

KARIŞTIRMALI VE KOLON BİYOLİÇİ YÖNTEMLERİ İLE KOLEMANİT CEVHERİNDEN BORİK ASİT ÜRETİMİ

Production of Boric Acid from Colemanite by Stirred and Column Bioleaching Methods

Volkan ARSLAN (*)
Oktay BAYAT (**)

ÖZET

Bu çalışmada, Eti Maden Emet Bor İşletmesinden temin edilen kolemanit numunesine karıştırmalı ve kolon biyoliçi yöntemleri uygulanmıştır. Biyoliç deneylerinde Çukurova Üniversitesi Biyoloji Bölümünden saf olarak temin edilen *Aspergillus Niger* kullanılmıştır. Karıştırmalı biyoliç deneylerinde farklı katı oranlarındaki çözünme verimleri irdelenmiş, Kolon biyoliçi deneylerinde ise %5 katı oranında 39 haftalık kolon liçi yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen B_2O_3 çözünme verimleri karşılaştırılmıştır. Buna göre karıştırmalı biyoliçi çözünme verimi %90,18 iken kolon biyoliçi çözünme verimi ise %70,02 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kolemanit, borik asit, *aspergillus niger*, karıştırmalı biyoliç, kolon biyoliçi

ABSTRACT

In this study, stirred and column bioleaching methods were used for colemanite taken from Eti Maden Emet Boron Work. Pure *Aspergillus Niger*, used in bioleaching, obtained from Biology Department of Cukurova University. The dissolution yields of different solid rates were examined in the stirred bioleaching experiments and the column bioleaching experiments were made at 5% solids rate for 39 weeks. B_2O_3 dissolution yields, obtained from the results of experiments, were compared. According to the results of the experimental work, the stirred bioleaching dissolution yield was 90.18% and the column bioleaching dissolution yield was 70.02%.

Keywords: Colemanite, boric acid, *aspergillus niger*, stirred bioleaching, column bioleaching

(*) Dr., MTA, Orta Anadolu IV. Bölge Müdürlüğü, volkanarslan76@hotmail.com, MALATYA

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

1. GİRİŞ

Bor, doğada tüm canlıların yaşamlarını sürdürmesi için önemli elementlerden birisidir. Bor ve bileşiklerinin özellikle metalürji ve malzeme alanında kullanılması ile ve teknolojik gelişmeler sonucu stratejik bir maden olmuştur (Roskill, 2006). Türkiye sahip olduğu bor mineralleri ve rezervlerinin büyüklüğü, minerallerinin dünya pazarlarında aranılan nitelikleri ve çeşitliliği açısından önemli bir konumda olup, toplam dünya rezervlerinin yaklaşık %62'sine sahiptir (Poslu ve Arslan, 1995). Ancak, Dünya'da bor üretimi ve ticaretinde söz sahibi olan ülke ABD'dir. Türkiye ise rezerv ve cevher kalite avantajının yüksek olmasına rağmen yurt içi ve yurt dışı pazarda istenilen düzeyi henüz yakalayamamıştır. Buna rağmen Türkiye, Dünya'da ham bor ihracatçısı olan tek ülkedir. Ancak, gelişmiş ülkelerde, artan çevresel duyarlılık, ham bor ürünleri yerine rafine bor ürünlerinin kullanımını arttırıcı yönde bir etki yapmıştır (Kılınc ve ark., 2001).

Bor minerallerinden biri de kolemanittir, kimyasal formülü $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ 'dur. Bol miktarda kil mineraline sahiptir ve özellikle borik asit üretiminde kullanılır. Borik asit, bor bileşiklerinin üretilmesinde çok sık kullanılır. Bor fosfatlar, bor esterler, bor karbitler, organik bor tuzları ve floroboratlarda başlangıç materyali olarak kullanılmaktadır. Birçok ürünlerde kullanılan B_2O_3 'ünde kaynağı borik asittir (Temur ve ark., 2000). Birçok sanayi alanında kullanılan borik asit, ülkemizde üretilen bor bileşiklerinden en önemlisidir. Yaklaşık 100.000 ton borik asit üretim kapasitesine sahip batı Avrupa'daki tesislerde genellikle Türkiye kolemanitleri kullanılmaktadır. Türkiye'de borik asit, Eti Maden işletmelerinin Emet ve Bandırma'daki tesislerinde üretilmektedir (Balkan ve Tolun, 1979; Sertkaya, 2007; Akçıl ve ark., 2009).

Bazı araştırmacılar kolemanitten borik asit üretiminde hidroklorik asit, sülfürik asit, oksalik asit, sitrik asit gibi asitler kullanarak çeşitli çalışmalar yapmışlar ve verimli sonuçlar elde etmişlerdir (Ata ve ark., 2000; Temur ve ark., 2000; Küçük ve ark., 2002; Çavuş ve Kuşlu, 2005; Gür, 2007; Tunç ve ark., 2007; Bayat ve ark., 2011). Borik asidin kolemanitten üretimi temelde basit bir proses olarak gözükmesine rağmen ham cevher bileşiminden kaynaklanan safsızlık problemleri nedeniyle pratikte karmaşık bir yapıya sahip olmakta ve piyasaca talep

edilen ürün kalitesine erişebilmek için verimin düşürülme zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Proseste kullanılan sülfürik asit yalnızca kolemanit minerali ile değil cevherdeki kil mineralleriyle de reaksiyona girmekte ve bir yandan düşük çözünürlüklü silis jeli oluşurken diğer yandan yüksek çözünürlüğe sahip ve prosesin herhangi bir kademesinde çöktürülmesi mümkün olmayan $MgSO_4$ ve az miktarlarda $NaSO_4$ ve K_2SO_4 oluşmaktadır. Bu yüzden çöktürülen borik asit kristallerinin kirlenmesine neden olmaktadır. Çözeltide $MgSO_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 gibi yüksek çözünürlüklü safsızlıkların oluşumundaki ana neden, cevherdeki kil minerallerinin asit ile parçalanmasıdır. Üretimde karşılaşılan problemler göz önüne alındığında safsızlık kontrolü için en etkin yöntemin, reaksiyonun cevherdeki yan minerallere etki etmeyecek ortamda yürütülmesi olduğu açıkça ortaya çıkar. Bu koşul cevherin, yan mineralleri etkilemeyecek kadar zayıf ancak borik asitten daha kuvvetli asitlerle reaksiyonu ile sağlanabilir. Bu temel fikre en uygun asitler asetik asit, propionik asit, oksalik asit gibi organik asitlerdir (Bay, 2002; Ertekin, 2005; Bulutçu ve ark., 2008; Çelikoyan ve Bulutçu, 2010).

Borik asit kolemanitten başka tinkalden de üretilmektedir. Tinkalden borik asit üretiminde üç farklı yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntemde nitrik asit ve klorik asit ile çözülerek borik asit üretilmektedir (Balkan ve ark., 1979). Ancak bu asitlerin çok kuvvetli olmalarından dolayı hem çevresel sorunlar yaşanmakta hem de kullanılan ekipmanlarda arışı korozyona neden olmaktadır (Kılıç, 2005). Diğer bir yöntem ise tinkal konsantresinin $80^\circ C$ 'deki sulu çözeltisinin elektrolizi ile borik asit üretilmesidir (Tolun ve ark., 1981). Fakat enerji sarfiyatı çok yüksek olduğundan yöntemin uygulaması şu an mümkün görülmemektedir. Bu nedenle, genelde üçüncü yöntem olan sülfürik asit ile borik asit eldesi daha çok tercih edilmektedir. Sülfürik asit kullanılarak tinkalden borik asit üretimi başta ABD, Almanya ve Türkiye olmak üzere birkaç Avrupa ülkesinde de yapılmaktadır (Mergen ve ark., 2001).

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 prosestir. Biyoliç; mikrobiyal bir metabolizmanın sonucunda çözünmeyen metal sülfürlerin çözünmüş metal sülfatlara dönüşmesi olarak tanımlanmıştır (Lundgren ve ark., 1986; Haddadin ve ark., 1995; Leveille. 2000; Billiton, 2000; Nemati ve Harison, 2000; Sampson ve ark., 2000; Sand ve ark., 2001).

Biyoliç çalışmalarında birçok mikroorganizma kullanılmaktadır. Bunlardan biri olan *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 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).

Bu çalışmada, Eti Maden Emet Bor İşletmesi kolemanit numunelerinden borik asit eldesinde *Aspergillus niger* kullanılmış ve karıştırmalı biyoliç ile kolon biyoliçi yöntemleri karşılaştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Deney Numunesi ve Hazırlanması

Bu çalışma kapsamında kullanılacak olan kolemanit numunesi Eti Maden Emet Bor İşletmesinden temin edilmiştir. Kolemanit numunesinden yaklaşık 50 kg alınarak Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiş ve konileme-dörtleme yöntemi ile yaklaşık 10 kg'a indirilmiştir. Numunenin tamamı -2 mm olacak şekilde çeneli kırıcıdan geçirildikten sonra seramik bilyeli değirmende öğütülerek tamamı -0.075 mm'ye indirilmiştir.

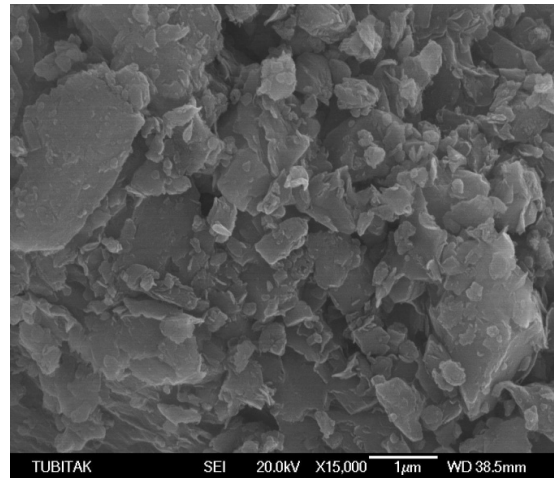
Deneyisel çalışmalarda kullanılan kolemanit örneğinin TÜBİTAK-MAM'da yapılan mineralojik analizi sonucunda kolemanit ($\text{Ca}_{0.2}\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), kalsit (CaCO_3) ve montmorillonit ($(\text{Ca}_{0.2}\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) den oluştuğu

saptanmıştır. Aynı numuneye yine TÜBİTAK-MAM'da yarı niceleyici element analizi yapılmış ve elde edilen kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Emet-Kütahya Kolemanit Numunesinin (Tüvanan Cevher) Kimyasal Analizi

Bileşik	% Ağırlık
Al_2O_3	6,91
As_2O_3	0.79
CaO	32,48
Fe_2O_3	3,41
K_2O	4,56
MgO	12,31
SO_3	1,59
SiO_2	32,95
SrO	1,61
TiO_2	0,40
PbO	1,74

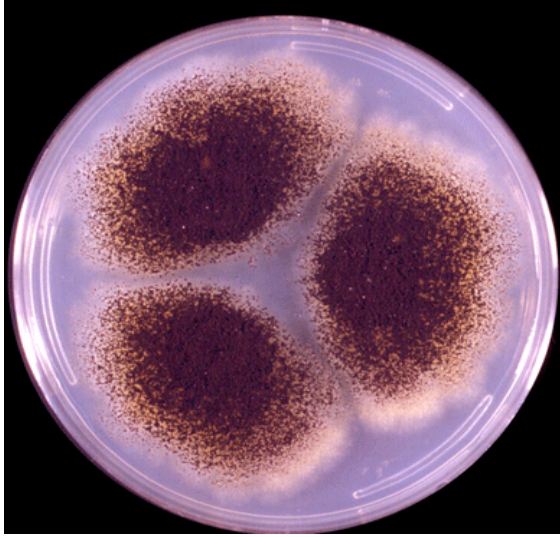
Ayrıca kolemanit numunesinin Lazer Mastersizer ile tane boyutu dağılımı da yapılmış ve numunenin %90'ının 0.042 mm'nin altında olduğu tespit edilmiştir. Deney numunesinin yine TÜBİTAK-MAM'da SEM (JEOL/JSM-6335 F/INCA-EDS; taramalı elektron mikroskobu) ile çekilen fotoğrafı Şekil 1'de verilmiştir. Son olarak, TÜBİTAK-MAM'da TS 2074'e göre yapılan bor-oksit analizinde deney numunesinin B_2O_3 oranı ise %28,05 olarak belirlenmiştir. Aynı numunelerin kontrol amacı ile Eti Maden Emet Bor İşletmesi kimya laboratuvarlarında yaptırılan bor-oksit analizi de yukarıdaki değere yakındır ($\pm\%1$ hassasiyet).



Şekil 1. Emet kolemanit cevherinin SEM fotoğrafı.

2.2. DeneYlerde Kullanılan Mikroorganizma Kùltürü ve Gelişme Ortamı

Biyoliç deneYlerinde *Aspergillus niger* mantarı (kùfù) kullanılmıştır (şekil 2). *Aspergillus niger* Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakùltesi, Biyoloji bölümlünden saf halde temin edilmiştir. Daha sonra stok kùltür hazırlamak amacıyla *Aspergillus niger* mantarı Patates Dekstroz Agar (PDA) hazır katı besiyeri kullanılarak çoğaltılması sağlanmıştır. Biyoliç deneYlerinde *Aspergillus niger*'in çoğaltılması için Çizelge 2'deki sıvı besiyeri hazırlanmıştır.



şekil 2. Biyoliç deneYlerinde kullanılan *Aspergillus niger* kùfù.

Çizelge 2. *Aspergillus niger* için Uygun Besiyeri (Cameselle, 2003)

Kimyasal Madde	Miktar (gr/L)
KH_2PO_4	0,5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,025
KCl	0,025
NaNO_3	1,5
Maya özü	1,6
Sükroz	100

Organik asitler (oksalik asit, sitrik asit ve glokonik asit) mineral/cevher matriksindeki metal iyonlarını hidrojen iyonları ile yer değiştirerek çözülebilir metal kompleksleri oluşturur. Bu çalışmada kullanılacak olan *Aspergillus niger* tip mantarlar fermente ortamdaki sakkaroz'u organik asitlere (oksalik, sitrik, glukonik ve

ikamohim asit) dönüştürmektedir. Açığa çıkan organik asitler metal çözücü ortam olarak biyoliç işleminde kullanılmıştır.

2.3. Biyoliç DeneYleri

Karıştırmalı biyoliç deneysel çalışmaları, Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarında gerçekteştirilmiştir. Biyoliç deneYleri 250 ml'lik erlenmayer flasklarda 100 ml'lik çalışma hacminde gerçekteştirilmiştir. Hazırlanan besi ortamları 121°C sıcaklıkta ve 1 atm basınçta 15 dakika sterilizasyon otoklavında steril edilmiştir. Sterilizasyon işleminin sonra saf kùltürler steril kabinde uygun sterilizasyon şartları sağlandıktan sonra besi ortamına ekilmiştir. Ekimi yapılan besi ortamları, çoğalması için 15 gün boyunca 150 dev/dak hıza ve 25±2°C sıcaklığa ayarlanmış orbital çalkalamalı inkübatörde karıştırılmıştır. Biyoliç deneYlerinde her 5 günde bir alınan örneklerin pH, B_2O_3 ve organik asit (oksalik asit ve sitrik asit) değerleri takip edilmiştir. Alınan örnekler 0,045 mm membran filtreden süzölmüş ve yaklaşık 2 ml alınarak Shimadzu marka yüksek performanslı sıvı kromatograf (HPLC) cihazı ile organik asit (oksalik asit ve sitrik asit) değerleri ölçölmüştür. Bor-oksit analizleri ise TS-2074'e göre yapılmıştır.

Kolon biyoliçi deneYlerinde kullanmak amacıyla 12 cm çapında 100 cm yüksekliğinde şeffaf fiber glass malzemeden kolon yapılmıştır (şekil 3).



şekil 3. Kolon biyoliçi deney düzeneği (Çukurova Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarı).

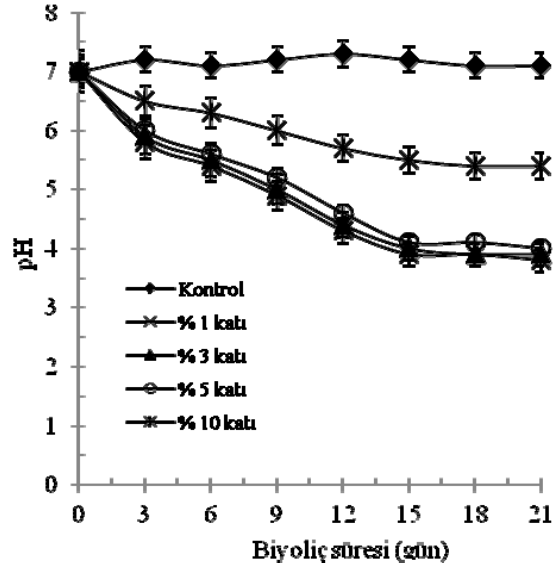
Kolon düzeneği kurulduktan sonra kolemanit numunesi hazırlanmış ve bu amaçla Emet kolemanit (tüvenan cevher) numunesinden konileme-dörtleme ile temsili numune alınarak -6,3+1 mm tane sınıfında 4135 g test numunesi hazırlanmıştır (%34,28 B₂O₃). Malzeme kolona sıkılama yapılmadan yerleştirilerek deneye hazır hale getirilmiştir. Deneyde kullanılacak biyoliç çözeltilisini hazırlamak için daha önceden yaklaşık 50 litre Sucrose besi ortamı hazırlanmış ve Çukurova Üniversitesi, Biyoloji Bölümünden saf halde temin edilen ve Patates Dekstroz Agar (PDA)'da çoğaltılan *Aspergillus niger* küfö hazırlanan besi ortamına ilave edilerek yaklaşık 30 gün periyodik olarak karıştırılmıştır. Belirli günlerde örnekler alınarak çözeltinin maksimum organik asit seviyesine ulaştığı günde (25. gün) çözelti filtre edilerek küften ayrılmış ve kolona beslenmiştir. Kolon deneylerine başlandığında çözeltinin pH, organik asit ve bor-oksit değerleri tespit edilmiş ve 7 günde bir periyodik olarak değerler takip edilmiştir. Kolon liç işlemi toplam 39 hafta sürdürülmüştür. Bor-oksit analizleri TS-2074'e göre, organik asit analizleri ise Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) cihazında yapılmıştır.

3. SONUÇLAR

3.1. Karıştırmalı Biyoliç Deneyi

3.1.1. Ortam pH'nın Farklı Katı-Sıvı Oranlarındaki Değişimi

Biyoliç deneylerinde her 5 günde bir pH ölçümü yapılmıştır. Biyoliç işlemlerinde ağır metallere çözünmesi için en önemli faktörün pH olduğu belirtilmiştir (Chen ve Lin, 2001). Ayrıca bu çalışmada kullanılan *Aspergillus niger* mantarı çok geniş bir pH aralığında (1,4-9,8) gelişebilmektedir (Schuster ve ark., 2002). *Aspergillus niger*'in bu kadar geniş bir pH aralığında gelişebilmesi yapılan biyoliç deneylerinde pH'dan kaynaklanan bir sorunu en aza indirmektedir. Şekil 4'den de görüldüğü gibi %1 katı oranında başlangıçta 6,60 olan pH değeri 15. günün sonunda 4,19'a, %3 katı oranında başlangıçta 6,95 olan pH değeri 3,98'e, %5 katı oranında başlangıçta 7,20 olan pH değeri 4,15'e ve %10 katı oranında başlangıçta 7,60 olan pH değeri 5,35'e düşmüştür. Ayrıca ortamda mantar içermeyen kontrol deneylerinde pH'da herhangi bir değişim gözlenmemiştir.



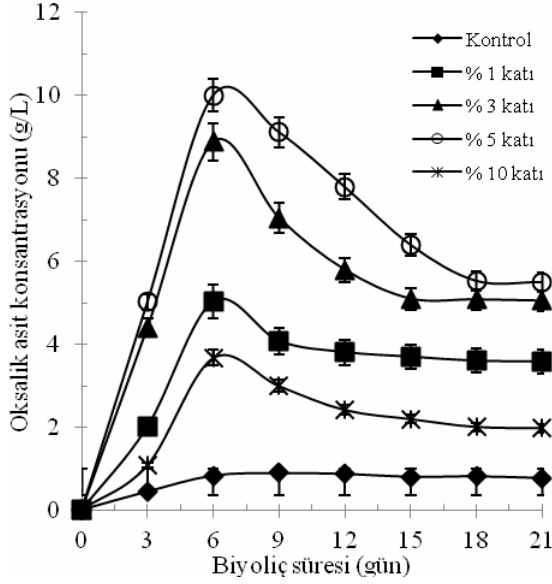
Şekil 4. *Aspergillus niger* ile farklı katı-sıvı oranlarında yapılan biyoliç deneyinde ortam pH'ndaki değişim değerleri.

Bojinova ve ark. (2001) 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 da Bojinova ve ark. (2001) yaptığı çalışmayla bağdaşmaktadır. Schuster ve ark. (2002), yaptığı çalışmada da görüldüğü gibi *Aspergillus niger*'in 1,4-9,8 pH aralığında geliştiği ve elde sonuçlarda gelişmesi için ortamın müsait olduğunu göstermektedir. En düşük pH değeri de %3 katı oranında yapılan biyoliç deneyinde belirlenmiştir.

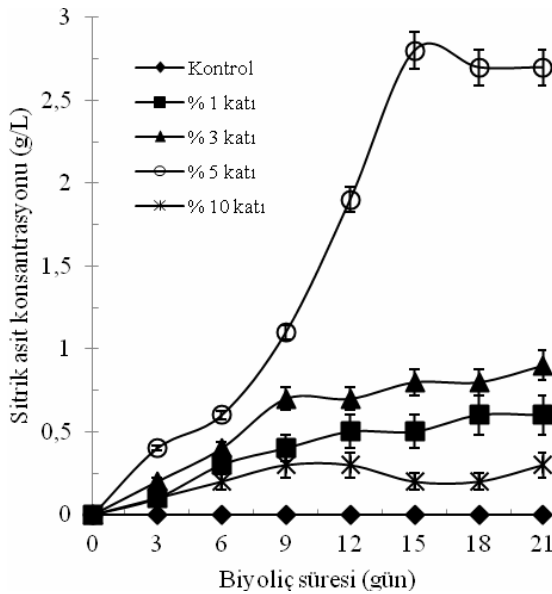
3.1.2. Farklı Katı-Sıvı Oranlarında Ortamdaki Organik Asit (Oksalik ve Sitrik Asit) Miktarları

DeneySEL çalışmalarda her beş günde bir ortamdaki organik asit (oksalik ve sitrik asit) değerleri ölçülmüştür. Bojinova ve ark. (2001) yaptığı çalışmada *Aspergillus niger*'in organik asit (oksalik, sitrik, glukonik ve ikamohim asit) salgıladığını belirlemişlerdir. Bu çalışmada kullanılacak olan *Aspergillus niger* tip mantarlar fermente ortamdaki sücrozu organik asitlere dönüştürmektedir. *Aspergillus niger*'in salgıladığı bu organik asitler sayesinde kolemanitin çözünmesi sağlanmış ve ortama B₂O₃ verilmiştir.

Ortamda bulunan B_2O_3 'de verimi etkilemektedir. Ne kadar çok kolemanit çözünürse ortamda bulunan B_2O_3 'de o derece artmakta ve verimde yükselmektedir. Elde edilen oksalik ve sitrik asit miktarları Şekil 5 ve 6'da gösterilmektedir.



Şekil 5. *Aspergillus niger* ile farklı katı-sıvı oranlarında yapılan biyoliç deneyinde ortamdaki oksalik asit miktarı.



Şekil 6. *Aspergillus niger* ile farklı katı-sıvı oranlarında yapılan biyoliç deneyinde ortamdaki sitrik asit miktarı.

Sonuçlara bakıldığı zaman *Aspergillus niger*'in oksalik asit ve sitrik asit salgıladığı görülmektedir bu da Bojinova ve ark. (2001) yaptığı çalışmayla bağdaşmaktadır. Biyoliç deneylerinde oksalik asit değerleri sitrik asitten daha fazla çıkmıştır. Oksalik asit sonuçlarına bakıldığı zaman %1 katı oranı hariç %3, %5 ve %10 katı oranlarında her beş güne bir alınan örneklerinde bir düşüş yaşanmaktadır. Sitrik asit değerlerinde ise %1, %3, %5 ve %10 katı oranlarında bir yükselme olmaktadır. En fazla oksalik asit miktarına %10 katı oranında 5. gün deneylerinin sonunda ulaşılmaktadır. Sitrik asitte ise en yüksek değere %5 katı oranında 15. gün sonunda ulaşılmaktadır. Biyoliç işlemlerinde ağır metallerin çözünmesi için en önemli faktörün pH olduğu belirtilmiştir (Chen ve Lin, 2001) ve ortamda asit bulunması pH'ın düşmesine neden olmaktadır. Bu çalışmada da görüldüğü gibi pH ölçümleri düşmekte buna da *Aspergillus niger* tarafından salgılanan organik asitler neden olmaktadır.

3.1.3. Farklı Katı-Sıvı Oranlarındaki Çözünme Veriminin Değişimi

Emet kolemanit numunesi kullanılarak yapılan biyoliç deneylerinde (tane iriliği $d_{100} = 75 \mu m$; katı-sıvı oranı %1-10 katı (ağırlıkça); başlangıç *Aspergillus niger* spor sayısı 3×10^7 spor/mL; ortam sıcaklığı, $25 \pm 2^\circ C$ ve biyoliç süresi 21 gün) her üç günde biyoliç çözeltisinin B_2O_3 analizi yapılmış ve çıkan sonuçlardan verim hesaplamaları yapılmıştır (Çizelge 3).

Biyoliç deneylerinde farklı katı-sıvı oranı önemli olduğu kadar aynı zamanda biyoliç prosesini sınırlayan bir parametredir. Ortamda *Aspergillus niger* olmadan yapılan kontrol deneylerinde çözelti içinde B_2O_3 'e rastlanmamıştır. Bu da bize göstermektedir ki organik asitler kolemanit numunesini çözmekte ve tüvenan cevher içindeki B_2O_3 çözünmektedir. Sonuçlara baktığımız zaman her 3 (üç) günde bir alınan örneklerde çözelti içindeki B_2O_3 oranının arttığı buna bağlı olarak da çözeltiye alma veriminin yükseldiği görülmektedir. %1, %3 ve %5 katı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde %80-90 verim elde edilirken, %10 katı oranlarının verim %50 civarlarında kalmıştır. Gözlenen genel durum %5 katı oranının üzerindeki katı oranlarında B_2O_3 'in çözeltiye alma veriminde bir düşüş meydana gelmektedir. Yapılan deneyler sonucunda proses maliyeti ve proses koşulları da dikkate alındığında en kabul edilebilir çalışma

koşullarının %5 katı oranında 21 günlük biyoliç süresinin uygun olduğuna karar verilmiştir. Bu koşullarda yapılan biyoliç işleminde B₂O₃ in çözeltiye alma verimini %90,18'dir.

Çizelge 3. Emet Kolemanit Numunesi Biyoliç Deney Sonuçları (tane iriliği d₁₀₀ = 75 µm; katı-sıvı oranı %1-10 katı (ağırlıkça) ve biyoliç süresi 21 gün)

Parametre	pH	mV	°C	B ₂ O ₃ %		
% 1 katı	3. gün	5,45	90,3	29,1	22,74	
	6. gün	5,38	95,7	28,1	38,19	
	9. gün	5,21	105,2	29,5	43,15	
	12. gün	3,71	195,0	29,3	52,12	
	15. gün	3,30	218,1	28,5	64,40	
	18. gün	3,25	223,5	29,7	76,41	
% 3 katı	3. gün	3,15	229,5	29,7	84,08	
	6. gün	6,70	15,5	29,8	27,71	
	9. gün	5,69	77,4	28,4	41,50	
	12. gün	3,95	181,5	29,2	53,62	
	15. gün	5,05	119,8	29,7	62,05	
% 5 katı	3. gün	4,43	151,3	29,3	69,49	
	6. gün	4,18	168,3	29,6	79,96	
	9. gün	4,18	188,3	29,0	88,68	
	12. gün	7,30	-16,5	29,4	31,41	
	15. gün	5,60	80,6	28,6	52,22	
	18. gün	4,72	134,5	29,3	57,27	
% 10 katı	3. gün	4,65	139,3	29,2	71,55	
	6. gün	4,64	140,1	29,7	74,08	
	9. gün	4,60	142,5	29,3	87,75	
	12. gün	21. gün	4,50	148,5	29,1	90,18
	15. gün	7,60	-43,1	29,1	27,53	
	18. gün	5,97	60,2	28,0	31,40	
	9. gün	5,56	98,9	29,4	40,47	
	12. gün	5,37	100,6	29,1	55,70	
	15. gün	5,54	99,3	29,3	55,24	
	18. gün	5,69	94,5	29,2	54,15	
	21. gün	5,79	93,5	29,0	54,70	

Biyoliç işleminde katı oranını ile ilgili olarak benzer bir durum Chen ve Lin (2001) yaptıkları çalışmada da saptanmıştır. Chen ve Lin (2001) ise yaptıkları çalışmada sadece %1 ile %7 arasında değişen katı yükleme oranlarını kullanmışlardır. Çünkü katı yükleme oranının

artmasıyla; pH'nın yükselmesi, ortamdaki oksijen ve CO₂'nin kullanılabilirliğinin azalması, ağır metal seviyelerinin mikroorganizmalar için toksik düzeylere ulaşması ve tüm bunlara bağlı olarak mikrobiyal aktivitenin azalması gibi istenmeyen durumlar ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar bu açıdan değerlendirildiğinde, yüksek katı oranlarında verimin düşmesinin normal olduğudüşünülmektedir. Yine bunabenz bir çalışma yapan Gomez ve ark. (1999), sülfürlü cevherler üzerinde yapılan çalışmada %5'den yüksek katı yükleme oranlarında ağır metal çözünme yüzdelerinin azaldığını bildirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar kontrol amacıyla 3 kere tekrarlanmış ve elde edilen sonuçlara göre Eti Maden Emet kolemanit cevheri (tüvenan) için optimal çalışma parametreleri verilmiştir:

Tane İriliği (d ₁₀₀)	: 0.075 mm
Katı-Sıvı Oranı (ağırlıkça)	: %5 katı
Başlangıç <i>A. niger</i> spor sayısı	: 3 x 10 ⁷ spor/mL
Ortam Sıcaklığı	: 25±2°C
Biyoliç Süresi	: 21 gün
Ortam pH'ı (başlangıç)	: 7,06
Ortam pH'ı (sonuç)	: 4,60

Besleme Malı (tüvenan cevher):	%28,05 B ₂ O ₃
	%32,48 CaO
	%12,31 MgO

Biyoliç Sonrası Atık Malzeme:	%5,87 B ₂ O ₃
	%21,16 CaO
	%4,52 MgO

Biyoliç Çözelti Konsantrasyonu:	12,95 g/L B ₂ O ₃
	6,60 g/L Ca
	0,087 g/L Mg

Borik Asit Konsantrasyonu:	23,1 g/L H ₃ BO ₃
----------------------------	---

Optimum koşullarda yapılan testlerde B₂O₃ çözeltiye alma verimi **%90,18** olarak tespit edilmiştir.

3.2. Kolon Biyoliçi

Karıştırmalı biyoliç deneyleri ile kıyaslama yapmak için gerçekleştirilen kolon biyoliçi deneyleri toplam 39 hafta devam etmiş ve elde edilen veriler Çizelge 4'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar kontrol amacıyla 3 kere tekrarlanmış

ve kolon biyoliçi deneyleri sonrasında Eti Maden Emet-Kütahya kolemanit cevheri (tüvenan) için aşağıdaki en uygun çalışma parametreleri tespit edilmiştir:

Tane İriliği	: -6,3+1 mm
Başlangıç <i>A. niger</i> Spor Sayısı	: 6,25x10 ⁶ spor/ mL
Ortam Sıcaklığı	: 25±2°C
Kolon Biyoliçi Süresi	: 39 hafta
Ortam pH'ı (başlangıç)	: 6,38
Ortam pH'ı (sonuç)	: 6,07
Besleme Malı (tüvenan cevher)	: %34,28 B ₂ O ₃
Biyoliç Çözelti Konsantrasyonu	: 36,55 g/L B ₂ O ₃ 14,40 g/L Ca 0,17 g/L Mg

Çizelge 4. Emet Kolemanit Numunesi Kolon Biyoliçi Deney Sonuçları (tane iriliği -6,3+1 mm ve biyoliç süresi 39 hafta)

Hafta	pH	mV	°C	B ₂ O ₃ g/L
0	6,38	19,8	22,5	0
1	6,42	20,3	33,7	5,57
2	6,15	14,4	48,0	9,05
3	6,06	18,0	54,2	10,44
4	5,84	18,7	67,4	14,27
5	5,79	17,5	70,7	14,62
6	5,71	17,1	74,8	17,75
7	5,76	18,2	71,1	18,14
8	5,87	18,5	66,4	19,45
9	5,91	20,5	64,0	18,80
10	5,98	20,4	62,8	18,45
11	5,95	22,2	60,9	17,40
12	5,98	20,6	62,8	19,14
13	6,06	17,4	58,0	19,84
14	6,09	21,1	52,3	19,84
15	6,12	23,3	52,2	20,18
16	4,42	21,5	55,6	18,10
17	5,30	23,8	58,3	19,84
18	5,53	23,5	65,3	21,93
19	5,84	26,0	67,1	21,23
20	5,96	26,3	61,2	22,27
21	6,10	26,8	53,2	21,58
22	6,20	27,3	48,0	24,02
23	6,25	27,6	45,1	25,41
24	6,24	27,0	43,2	31,33

25	6,34	28,0	41,3	31,67
26	6,43	26,4	35,5	27,85
27	6,39	27,4	36,8	28,20
28	6,45	25,6	36,0	28,89
29	6,36	23,9	38,0	29,58
30	6,38	24,5	37,5	28,54
31	6,33	22,8	38,5	28,54
32	6,35	22,2	39,5	33,15
33	6,24	22,0	46,5	28,89
34	6,18	20,7	48,9	30,28
35	6,08	18,8	52,5	31,67
36	6,20	21,5	48,9	34,81
37	6,13	20,3	52,1	35,50
38	6,10	19,1	53,6	36,20
39	6,07	20,6	54,3	36,55

Yukarıda belirlenmiş olan uygun değer deney koşullarında yapılan kolon biyoliçinde B₂O₃'ü çözeltiye alma verimi **%70,02** olarak tespit edilmiştir.

4. ÖNERİLER

- Biyoliç işleminde prosesin en önemli dezavantajı reaksiyon ve dolayısıyla liç süresinin uzun olmasıdır. Bu dezavantaj kullanılan *Aspergillus niger küfünün metagenez çalışması yapılarak ortama daha fazla organik asit veren suşlarının araştırılması ile azaltılabilir. Zira ortamda yaklaşık 50 g/L organik asit bulunması halinde reaksiyon (biyoliç) süresi 60-90 dk arasında olmaktadır. Bu çalışma kapsamında yapılan biyoliç işlemlerinde kullanılan *Aspergillus niger küfö ile ancak yaklaşık 16 g/L organik asit değerine ulaşılmıştır.**
- Biyoliç prosesi, kimyasal liç prosesine (sülfürik asit liçi) göre uzun süre gerektiren bir işlemdir. Ancak *Aspergillus niger* gibi mantar kullanılarak yapılan biyoliç deneylerinde çalışma koşullarının etkisi diğer bakterilerin kullandığı biyoliç işlemlerine göre daha esneklerdir. Dolayısıyla örneğin Eti Maden Emet Bor İşletmesinde mevcut durumda tesislerde bulunan, işletme problemleri yaratan ara ürün ve/veya artık yığınlarına biyoliç yapmak mümkündür.

iii. Bu çalışma ile *Aspergillus niger* mantarı kullanılarak kolemanitten borik asitin eldesinin mümkün olduğu deneysel (teknik) olarak kanıtlanmıştır. Ancak bu prosesin ticari olarak uygulamaya geçirilebilmesi için mutlaka deney ortamındaki organik asit miktarının en az 50 g/L olacak şekilde bir fermentasyon prosesinin de geliştirilmesi için ayrıca çalışma yapılması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmada finansal destek sağlayan Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN)'ne (BOREN-2006-Ç-03) ve deney numunelerinin temininde kolaylık gösteren Eti Maden Emet Bor İşletme Müdürlüğü'ne teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

Akçıl A., Tuncuk A., Deveci H., 2009. "Borik asit üretiminde amonyum tuzları, inorganik ve organik asit liç sistemlerinin incelenmesi" Madencilik Dergisi, **48** (1), syf. 3-16.

Ata O.N., Çolak S., Çopur M., Çelik C., 2000; "Determination of the optimum conditions for boric acid extraction with carbon dioxide gas in aqueous media from colemanite containing arsenic", Industrial & Engineering Chemistry Research, **39**, pp. 488-493.

Balkan A., Tolun R., 1979; "Kolemanitten borik asit üretiminde jips oluşumundaki etkenler", TÜBİTAK, Kimya Bölümü Yayını, Kocaeli.

Bay K., 2002; "Kolemanitten zayıf asitlerle borik asit üretimi", Yüksek lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bayat O., Arslan V., Bayat, B., 2011; "Use of *Aspergillus niger* in the bioleaching of colemanite for the production of boric acid", Electronic Journal of Biotechnology, **14** (3), pp. 1-10.

Billiton A., 2000; "Recent Bioleaching Developments: Creating Value through Innovation", Biotechnology in Mining, pp. 1-11.

Bojinova D.Y., Velkova R.G., 2001; "Bioleaching of Metals from Mineral Waste Product", Acta Biotechnology, **21**, 3, pp. 275-282.

Bulutcu A. N., Ertekin C. O., Celikoyan M.B., 2008; "Impurity control in the production of boric acid from colemanite in the presence of propionic acid", Chemical Engineering and Processing, **47** (12), pp. 2270-2274.

Cameselle C., Ricart M.T., Nunez M.J., Lema J.M., 2003; "Iron Removal from Kaolin: Comparison Between In Situ and Two-Stage Bioleaching Processes", Hydrometallurgy, **68**, pp. 97-105.

Chen S.Y., Lin J.G., 2001; "Effect of Substrate Concentration on Bioleaching of Metal-Contaminated Sediment", Journal of Hazardous Materials, **82**, pp. 77-89.

Çavuş F., Kuşlu S., 2005; "Dissolution kinetics of colemanite in citric acid solutions assisted by mechanical agitation and microwaves", Industrial & Engineering Chemistry Research, **44**, pp. 8164-8170.

Çelikoyan B.K., Bulutçu A.N., 2010; "Kolemanitten yeni bir yöntemle borik asit üretim prosesinin geliştirilmesi", İTÜ Mühendislik Dergisi, 9 (2), syf. 15-26.

Ertekin Ö., 2005; "Kolemanitten propiyonik asitle borik asit üretimi", Yüksek lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Gomez C., Blazquez M.L., Ballester A., 1999; "Bioleaching of Spanish Complex Sulphide Ore Bulk Concentrate", Minerals Engineering, **12** (1), pp. 93-106.

Gür A., 2007; "Dissolution mechanism of colemanite in sulphuric acid solutions", Korean Journal of Chemical Engineering, **24** (4), pp. 588-591.

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

Kılıç B., 2005; "Borik asit üretimi", www.kimyamuhendisi.com, 88 syf.

Kılınç E., Mordoğan H., Tanrıverdi M., 2001; "Bor minerallerinin önemi, potansiyeli, üretimi ve ekonomisi", 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, syf., 226-235.

Küçük O., Kocakerim M.M., Yartaşı A., Çopur M., 2002; "Dissolution of Kestelek's colemanite containing clay minerals in water saturated with sulfur dioxide", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**, pp. 2853-2857.

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

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

Mergen A., Demirhan H., Bilen M., Cebi H., Gündüz M., 2001; "Tinkalden borik asit üretimi", 17. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, syf., 145-152.

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

Poslu K, Arslan İ.H., 1995; "Dünya bor mineralleri ve bileşikleri üretiminde Türkiye'nin yeri", 1. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, syf., 33-42.

Roskill A. 2006; "The Economics of Boron", *Roskill Metals and Minerals Reports*, 11th Edition.

Sampson M.I., Phillips C.V., Blake R.C., 2000; "Influence of the Attachment of Acidophilic Bacteria during the Oxidation of Mineral Sulfides", *Mineral Engineering*, **13** (4), pp. 373-389.

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

Schuster E., 2002; "On the safety of *Aspergillus niger*", *Applied Microbiology and Biotechnology*, **59**, pp. 426-435.

Sertkaya G., 2007; "Kolemanit atıklardan biyoliç yöntemiyle borik asit eldesi" Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.

Temur H., Yartaşı A., Copur M., Kocakerim M.M., 2000; "The kinetics of dissolution of colemanite in H_3BO_3 solution", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, pp. 4114-4119.

Tolun R., Emir B.D., Kalafatoğlu E., Kocakuşak E., Yalaz N., 1981; "Tinkal konsantresinden elektroliz yöntemiyle sodyum hidroksit ve borik asit üretimi", TÜBİTAK Raporu.

Tunç M., Kocakerim M.M., Küçük O., Aluz M., 2007; "Dissolution of colemanite in $(NH_4)_2SO_4$ solutions", *Korean Journal of Chemical Engineering*, **24** (1), pp. 55-59.