

KOLEMANİT ATIKLARDAN BİYOLİÇ YÖNTEMİ İLE BORİK ASİT ELDESİ*

Production of Boric Acid From Colemanite Wastes by Bioleaching tailings¹

Gökhan SERTKAYA
Mimarlık Anabilim Dalı

Belgin BAYAT
Mimarlık Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada, Etibor AŞ Kütahya Emet işletmesinden temin edilen kolemanit atık numunesine biyoliç uygulanmıştır. Biyoliç işleminde Ç.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji bölümünden temin edilen *Aspergillus niger* kullanılmıştır. Deneysel çalışmada farklı katı oranlarındaki pH, organik asit (oksalik ve sitrik asit) miktarı, %B₂O₃ çözeltiye alma verim değerlerine bakılmıştır. Biyoliç deneylerinde katı oranının artmasıyla %B₂O₃ ve çözünme veriminde düşüşler yaşanmış, pH'ın azalmasıyla da çözünme verimlerinde artış gözlenmiştir. Biyoliç uygulamasında en iyi çözünme verimini %3 katı oranında (pH 3.98) %97.31 ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyoliç, *Aspergillus niger*, Kolemanit

ABSTRACT

In this study, the methods of bioleaching were applied to colemanite tailings taken from Etibor A.Ş. Emet, Kütahya. *Aspergillus niger* produced in the Biology department, Faculty of Literature and Science, University of Çukurova, were used in the bioleaching experiments. The pH in various solid rates, organic acid concentration (oxalic and citric acid) and B₂O₃% on the process of bioleaching were measured during the experimental work. Solubility of B₂O₃% increased with decreasing of pH but it decreased with increasing of solids rate for bioleaching experiments. The highest extraction values of B₂O₃% were determined as 97.31% at 3% solids rates, pH 3.98 for bioleaching.

Key words: Bioleaching, *Aspergillus niger*, Colemanite

Giriş

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

*Yüksek Lisans Tezi-MSc. Thesis

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

Birçok sanayi alanında kullanılan borik asit, dünyanın çeşitli yerlerinde olduğu gibi Türkiye'de de üretilmektedir. Borik asit; antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, tekstil, gübre, katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır sanayilerinde kullanılmaktadır. Avrupa ülkeleri ve Türkiye'de borik asit kolemanitten üretilir. Yaklaşık 100.000 ton borik asit üretim kapasitesine sahip batı Avrupa'daki tesislerde genellikle Türk kolemanitleri kullanılmaktadır. Türkiye'de borik asit, Etibank'ın Bandırma'daki tesislerinde üretilmektedir. Bandırma Borik asit ve boraks fabrikaları Türkiye'de tinkal yatakları bulunmadan önce kurulmuştur ve 1967 yılında kolemanitten boraks ve borik asit üretimine başlanmıştır. Tinkal rezervlerinin bulunmasından sonra boraks üretimi için tinkal kullanılmaya başlanılmıştır. Borik asit üretimi için kolemanit kullanılmaya devam edilmektedir. Borik asit'in kolemanitten üretiminde cevher kırılmakta, kalsine edilmekte ince toz haline getirilmektedir. Daha sonra seyreltilmiş ana çözelti ve sülfürik asit ile hızla karıştırılarak reaksiyona sokulmaktadır. Yan ürün kalsiyum sülfat çökeltme ve filtrasyon ile ayrılır. Borik asit filtratın soğutulması ile kristallendirilir.

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

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye'de bulunmaktadır. Ülkemizin kuzey-batı bölümünde bulunan ve bilinen bor yatakları dört bölgede yoğunlaşmış olup, yaygın olarak bulunan bor mineraller ise tinkal, kolemanit ve üleksit'tir. Bu bölgeler doğudan batıya doğru, Eskişehir-Seyitgazi-Kırka, Kütahya-Emet, Bursa-

Mustafakemalpaşa-Kestelek, Balıkesir-Bigadiç'tir. Türkiye'deki bor cevheri nispeten dar bir sahada büyük yataklar halinde konuşlanmış olup, açık ocak yöntemleriyle üretim yapılabilmektedir. Aynı zamanda, bor cevherinin zenginleştirilmesi de nispeten kolaydır.

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

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

Biyoliç çalışmalarında birçok mikroorganizma kullanılmaktadır. Bunlardan biri olan *Aspergillus* ilk defa 1815 yılında Mayer ve Emmert tarafından tanımlanmıştır. *Aspergillus* ismi ilk defa kuşların, hava keselerinde çalışan Fresenius tarafından 1850 yılında kullanılmıştır.

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

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

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

Thiobacillus ferrooxidans çok değişik doğal ortamlarda bulunabilir. Ancak sülfür minerallerinin yoğun olduğu ortamlarda kolayca üreyebilirler.

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

Leptospirillum spp. vibrio veya spiral şeklinde olan, gram-negatif ve bir tek polar flagella ile hareket eden bakterilerdir. Boyutları 0,2-0,4 x 0,9-1,1 µm arasında değişir. Zorunlu aerobik ve kemotrofik olan hücreler enerji kaynağı olarak Fe⁺² iyonunu kullanırlar. Büyüme için optimum pH 2,5-3 aralığındadır (Holt ve ark., 1994).

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

Materyal ve Metot

Deney Numunesi ve Hazırlanması

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

Deneylerde Kullanılan Mikroorganizma Kültürü ve Gelişme Ortamı

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

Bu çalışmada, *Aspergillus niger* fermente ortamdaki sakkaroz'u organik asitlere (oksalik, sitrik, glukonik ve ikamohim asit) dönüştürmek ve açığa çıkan organik asitlerde mineral/cevher matriksindeki metal iyonlarını hidrojen iyonları ile yer değiştirerek çözülebilir metal kompleksleri oluşturarak liç işlemini gerçekleştirmek amacıyla kullanılmışlardır.

Biyoliç Deneyleri

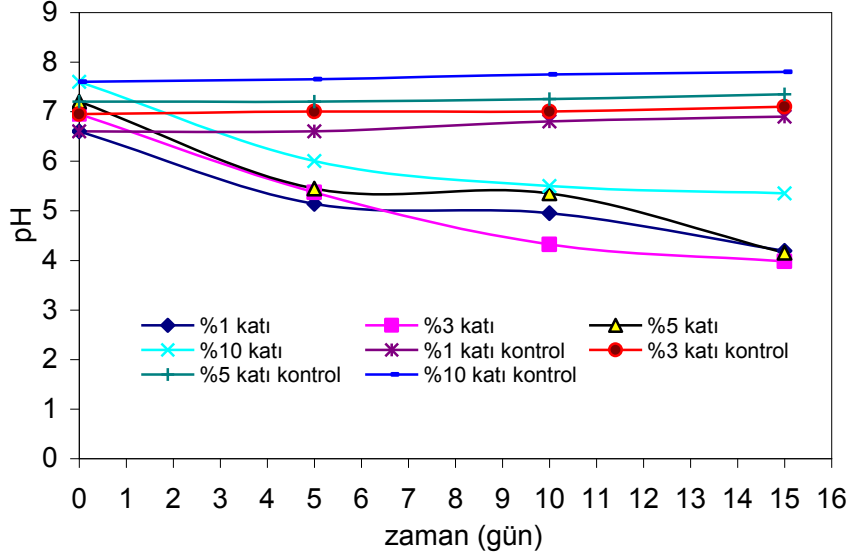
Biyoliç deneysel çalışmaları, Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Biyoliç deneyleri 250 ml'lik erlenmayer flaklarda 100 ml'lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan besi ortamları 121°C sıcaklıkta, 1 atm basınç altında 15 dakika sterilizasyon otoklavında steril edilmiştir. Sterilizasyon işleminden sonra saf kültürler steril kabinde uygun sterilizasyon şartları sağlandıktan sonra besi ortamına ekimi yapılmıştır. Mantar ekimi yapılan besi ortamları, çoğalması için 15 gün boyunca 150 d/d hızı ve 25°C sıcaklığa ayarlanmış orbital çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır.

Biyoliç deneylerinde her 5 günde bir alınan örneklerin pH, B₂O₃ ve organik asit (oksalik asit ve sitrik asit) değerlerine bakılmıştır. Biyoliç deneylerinde bu 15 günlük periyotta her 5 günde bir alınan örnekler 0.45 µm membran filtreden süzülüş ve yaklaşık 2 ml alınarak Shimadzu Prominence serisi, pompa LC-20AT, atomik önleyici SIL-20AC, dedektör CBM-20A, kolum fırını SPD-M20A, comunication bus module CTO-20AC, HPLC kolunu prodigy 5µ ODS(2) 150 x 4.60 mm özelliklere sahip yüksek performanslı sıvı kromatograf (HPLC) cihazı ile organik asit (oksalik asit ve sitrik asit) derişim değerleri ölçülmüştür. Geriye kalan numunede HCl yöntemi kullanılarak B₂O₃ analizi yapılmıştır.

Araştırma Bulguları ve Tartışma **pH'in Farklı Katı Oranlarındaki Değişimi**

Bu çalışmada kullanılan *Aspergillus niger*'in çok geniş bir pH aralığında (1.4-9.8) gelişebilmesi yapılan biyoliç deneylerinde pH'dan kaynaklanan sorunu en aza indirgemektedir (Schuster, 2002). Buna rağmen biyoliç işlemlerinde ağır metallerin çözünmesi için en önemli faktörlerden biri pH olduğu için biyoliç deneyleri yapılırken her 5 günde bir pH ölçümü yapılmış ve değerler Şekil 1'de verilmiştir.

Şekil 1'de görüldüğü gibi %1 katı oranında başlangıçta 6,60 olan pH değeri 15. günün sonunda 4,19, %3 katı oranında başlangıçta 6,95 olan pH değeri 3,98, %5 katı oranında başlangıçta 7,20 olan pH değeri 4,15 ve %10 katı oranında başlangıçta 7,60 olan pH değeri 5,35'e düşmüştür. Ayrıca mantar içermeyen kontrol deneylerinde pH da herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Magnuson ve ark. (2003) yaptığı çalışmada *Aspergillus niger*'in organik asit (oksalik, sitrik, glukonik ve ikamohim asit) salgıladığını belirtmiştir. Bilindiği gibi ortamdaki asit ortamın pH değerini düşürmektedir. Kontrol deneylerinde pH da herhangi bir değişim gözlenmemesi *Aspergillus niger* ile yapılan biyoliç deneylerinde mantarın organik asit salgıladığını ve bu nedenle pH'larda bir düşme meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum Magnuson ve ark. (2003) yaptığı çalışmayla bağdaşmaktadır. Schusterin (2002), yaptığı çalışmada elde ettiği gibi *Aspergillus niger*'in 1,4-9,8 pH aralığında geliştiği sonucu bu çalışmada da tespit edilmiştir. En düşük pH değeri de %3 katı oranında yapılan biyoliç deneyinde belirlenmiştir.



Şekil 1. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortam pH Değerinin Değişimi.

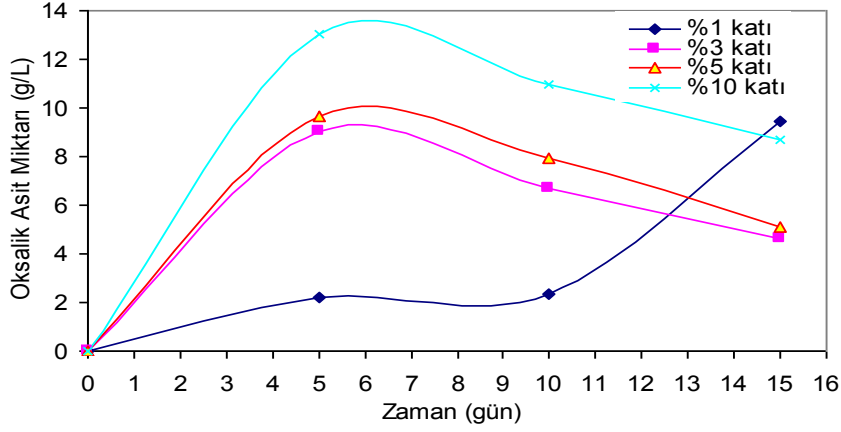
Farklı Katı Oranlarındaki Organik Asit (Oksalik ve Sitrik Asit) Miktarları

Biyoliç deneylerinde her beş günde bir pH ile birlikte organik asit (oksalik asit ve sitrik asit) değerlerine de bakılmıştır. Elde edilen sonuçlar oksalik asit miktarı için Şekil 2'de ve sitrik asit miktarı içinde Şekil 3'de gösterilmiştir. Şekillere bakıldığı zaman *Aspergillus nigerin* oksalik asidi sitrik asitten daha fazla salgıladığı görülmektedir.

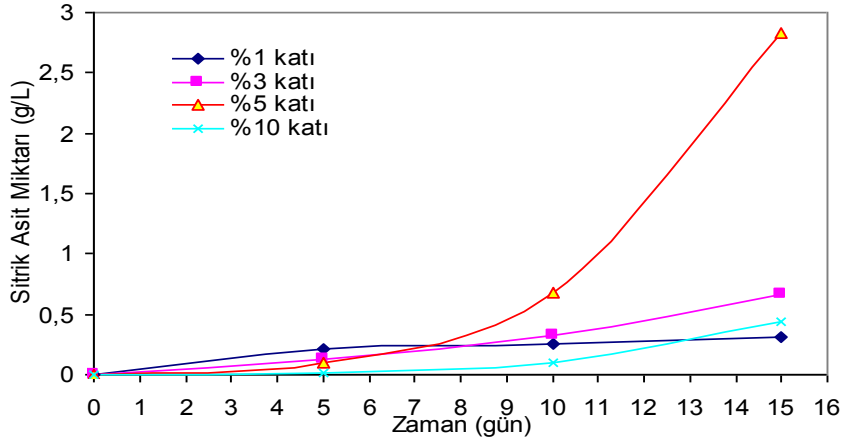
Oksalik asit değerlerine bakıldığı zaman %1 katı oranı hariç diğer katı oranlarında 5. güne kadar ani bir yükseliş 5. günün sonunda bir düşüş yaşanmaktadır. Sitrik asit değerlerinde ise tüm katı oranlarında özellikle %10 katı oranında 10. günün sonunda yükselme olmaktadır.

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

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



Şekil 2. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortamda Bulunan Oksalik Asit Miktarı (g/L).



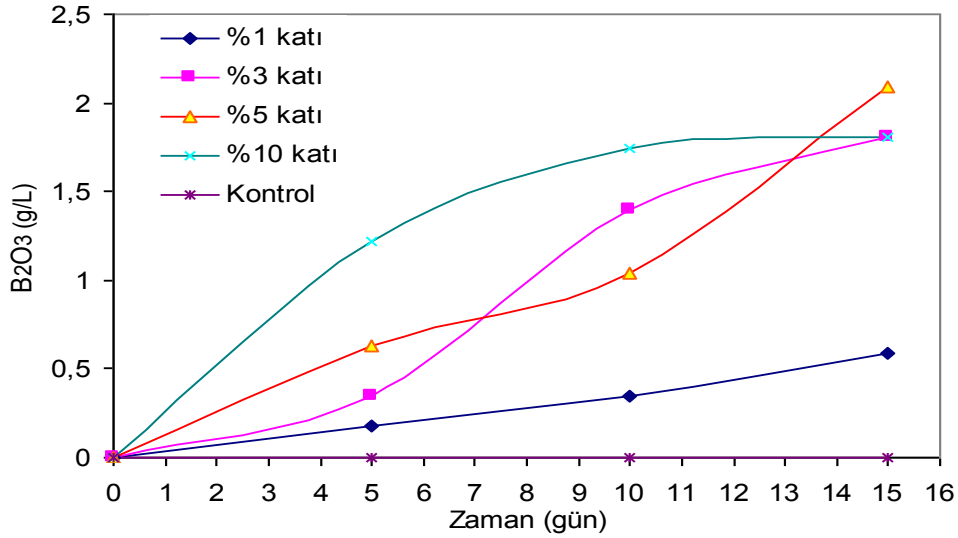
Şekil 3. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortamda Bulunan Sitrik Asit Miktarı (g/L).

Farklı Katı Oranlarındaki Çözünme Veriminin Değişimi

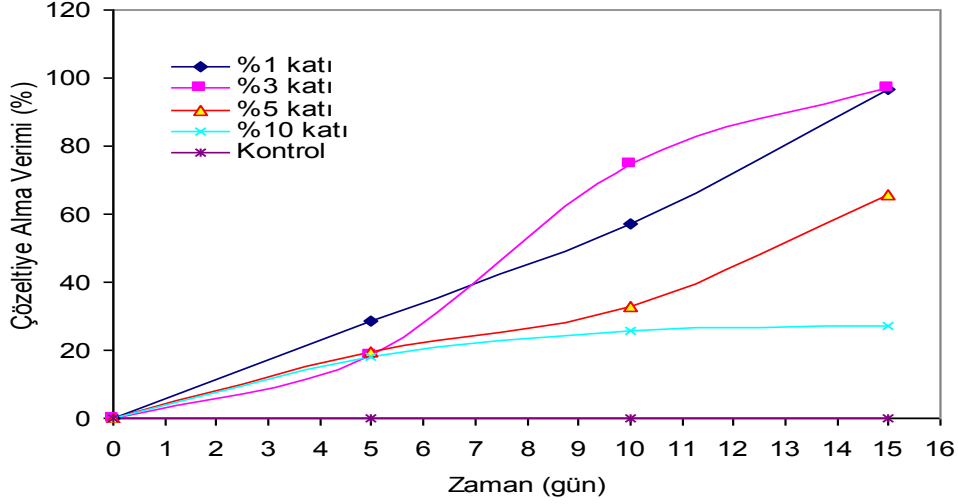
Çalışmadaki biyoliç deneylerinde her beş günde bir diğer parametrelerle (pH, organik asit) birlikte B_2O_3 analizi de yapılmış ve elde edilen sonuçlardan çözeltiliye alma verimi değerleri bulunmuştur. B_2O_3 sonuçları Şekil 4'de ve B_2O_3 bağlı olarak hesaplanan verimler ise Şekil 5'de verilmiştir. Mantarsız yapılan kontrol deneylerinde B_2O_3 'e rastlanmamıştır. Bu da bize göstermektedir ki *Aspergillus niger* tarafından salgılanan asitler atık kolemanit numunesini çözmekte ve bunun sonucu olarak da B_2O_3 açığa çıkmaktadır. Sonuçlara baktığımız zaman her 5

günde bir alınan örneklerde B_2O_3 oranının ve buna bağlı olarak da çözeltiye alma veriminin de yükseldiği görülmektedir. Sonuç B_2O_3 ile verim arasında doğru bir orantı olduğunu göstermiştir. %1 ve %3 katı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde yüksek çözeltiye alma verimi elde edilirken %5 ve %10 katı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde çözeltiye alma verim yüzdesi düşmektedir. Bu da göstermektedir ki katı oranı arttıkça çözeltiye alma veriminde bir düşüş meydana gelmektedir.

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



Şekil 4. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Ortamda Bulunan B_2O_3 (g/L) miktarı.



Şekil 5. *Aspergillus niger* ile Farklı Katı Oranlarında Yapılan Biyoliç Deneyinde Çözünme Verimi (%).

Sonuçlar

Bu çalışmada Eti Bor AŞ Kütahya Emet Cevher Hazırlama Tesisi kolemanit atıklarına *Aspergillus niger* saf kültürü ile farklı katı oranlarında biyoliç işlemi uygulanmıştır. Her 5 günün sonunda pH, organik asit miktarı (oksalik asit ve sitrik asit) ve B_2O_3 analizi yapılmıştır.

Uygulanan biyoliç deneylerinde süreye bağlı olarak pH'larda düşüş meydana gelmiştir. Ancak katı oranının daha da artmasıyla ortam pH'ının yükselmesi, ortamdaki oksijen ve CO_2 'nin kullanılabilirliğinin azalması, ağır metal seviyelerinin mikroorganizmalar için toksik düzeylere ulaşması ve tüm bunlara bağlı olarak mikrobiyal aktivitenin azalması gibi istenmeyen durumlar ortaya çıkmıştır. Bunun sonucu olarak da çözeltiliye geçen B_2O_3 miktarında azalma ve buna bağlı olarak verimde düşüşler meydana gelmiştir.

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

Biyoliç çalışmalarında elde edilen optimum koşullar;

Tane iriliği:	-75 μ m
Katı Oranı:	%3 katı (ağırlıkça)
pH:	3.98
Sıcaklık:	25±2 °C
Liç süresi:	15 gün olarak tespit edilmiştir.

Optimum koşullarda yapılan biyoliç işleminde %97,31 B_2O_3 çözünme verimi elde edilmiştir.

Bu çalışmanın yapıldığı Etibor A.Ş., Emet, Kütahya işletmesinde önceki yıllarda çalışılmış ve halen cevher hazırlama ara ürün ve artığı olarak nitelendirilen

yüz binlerce ton malzeme işletme sınırları içinde stoklanmış vaziyette bekletilmektedir. Bu malzemenin şu anki ticari sülfürik asit ile borik asit üretimi prosesinde değerlendirilememesinin en büyük nedeni yüksek işlem maliyetidir. Dolayısıyla bu atık malzemelerin biyoliç işlemleriyle elde edilen yüksek çözünme hızı sağlaması, çevreye daha az zarar vermesi ve diğer yöntemlere göre daha ekonomik olması biyoliç işlemini diğer yöntemlerin önüne geçirmektedir.

Kaynaklar

- AUNG K., TING Y., 2005. Bioleaching of Spent Fluid Catalytic Cracking Catalyst using *Aspergillus niger*, Journal of Biotechnology 159-170
- BILLITON, 2000. Recent Bioleaching Developments: Creating Value Through Innovation Biotechnology in Mining. 1-11.
- BOSECKER, K., 1997. Bioleaching: Metal Solubilization by Microorganisms. FEMS Microbiology Reviews. 20: 591-604.
- CHEN, S. Y., LIN, J. G., 2001. Bioleaching of Heavy Metals from Sediments: Significance of pH. Chemosphere. 44: 1093-1102.
- CHEN, S. Y., LIN, J. G., 2000. Influence of solid Content on Bioleaching of Heavy Metals from Contaminated Sediment by Thiobacillus spp. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 75: 649-656.
- GOMEZ, C., BLAZQUEZ, M. L., BALLESTER, A., 1999. Bioleaching of Spanish Complex Sulphide Ore Bulk Concentrate. Minerals Engineering. 12 (1): 93-106.
- HADDADIN, J., DAGOT, C., FICK, M., 1995. Models of Bacterial Leaching. Enzyme and Microbial Technology. 17: 290-305.
- HELLE, U. ve ONKEN, U 1987; "Continous Bacterial Leaching of a Pyritic Flotation Concentrate by Mixed Cultures", Biohydrometallurgy.
- HOLT, J. G., KRIEG, N. R., SNEATH, P. H. A., STALEY, J. T., WILLIAMS, S. T., 1994. Bergey's Manual of Determinative Bacteriology. Williams & Wilkins. 9 th. Eddition.754.
- LUNDGREN, D. G., VALKOVA-VALCHANOVA, M. REED, R., 1986. Chemical Reactions Important in Bioleaching and Bioaccumulation. Biotechnology and Bioengineering Symp. 16. 7-21.
- MAGNUSON JON K., LINDA L. LASURE 2003. Organic Acid Production by Filamentous Fungi. Page 307
- NEMATİ, M., HARRISON, S. T. L., 2000. A Comparative Study on Thermophilic and Mesophilic Biooxidation of Ferrous Iron. Minerals Engineering. 13 (4): 373-389.
- SCHUSTER, E., 2002. On the safety of *Aspergillus niger*—A review. Appl. Microbiol. Biotechnol., 59, 426–435.
- TORMA, A.E., 1988. Kinetics of Bidesulfurization of a High-sulfur Coal. Appl. Biochem. Biotechnol., 18, 341-354