flotasyon alternatifiinde artıkmiktarının %4.7 oranında artması, kalkopirit-pirit ayrımında bakteriyel şartlandırmanın pirit üzerindeki bastırıcı etkisini göstermektedir. Kalkopirit ve pirit minerallerinin teorik mineral bileşimindeki Fe ve S stokiyo metrik oranlarına bakıldığında da, artık ürünündeki Fe ve S içeriklerindeki önemli artışın daha çok piritin bastırılmış olmasından kaynaklandığı değerlendirilmesi olanaklı klmaktadır.

5. SONUÇLAR

Murgul konsantratöründen temin edilen tuvenan cevher ve tesis konsantresi üzerinde kal kopirit-pirit minerallerinin selektif flotasyonu sırasında bakteriyel oksidasyonun etkisini araştırmak üzere gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Kal kopirit ve pirit yüzeylerinde bakteriyel şartlandırmanın incelendiği ve Hallimond hücresinin kullanıldığı çalışmalarda laboratuvar koşullarında 5 kademele temizleme yapılarak olabildiğince saflaştırılmış, %0.56 Cu içeren kal kopirit konsantresi kullanılmıştır.
2. Kal kopirit konsantresinin mikroskopik incelemelerinde konsantrenin ağırlıklı olarak kal kopiritten oluştuğu, ayrıca belirli oranda serbest pirit ile pirit-kal kopirit ve pirit-silis birliğinde bağlı tanelerin bulunduğu gözlenmiştir.
3. Saflaştırılmış kal kopirit minerallerinin kollektörlü ve kollektörsüz ortamlarda yüzey yükü ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlere göre bütün pH aralıklarında kal kopirit yüzeyinin negatif değerlerde olduğu belirlenmiştir. Literatür araştırmalarından kal kopirit yüzeyinin elektriksel yüklerinin çok değişken olabildiği ve genel bir değerlendirme yapılabilecek bir zeta potansiyel eğrisi bulunamamıştır. Diğer yandan konsantatın da anyonik bir kollektör olduğu bilindiğinden, tez kapsamında ölçülen zeta potansiyel değerleri ile kal kopirit, konsantat iyonu arasındaki etkileşimin literatür verilerine uyumlu olarak kimyasal adsorpsiyon olduğu değerlendirilmesi yapılmaktadır.
4. Hallimond hücresi deneylerinde tamamı 0.210 mm boyutu altında olan konsantrenin 0.038 mm boyutu ayrıldıktan sonra elde edilen $-0.210 + 0.038$ mm boyut grubundaki numune kullanılmıştır. Deney sonuçlarının değerlendirilmesinde yüzen malzemenin, deneye giren malzemenin oranı olarak hesaplanmış “yüzebilirlik verimi” esas alınmıştır.
5. Kollektörlü ve kollektörsüz ortamda Hallimond hücresinde gerçekleştirilen deneylerde kal kopirit yüzebilirlik verimlerinin ortam pH'sına bağlı olarak

birbirine benzer bir eğilimde olduğu ayrıca her iki koşulda da pH 5-7 arasında minimum değerlere düştüğü izlenmiştir.

6. Bakterinin kullanıldığı deneyler için laboratuvarlarımızda bir inkübatör seti kurulmuş; deneylerde kullanılan ve Almanya'dan temin edilen *Thiobacillus ferrooxidans* (DSM 11477) türü bakterinin steril ortamlarda ekimi, inkübasyonu ve deneylere hazırlığı aşamalarında İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Mikrobiyoloji Laboratuvarı'ndan yararlanılmıştır.
7. Bakteriyel şartlandırmanın kal kopirit üzerine etkilerinin araştırıldığı deneylerde, inkübatör karıştırma hızı, inkübatörde kondüsyonlama süresi, bakteri konsantrasyonu, flotasyon tane boyutu ve katı/sıvı oranı değişken parametreler olarak seçilmiştir. Bu grupta yapılan deney sonuçları değerlendirildiğinde;
 - Kal kopiritin minimum yüzebilirlik verimi, 200 dev/dak'lık inkübatör karıştırma hızında elde edilmiştir.
 - Kal kopiritin minimum yüzebilirlik verimine 2 saatlik kondüsyonlama süresi sonucunda ulaşılmıştır.
 - Kal kopiritin minimum yüzebilirlik verimini sağlayan bakteri konsantrasyonu 10^6 bakteri/ml olarak saptanmıştır.
 - Kal kopiritin minimum yüzebilirlik verimi -0.210 ± 0.038 mm boyut grubunda elde edilmiştir.
 - Kal kopiritin minimum yüzebilirlik verimine 1/100 katı/sıvı oranında ulaşılmıştır.
8. Laboratuvar koşullarında hazırlanmış kal kopirit ve piritten oluşan toplu sülfür konsantrelerine, Hallimond hücresiinde belirlenen değerlerin ışığında DENVER flotasyon hücresiinde; doğrudan selektif ve bakteriyel şartlandırma sonrası selektif flotasyon uygulaması gerçekleştirilmiştir. Toplu sülfür konsantrelerinden kal kopirit-pirit ayırmasına yönelik DENVER hücresiinde yapılan deneylerde, ortam pH'sı (9.5-10), kollektör ve köpürtücü miktarları sabit tutulmuştur.
9. Direkt selektif flotasyon koşulunda girene göre ağırlıkça, %2.7 oranında bir konsantre %18.2 Cu, %41.79 Fe ve %48.42 S içeriği ile alınmış, bu devrenin ağırlıkça %23.7 oranındaki artık ürününün bakır, demir ve kükürt içerikleri ise sırasıyla; %0.29 Cu, %22.91 Fe ve %45.23 S olarak bulunmuştur.

10. Bakteriyel şartlandırma sonrasında yapılan selektif flotasyon devresinde ise girene göre ağırlıkça %58 oranında bir konsantre %21.40 Cu, %40.7 Fe ve %45.84 S içeriği ile alınmıştır. Ağırlıkça %42 oranındaki artık ürünün bakır, demir ve kükürt içerikleri sırasıyla; %8.33 Cu, %31.03 Fe ve %30.41 S olarak saptanmıştır.
11. Doğrudan ve bakteriyel şartlandırma sonrası gerçekleştirilen selektif flotasyon sonuçları birlikte değerlendirildiğinde;
- Bakteriyel şartlandırma sonrası kalkopirit konsantresinin ağırlıkça oranı %14.7 civarında düşerken, bakır içeriği ise %18.20 den %21.40'a çıkmıştır.
 - Bakteriyel şartlandırma sonrası ayrılan artık ürünün bakır içeriği doğrudan flotasyona göre %9.29'dan %8.33'e düşmüştür.
 - Her iki flotasyondan alınan artık ürünlerinin demir ve kükürt içeriklerine bakıldığında bakteriyel şartlandırma sonucu alınan artığın daha yüksek demir ve kükürt (%31.03 Fe ve %30.41 S) içerdiği görülmektedir.
 - Kalkopirit ve pirit minerallerinin teorik mineral bileşimindeki Fe ve S stokiyo metrik oranlarına bakıldığında; bakteriyel şartlandırma sonrasında alınan artık ürünündeki demir ve kükürt içeriklerinin önemli oranda artışının flotasyonda büyük oranda piritin bastırılmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır.
12. Son yıllarda cevher hazırlama proseslerinde bakterilerin kullanımı üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bakteriyel oksidasyon (şartlandırma) ve bakteriyel liç uygulamalarının pratikliği ve çevresel etkilerinin olması gibi avantajlarına rağmen kısıtlayıcı parametreler içinde çalışılması ve özellikle çok steril laboratuvar koşullarında ekimi ve gelişimi önemli dezavantajını oluşturmaktadır. Diğer yandan bakteri aktivasyonunu engelleyici nitelikteki çeşitli iyonların etkisi de bakteri uygulamalarını güçleştiren bir faktör olmaktadır.
13. Tez kapsamında sınırlı olanaklarla gerçekleştirilen çalışmalarda kendi laboratuvar olanaklarımızın kullanımı da önemli zorluklar yaşanmıştır. Gelecekte de bakteri uygulamalarının günde mde kalacağı öngörüsü ile donanımlı bir laboratuvarın oluşturulması bundan sonraki çalışmalar daha etkin sonuçlara ulaştırılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Sirkeci A A** (editör), 1998. Türkiye Bakır Envanteri, Maden İhracatçılar Birliği, Temmuz, İstanbul.
- [2] **Kumbasar, I., Aykol, A.**, 1993. Mineraloji, İTÜ Matbaası Gümüşsuyu, İstanbul.
- [3] <http://marketdata.copper.org/>
- [4] DPT, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Bakır-Frit Çalışma Grubu Raporu, Ankara
- [5] **Gül, A.**, 2000., Küre diseminine bakır cevherinin ön zenginleştirme olanaklarının araştırılması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [6] **Atak, S.**, 1982. Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Ofset Baskı Aölyesi, Gümüşsuyu-İstanbul.
- [7] **Schubert, H.**, 1967. Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Bd. 2, 3. durchgesehene Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- [8] **Reuter, J. M.**, 1977. Die nassmechanische Aufbereitung der Kupfererze der Nchanga, Sambia, *Aufbereitungs-Technik*, **6**, 280-284
- [9] **Özkol, S.**, 1986. Untersuchungen zur Aufbereitung des Haldenerzes der Kupfergrube Ergani in der Türkei, *Diss.*, RWTH-Aachen
- [10] 1978. Bergbauchemikalien Handbuch, Erzaufbereitungs- Merkblätter Nr. 26, Cyamid International Divisions, American Cyanamid Company.
- [11] **Önal, G., Ateşok, G.** (Editörler), 1994. Cevher Hazırlama El Kitabı, Ofset Hazırlık Matrin Tanıtım ve Organizasyon Tiz. Ltd. Şti., Haziran, İstanbul.
- [12] **Ahn, J. H., Gebhardt, J. E.**, 1991. Effect Of Grinding Media-Chalcopyrite Interaction On The Self-Induced Flotation Of Chalcopyrite, *International Journal of Mineral Processing*, **33**, 243-262

- [13] **Karahan, S.**, Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyonu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Metalurji Mühendisleri Odası, Şafak Mat bası.
- [14] **Acarkan, N, Arslan, E.**, 2000. Kıymasal Zenginleştirme Yenilikler (Genel), Cevher Hazırlamada Yenilikler Proses-Tesis Tasarımı, Tesis İşletmesi, Denetimi ve Maliyet Konulu Eğitim Semineri, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, 29-31 Mayıs, İstanbul.
- [15] **Virella, G.**, 1997. Mikrobiyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları, Çeviren: D Sert, Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul.
- [16] **Seifelnassr, A A S and Abouzeid, A Z M.**, 2000. New Trends in Mineral Processing Exploitation of Bacterial Activities, *The Journal of Ore Dressing*, **4**, 17-41.
- [17] **Sand, W, Gehrke, T, Jozsa, P. G and Schippers, A.**, 2001. Biochemistry of Bacterial Leaching Direct vs. Indirect Bioleaching, *Hydrometallurgy*, **59**, 159–175.
- [18] **Gökçay, C E.**, 1983. Mikroorganizmal Metal Özütleme, *Endüstriyel Mikrobiyoloji*, s.380-396, Ed. Çetin, E T, İÜ İstanbul Tıp Fakültesi Vakfı, 1. Baskı
- [19] **Hansford, G S and Vargas, T.**, 1999. Chemical and Electrochemical Basis of Bioleaching Processes, *Biohydrometallurgy and The Environment Toward The Mining of The 21st Century*, Ed: R Amils, A Ballester, IBS 99, June 20-23, 13-26.
- [20] **Tri butsch, H.**, 2001. Direct Versus Indirect Bioleaching, *Hydrometallurgy*, **59**, 177–185
- [21] **Holt, J. G, Krieg, N R, Sneath, P. H A, Staley, J. T and Williams, S. T.**, 1993. Determinative Bacteriology, Williams & Wilkins Press, ABD
- [22] **El nakave, M.**, 1990. Kalkopirit Cevherinin Bakteriyal Özütleme Yöntemi ile Değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23] **Ehrlich, H L.**, 2001. Past, Present and Future of Biohydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, **59**, 127–134.
- [24] **Brierley, J. A and Brierley, C L.**, 1999. Present and Future Commercial Applications of Biohydrometallurgy, *Biohydrometallurgy and The Environment Toward The Mining of The 21st Century*, ed: R Amils, A Ballester, IBS 99, June 20-23, 81-89.

- [25] **Mazuelos, A, Iglesias, N and Carranza, E.**, 1999. Inhibition of Bioleaching Processes by Organics From Solvent Extraction, *Process Biochemistry*, **35**, 425-431.
- [26] **Nagaoka, T, Ohmura, N and Sai ki, H.**, 1999. A Novel Mineral Processing Using Thiobacillus ferrooxidans, *Applied and Environmental Microbiology*, **65**, 3588-3593.
- [27] **Barrett, J., Hughes, M N, Karavaiko, G.I., Spencer, P. A.**, 1993. Metal Extraction by Bacterial Oxidation of Minerals, Ellis Horwood Limited, England.
- [28] **Kargı, F.**, 1998. Kömürün Desülfürizasyonunda Biyoteknolojik Yöntemler, *Bilim ve Teknik Dergisi*, TÜBİTAK Yayını, Ocak Ayı sayısı, s. 36-39
- [29] **Arslan, C, Arslan, E.**, 2002, Thermochemical Review of Jarosite and Goethite Stability Regions at 25° C and 95° C, *Turkish Environmental and Engineering Science*, TÜBİTAK Yayını, Basım Aşamasında
- [30] **Nasernejad, B, Kaghazchi, T, Edrisi, M, Sohrabi, M.**, 1999. Bioleaching of molybdenum from low-grade copper ore, *Process Biochemistry*, **35**, 437-440.
- [31] **Van Aswegen, P. C, Godfrey, M W, Miller, D M, Haines, A K.**, 1991. developments and Innovations in Bacterial Oxidation of Refractory Ores, Minerals and Metallurgical Processing November, 188-191
- [32] **Santhiya, D, Subramanian, S and Natarajan, K T.**, 2000. Surface Chemical Studies on Galena and Sphalerite in The Presence of Thiobacillus thiooxidans with Reference to Mineral Beneficiation, *Minerals Engineering*, **13**, 747-763.
- [33] **Tor m, A E, Ashman, P. R, Olsen, T M and Bosecker, K.**, 1979. Microbiological Leaching of a Chalcopyrite Concentrate and Recovery of Copper by Solvent Extraction and Electrowinning, *Metallwissenschaft und Technik*, **33**, 476-484.
- [34] **Karavaiko, G.I., Rossi, G, Agate, A D, Groudeu, S N and Avakyan, Z A.**, 1988. Biotechnology of Metals, *Centre for International Projects GKNT*, Moscow.
- [35] **Murr, L E, Tor m, A E and Brierley, J. A.**, 1978. Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena, Academic Press, New York, San Francisco, London.

- [36] **Gasiorek, J.**, 1997. Waste Pyritic Coal as a Raw Material for Energetic Industry, *Fuel Processing Technology*, **52**, 175-182.
- [37] **Reed, L.**, 1990. Research Opportunities in Coal Bioprocessing, *Bioprocessing and Biotreatment of Coal*, Ed. D.L. Wise, Marcel Dekker, 1-27.
- [38] **Olson, G.J.**, 1990. Microbial Processing of Coal, *Bioprocessing and Biotreatment of Coal*, Ed. D.L. Wise, Marcel Dekker, 465-486.
- [39] **Atkins, A.S.**, 1990. Developments in the Biological Suppression of Pyritic Sulfur in Coal Flotation, *Bioprocessing and Biotreatment of Coal*, Ed. D.L. Wise, Marcel Dekker, 507-547.
- [40] **Gökçay, C.F., and Yurteri, R.**, 1990. Bacterial Desulfurization of Lignites, *Bioprocessing and Biotreatment of Coal*, Ed. D.L. Wise, Marcel Dekker, 607-629.
- [41] "Bakterilerle Özütleme ve Flotasyon Yöntemleriyle Kömürden Piritik Kükürdün Arındırılması", Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Projesi, Mühendislik Araştırma Grubu, Proje No: 615
- [42] **Mbsher, J.B. and Figueroa, L.**, 1996. Biological Oxidation of Cyanide: A Viable Treatment Option for The Minerals Processing Industry?, *Minerals Engineering*, **9**, 576-581.
- [43] **Vieira, M.R., Santos, A. and Figueira, M.E.M.**, 1997. Production and Characterization of Biosorbents for The Uptake of Heavy Metal Cations, *Proceedings of The XX IMPC Aachen*, September 21-26.
- [44] **White, D.M., Hlon, T.A. and Wolard, C.**, 2000. Biological Treatment of Cyanide Containing Wastewater, *Water Research*, **34**, 2105-2109.
- [45] **Gijzen, H.J., Bernal, E. and Ferrer, H.**, 2000. Cyanide Toxicity and Cyanide Degradation in Anaerobic Wastewater Treatment, *Water Research*, **34**, 2447-2454.
- [46] **Minoz, J.A., Gonzalez, E., Hazquez, M.L. and Ballester, A.**, 1995. A Study of The Bleaching of a Spanish Uranium Ore. Part I: A Review of The Bacterial Leaching in The Treatment of Uranium Ores, *Hydrometallurgy*, **38**, 39-57.
- [47] **Minoz, J.A., Gonzalez, E., Hazquez, M.L. and Ballester, A.**, 1995. A Study of The Bleaching of a Spanish Uranium Ore. Part II: Orbital Shaker Experiments", *Hydrometallurgy*, **38**, 59-78.

- [48] **Minoz, J. A, Gonzalez, E, Hazquez, ML and Ballester, A,** 1995. A Study of The Bi leaching of a Spanish Uranium Ore. Part III: Column Experiments, *Hydrometallurgy*, **38**, 79-97.
- [49] **Seidel, H, Ondruschka, J, Morgenstern, P. and Stottmeister, U,** 1998. Bi leaching of Heavy Metals from Contaminated Aquatic Sediments Using Indigenous Sulfur-Oxidizing Bacteria: A Feasibility Study, *Wat. Sci. Tech*, **37**, 387-394.
- [50] **Msra, M, Bukka, K, Chen, S,** 1996. The Effect of Growth Medium of Thiobacillus ferrooxidans on Pyrite Flotation, *Minerals Engineering*, **Vol. 9**, 2, 157-168.
- [51] **KBİ** Murgul Tesislerinin Performans Hüdü ve Optimizeasyonu, Ürünlerin Niteliklerinin Düzeltilmesi ve Verilerinin Yükseltilmesi, İTÜ Yerbilimleri ve Yeraltı Kaynakları Uygulama ve Araştırma Merkezi, Mart, 1993, Proje Yöneticisi: Güven ÖNAL
- [52] **Temiz, A,** 1984. Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri, Şafak Matbaacılık Ankara
- [53] <http://www.otto-gmbh.de/english/index.html>

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında İstanbul’da doğan H. Mustafa TARKAN, 1993 yılında Kabataş Erkek Lisesi’nden mezun olduktan sonra aynı yıl İTÜ Maden Mühendisliği Bölümü’nü kazanmıştır. 1998 yılında Maden Mühendisliği lisans eğitimi tamamlamıştır. Ekim 1999 tarihinden bu yana İTÜ Maden Fakültesi Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı’nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.