

TARTIŞMA VE YORUMLAR

“Refrakter Altın Cevherlerinin/ Konsantrelerinin Ön İyileştirilmesinde Biyooksidasyon Yönteminin Kullanımı” (H.Çelik, Cilt 44, Sayı 3, Sayfa 35-46, Eylül 2005)

Discussion on the paper entitled “Using Biooxidation Method for the Pretreatment of Refractory Gold Ores/Concentrates” (H. Çelik, Vol. 44, No. 3, pp. 35-46, September 2005)

Ata Akçıl'ın(*) Tartışma ve Yorumları

Madencilik dergisinin 2005 yılı 3. sayısında yer alan “Refrakter altın cevherlerinin/konsantrelerinin ön iyileştirilmesinde biyooksidasyon yönteminin kullanımı” başlıklı makale hakkındaki detaylı incelemeye geçmeden önce “derleme (review)” makalelerinin hazırlanmasıyla ilgili bazı önemli noktaları hatırlatmak isterim. Uygulamalı bir araştırmada başvurulacak en önemli ve detaylı literatür taramaları genellikle “derleme” makaleleri üzerine yoğunlaşmaktadır. Doğal olarak bir makale hazırlanırken bu konularda kilometre taşı olmuş derleme makaleleri ve özellikle son 20-25 yıldaki önemli araştırma makaleleri incelenmelidir. Unutulmamalıdır ki derleme makaleleri bu konularda araştırma yapacaklar için başvurulacak en önemli bilimsel kaynaklardır. Bu yüzden bu tip makaleleri hazırlamak çok büyük tecrübeyi ve bilimsel alt yapıyı gerektirmektedir.

1. Derlemesi yapılan konu refrakter altın cevherlerinin/konsantrelerinin biyooksidasyonu hakkındadır. Ancak yazar makale başlığında “Refrakter altın cevherlerinin/konsantrelerinin ön iyileştirilmesinde biyooksidasyon yönteminin kullanımı” (Using Biooxidation Method for the Pretreatment of Refractory Gold Ores/Concentrates) “ön iyileştirme” terimini hatalı olarak kullanmaktadır. Literatürde bilinen ve makalenin İngilizce başlığında da verilen “pretreatment” terimi “ön işlem” olarak kullanılmalıydı. Çünkü refrakter altın cevherlerinin siyanürle temasında daha kolay çözünme sağlanması amacıyla bu tip bir mikrobiyel ön işlemlere ihtiyaç bulunmaktadır. Bakteriler dışında refrakter cevherler için

ekonomik ve çevresel olmasa da kavurma işlemleri bu tip bir ön işlem içinde sayılmaktadır. Bununla ilgili son yıllardaki makalelerde bu bahsedilen terime kolaylıkla rastlanmaktadır (Bosecker, 1987; van Aswagen vd., 1991; Brierley, 1994, 1999; Brierley vd., 1995; Gonzalez, 1999; Deng, 2000; Brierley ve Brierley, 2001; Suzuki, 2001; Temple, 2003; Rawlings, 2004).

2. Makalede belirtilen bazı bakterilerin yeni isimleri 2000 yılından itibaren kullanılmasına rağmen bu bakterilerin güncel adları yazar tarafından verilmemiştir. Bununla ilgili *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Thiobacillus thiooxidans* için yeni adlandırmalar *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* şeklindedir. Bu durumla ilgili olarak makaleyi hazırlayan yazarın tekrar bu konulardaki makaleleri (Kelly ve Wood, 2000; Akçıl ve Çiftçi, 2003a,b; Akcil, 2004; Ehrlich, 2004) yakından takip etmesini öneriyorum.

3. Makale içinde verilen kimyasal reaksiyonlarda tutarsızlıklar bulunmaktadır. İki no'lu tepkime, $2S^0 + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 4H^+ + 2SO_4^{-2}$ şeklinde yazılmalıdır. İki no'lu tepkimenin doğru olarak yazılmış biçimi, Şekil 1'de verilen sfaleritin biyoliç mekanizmasında zaten görülmektedir. Ayrıca 5 no'lu tepkime, bakteri aracılığıyla değil kimyasal oksidasyonla (piritin ferrik demirle reaksiyona girmesiyle) gerçekleşmektedir. Yazar ise bu tepkimenin bakteri aracılığıyla gerçekleştiğini belirtmiştir.

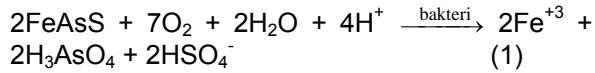
4. Biyooksidasyon ile ilgili mekanizmaların tanımlanmasında makalede direkt ve indirekt liç mekanizmalarının örnekleri verilmektedir. Yazardan bu mekanizma açıklamalarında kalkopirit ($CuFeS_2$) ve sfalerit (ZnS) örnekleri yerine, biyooksidasyon prosesinde en yaygın uygulama alanı bulan ve makalesinde asıl konusu olan refrakter cevherler (arsenopiritli altın) verilmeliydi. Biyooksidasyon mekanizmasının daha net anlaşılması amacıyla ek bazı bilgileri vermek istiyorum.

Biyooksidasyon daha çok altın içeren refrakter pirit ve arsenopirit cevher ve konsantrelerinin bakteriler kullanılarak oksitlenmesi ve altının bir sonraki siyanür liçi ile kazanılmasını sağlamak amacıyla yapılan bir ön-hazırlık işlemini ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Biyooksidasyon, kavurma ve basınç oksidasyonuna alternatif olarak geliştirilmiş ve özellikle düşük kapasiteli uygulamalarda daha avantajlı bir yöntem olarak kabul edilmektedir.

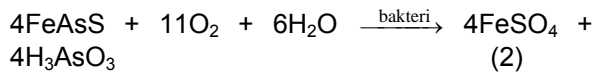
(*) Doç.Dr. S.D.Ü., Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Isparta, e-mail: ata@mmf.sdu.edu.tr

Endüstriyel biyooksidasyon işlemlerinde mezofilik (40°C) ve orta derecede termofilik bakteriler (45-50°C) cevher ve konsantredeki pirit ve arsenopiriti, altının bulunuşuna bağlı olarak, kısmen veya tamamen oksitlemek amacıyla kullanılmaktadır. Biyooksidasyon, karıştırmalı tanklarda veya yığınlarda, pH 1,2-1,8 de NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{+2} ve diğer tuzları içeren bir besiyer ortamında gerçekleştirilmektedir. Karıştırmalı tanklarda, katı oranı ağırlıkça %20 ile sınırlıdır. Genellikle *L. ferrooxidans* ve *At. ferrooxidans* gibi demir oksitleyici bakteriler ile *At. thiooxidans* ve *At. caldus* gibi sülfür oksitleyici bakteriler, bir karışım şeklinde kullanılmaktadır (Rawlings vd., 1999; Okibe vd., 2003).

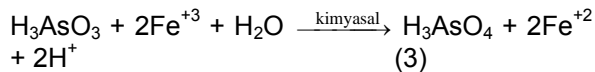
Altın içeren arsenopirit cevherlerinden arsenopiritin bakteriyel oksidasyonu aşağıda gösterildiği gibidir (Barrett ve Hughes, 1993):



Ancak yukarıdaki reaksiyon birkaç aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama aşağıda gösterildiği gibi arsenopiritin, S^{+6} ve As^{+3} ,e bakteriyel oksidasyonudur.



İkinci aşamada ise ferrik demir tarafından As^{+3} 'ün kimyasal oksidasyonu aşağıdaki gibi olmaktadır:



KAYNAKLAR

Akcıl, A. ve Çiftçi, H., 2003a; "Küre bakır cevherinin bakteriyel liçi", TMMOB Maden Mühendisleri Odası Dergisi, Ankara, Cilt 42, Sayı 4, s. 15-25.

Akcıl, A. ve Çiftçi, H., 2003b; "Küre piritli bakır cevherinin liçinde sülfür ve demir oksidasyonu yapan bakterilerin metal kazanımına etkisi", Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Bülteni, Yerbilimleri, Ankara, Cilt 28, s. 145-154.

Akcil, A., 2004; "Potential bioleaching developments towards commercial reality: Turkish metal mining's future", Minerals Engineering Cilt 17, s. 477-480.

Barrett, J. ve Hughes, M.N., 1993; "The Mechanism of the bacterial oxidation of arsenopyrite-pyrite mixtures: the identification of plant control parameters", Minerals Engineering, Cilt 6, Sayı 8-10, s. 969-975.

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

Brierley, J.A., 1994; "Biooxidation-heap technology for pretreatment of refractory sulfidic gold ore", BIOMINE'94, Applications of Biotechnology to the Minerals Industry, Australian Mineral Foundation, Adelaide, Chapter 10.

Brierley, J.A., Wan, R.Y., Hill, D.L., Logan, T.C., 1995; "Biooxidation-heap pretreatment technology for processing lower grade refractory gold ores", In: Vargas, T., Jerez, C.A., Wiertz, J.V., Toledo, H.,-eds., Biohydrometallurgical Processing, University of Chile, Santiago, Cilt 1, s. 253.

Brierley, C.L., 1999; "Bacterial Succession in Bioheap Leaching", In: Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century, Amils, R., Ballester, A., -eds., Amsterdam, Elsevier, Cilt 9A, s. 91-97.

Brierley, J.A. ve Brierley, C.L., 2001; "Present and future commercial applications of biohydrometallurgy", Hydrometallurgy, Cilt 59, s. 233-239.

Deng, T.L., Liao, M.X., Wang, M.H., Chen, Y.-W., Belzile, N., 2000; "Investigations of accelerating parameters for the biooxidation of low-grade refractory gold ores", Minerals Engineering, Cilt 13, Sayı 14-15, s. 1543-1553.

Ehrlich, H.L., 2004; "Beginnings of rational bioleaching and highlights in the development of biohydrometallurgy: a brief history", The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, Cilt 4, s. 102-112.

Gonzalez, R., Gentina, J.C., Acevedo, F., 1999; "Continuous biooxidation of a refractory gold concentrate", In: Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century, Amils, R., Ballester, A., -eds., Amsterdam, s. 309-317.

Kelly, D.P., ve Wood, A.P., 2000; "Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov.", International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, Cilt 50, s. 511-516.

Okibe, N., Gericke, M., Hallberg, K.B., Johnson, D.B., 2003; "Enumeration and Characterization of Acidophilic Microorganisms Isolated from a Pilot Plant Stirred-tank Bioleaching Operation", App. Environ. Microbiol., Cilt 69, s. 1936-1943.

Rawlings, D.E, Tributsch, H., Hansford, G.S., 1999; "Reasons why 'Leptospirillum'-like Species Rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the Dominant Iron-oxidizing Bacteria in Many Commercial Processes for the Biooxidation of Pyrite and Related Ores", Microbiology, Cilt 145, s. 5-13.

Rawlings, D. E., 2004; "Microbially assisted dissolution of minerals and its use in the mining industry". Pure and Applied Chemistry, Cilt 76, s. 847-859.

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

Tempel, K., 2003; "Commercial Biooxidation Challenges at Newmont's Nevada Operations", In: 2003 SME Annual Meeting, Preprint 03-067, Soc. Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, Colo.

van Aswegen, P.C., Godfrey, M.W., Miller, D.M., Haines, A.K., 1991; "Developments and Innovations in Bacterial Oxidation of Refractory Ores", Min. Metall. Proc., Cilt 8, s. 188-192.

TARTIŞMA VE YORUMLARA CEVAPLAR

"Refrakter Altın Cevherlerinin/ Konsantrelerinin Ön İyileştirilmesinde Biyooksidasyon Yönteminin Kullanımı" (Madencilik, Cilt 44, Sayı 3, Sayfa 35-46, Eylül 2005)

Haluk ÇELİK*

* Yrd.Doç.Dr., Celal Bayar Üniversitesi, Soma Meslek Yüksekokulu, Soma, Manisa, e-mail: haluk.celik@bayar.edu.tr

Öncelikle Sayın Doç. Dr. Ata AKÇIL'a, Madencilik Dergisi'nin 2005 yılı Eylül sayısında yayımlanan "Refrakter Altın Cevherlerinin/ Konsantrelerinin Ön İyileştirilmesinde Biyooksidasyon Yönteminin Kullanımı" başlıklı makalede yer alan bazı konulara katkıda bulunduğu ve yaptığı değerli yorumlarından dolayı teşekkür ederim.

Tartışma ve yorumlara cevaplarım aşağıda sıralanmıştır:

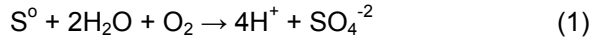
1. Bilindiği üzere günümüzde altının cevherlerden kazanımında kullanılan en yaygın yöntem siyanür liçi prosesidir. Geleneksel siyanür liçi yöntemi ile ekonomik altın kazanımının mümkün olmadığı cevherler refrakter altın cevherleri olarak adlandırılmaktadır (La Brooy vd, 1994). Bu tip altın cevherleri siyanür liçi öncesinde kavurma, basınç altında oksidasyon, bakteriyel oksidasyon gibi birtakım ön işlemlerden geçirilmektedir. Derleme türünde hazırlanan bu makalenin amacı; ekonomik ve çevresel açıdan diğer yöntemlere nazaran avantajları bulunan bakteriyel oksidasyon yönteminde (LaBrooy vd, 1994; Brierly, 1995; Crundwell, 1995; Deng vd, 2000) kullanılan bakteri türlerini, kimyasal mekanizmasını, verimliliklerini etkileyen faktörleri, patentli biyooksidasyon teknolojilerini ve bu teknolojileri kullanan dünya çapında ki tesisleri tanıtmaktır. Ayrıca bu konuda yapılan çalışmaları internet ortamından ve makalelerden inceleyip, derlenen temel bilgilerin araştırmacılara aktarımı hedeflenmiştir.

2. Yukarıda verilen ön işlemlerin temel amacı altının siyanürle daha kolay çözünmesini sağlayıp kazanım oranının yükseltilmesidir. Siyanür liçi öncesinde uygulanan bu ön işlemler ile altın tanecikleri liç işlemine daha uygun hale getirilmekte, siyanür liçi öncesinde bir iyileştirme söz konusu olmaktadır. Bu düşünce ile uygulanan bu ön işlemler "ön iyileştirme" işlemleri şeklinde belirtilmiştir.

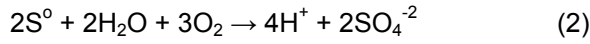
3. Makalede belirtilen bazı bakterilerin yeni isimlerinin 2000 yılından itibaren, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* şeklinde kullanılmaya başlandığı belirtilmektedir. Ancak bu yıldan sonra yayımlanan önemli bazı bildiri (Ubal dini vd, 2004) ve SCI-Expanded (Science Citation Index-Expanded) tarafından taranan dergilerde yayımlanan makalelerde (Climo vd, 2000; Ubal dini vd, 2000; Ehrlich, 2001; Hansford ve

Vargas, 2001; Sand vd, 2001; Spencer, 2001; Chandraprabha vd, 2002; Amankwah vd, 2005) söz konusu bakterilerin *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Thiobacillus thiooxidans* şeklinde adlandırıldıkları görülmektedir. Dolayısıyla her iki adlandırmanın da araştırmacılar tarafından kullanıldığı ve bakterilerin adlandırılması ile ilgili genel kabul edilen bir şeklin olmadığı görülmektedir.

4. Makale içinde verilen 2 No'lu tepkime alındığı kaynağa (Brierley ve Briggs, 2002) bağlı kalınarak,

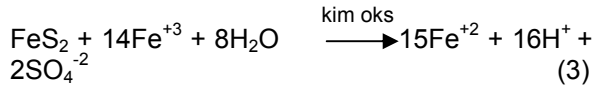


şeklinde verilmiştir. Ancak diğer makalelerde (Aswegen ve Marais, 1999; Ubaldini vd, 2000; Ehrlich, 2001; Sand vd, 2001) incelendiğinde söz konusu kükürt oksidasyon tepkimesinin



şeklinde gerçekleştiği görülmektedir. Kaynak yayımlar arasında tutarsızlık belirlenmiştir.

Makalede verilen piritin (FeS_2) 5 No'lu dolaylı oksidasyon tepkimesi, hata sonucu bakteriyel oksidasyonla gerçekleştiği şeklinde belirtilmiştir. Gerçekte bu tepkime kimyasal oksidasyonla aşağıda verildiği şekliyle gerçekleşmektedir.



5. Çok ince taneli veya submikroskopik altının özellikle pirit, arsenopirit veya pirotit gibi sülfür mineralleri içerisinde kapalı durumda bulunması, demir ve bazı metal sülfürlerin liç ortamındaki parçalanma ürünlerinin siyanür ve/veya oksijen ile tepkimeleri ile altın çözünmesi için gerekli siyanür ve/veya oksijeni tüketmesi vb. faktörler altın cevherlerinin refrakterlik özellik göstermelerinin temel nedenlerinden bazılarıdır (Fernandez vd, 2000).

Altın cevherlerinde bulunan mineraller ve elementler cevherleşme tipine göre değişmektedir. Sülfürlü altın cevherleri sfalerit (ZnS), kalkopirit ($CuFeS_2$), arsenopirit ($FeAsS$), sinobar (HgS), galen (PbS), pirit (FeS_2), realgar (AsS), ellisit (Tl_3AsS_3) vb. gibi sülfürlü mineraller içerebilmektedir (Hurlbut ve Klein, 1977). Makalede bu minerallerden kalkopirit, pirit ve sfaleritin bakteriyel oksidasyon tepkimeleri örnek olarak verilmiştir.

KAYNAKLAR

Amankwah, R.K., Yen, W.T., ve Ramsay, J.A., 2005; "A two-stage bacterial pretreatment process for double refractory gold ores", *Minerals Engineering* 18 (2005) s.103–108

Aswegen, P.C. ve Marais, H.J., 1999; "Advances in the Application of the BIOX Process for Refractory Gold Ores", *Minerals and Metallurgical Processing*, Vol.16, No.4, November 1999, s.61–68.

Brierley, L.C., 1995; "Bacterial oxidation: master key to unlock refractory gold ores?", *Engineering & Mining Journal*, May 1995

Brierley, L.C. ve Briggs, A.P., 2002; "Selection and Sizing of Biooxidation Equipment and Circuits", *Mineral Processing Plant Design, Practice and Control*, Edited by Andrew L. Mular, Doug N. Halbe, Derek J., published by SME.

Chandraprabha, M.N., Modak, J.M., Natarajan, K.A., ve Raichur, A.M., 2002; "Strategies for efficient start-up of continuous biooxidation process for refractory gold ores", *Technical Note, Minerals Engineering* 15 (2002) s.751–753

Climo, M., Watling, H.R., ve Bronswijk W.V., 2000; "Biooxidation As Pre-Treatment For A Telluride-Rich Refractory Gold Concentrate", *Minerals Engineering*, Vol. 13. No. 12, pp. 1219-1229

Crundwell F.K., 1995; "The Prediction of the Bioleaching of Refractory Gold Ores in a Continuous Plant from the Batch Data", In:Holmes D.S., Smith R.W. (Eds.), *Mineral Bioprocessing*, 2, s.17-39.

Deng T.L., Liao M.X., Wang M.H., Chen Y.W., ve Belzile N., 2000; "Investigation of Accelerating Parameters for the Biooxidation of Low Grade Refractory Gold Ores", *Minerals Engineering*, 13, (14-15), s.1543-1553.

Ehrlich, L.H., 2001; "Past, present and future of biohydrometallurgy" *Hydrometallurgy* 59 (2001) s.127–134

Fernandez R.R., Sohn H.Y., ve Levier K.M., 2000; "Process for Treating Refractory Gold Ores by Roasting Under Oxidizing Conditions",

Minerals and Metallurgical Processing, 17, (1), February 2000, s.1-6

Hansford, G.S., ve Vargas, T., 2001; "Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes", Hydrometallurgy 59 (2001) s.135–145

Hurlbut, C.S., ve Klein, C., 1977; "Manual of Mineralogy", New York: John Wiley & Sons.

La Brooy, S.R., Linge, H.G. ve Walker, G.S., 1994; "Review of Gold Extraction From Ores", Minerals Engineering, 7, (10), s.1213-1241

Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G., ve Schippers, A., 2001; "Bio chemistry of bacterial leaching: direct vs. indirect bioleaching", Hydrometallurgy 59 (2001) s.159–175

Spencer, A.P., 2001; "Influence of Bacterial Culture Selection on the Operation of a Plant Treating Refractory Gold Ore", Int. J. Miner. Process. 62, s.217–229

Ubal dini, S., Veglio, F., Beolchini, F., Toro, L. ve Abbruzzese, C., 2000; "Gold Recovery From a Refractory Pyrrhotite Ore by Biooxidation", Int. Journal of Min. Processing, 60, (3-4), December 2000, s.247-262.

Ubal dini, S., Abbruzzese, C., Centofanti, M., ve Shkelqim, Ç., 2004; "The Bacterial Leaching of Chalcopyrite Ore Coming From Albania", Proceedings of Xth International Mineral Processing Symposium, Çeşme, Turkey