

# TÜRKİYE PİRİT KÜLLERİNİN MİKROBİYOLOJİK YÖNTEMLE DEĞERLENDİRİLMESİ

**M. Zeki DOĞAN (\*)**  
**Celal F. GÖKÇAY(\*\*)**  
**M. Ender ATABEY (\*\*\*)**

## ÖZET

Bu çalışmada ülkemizdeki sülfat asidi fabrikalarında yılda 500 bin ton dolayında meydana gelen ve halen değerlendirilmeden stok sahalarına yığılan pirit küllerinin içerdikleri demir dışı metallerin, bakteri liç yöntemiyle çözeltilmeye geçirilmek suretiyle arıtılabilirliği incelenmiştir.

Araştırmada ortalama % 1 bakır ve % 50-60 demir içeren Bandırma ve İskenderun sülfat asidi fabrikalarının pirit külleri kullanılmıştır. Thiobacillus türü bakteriler ile yapılan deneyler bakteri liç yönteminin ümitvar olabileceğini göstermiştir.

## ABSTRACT

In this study, the possibility of bacterial leaching of pyritic cinders with an annual production of about five hundred thousand metric tons as by - product at the Sulphuric Acid Plants in Turkey, is investigated in order to remove the impurities such as copper and zinc.

In this research, pyritic, cinders from Bandırma and İskenderun plants were used as substrate in the batch-wise leach expert-

es Prof. Dr., ODTÜ, Maden Müh. Bölümü, ANKARA.  
(\*\*) Y. Doç. Dr., ODTÜ, Çevre Müh. Bölümü, ANKARA.  
[\*\*\*] Öğr. Gör., ODTÜ, Jeoloji Müh. Bölümü, ANKARA.

ments with the bacteria (= Thiobacillus ferrooxidans, and Thiobacillus thiooxidans). The results indicate that microbial leaching appears to be promising.

## 1. GİRİŞ

Bakterilerin sülfürlü cevherleri oksitlemesi doğada asırlar boyu süregelmesine karşın bakterilerin varoluşu ve oksitleme işlemine katkısı ancak 1962 yılında saptanabilmiştir (1).

A.B.D. batı «Virginia» ve «Pennsylvania» eyaletlerinde bulunan kömür ocaklarından dışarıya atılan drenaj sularının fazla asitli olması ve yüksek demir konsantrasyonu göstermesi Colmer, Temple ve Hinkle (2) tarafından demir oksitleyici bakterilerin bulunmasına yardımcı olmuştur. Thiobacillus ferrooxidans adı verilen bu mikroorganizmaların özelliği, iki değerli demir iyonunu asitli ortamda çok hızla üç değerli hale dönüştürmesidir.

İskenderun, Mersin ve Bandırma sülfat asidi fabrikalarında yan ürün olarak ortaya çıkan pirit külleri, yılda toplam beşyüzbin tonu bulmaktadır (3).

Bu çalışmanın amacı, sülfat asidi fabrikalarında üretilen pirit küllerinin içerdiği bakır-çinko gibi safsızlıkların, mikrobiyolojik yolla özütlenabilirliğinin ve bu arada geri kalan demirce zengin küllerin yüksek fırına girebilecek özelliğe sahip olup olmayacağını araştırılmasıdır.

Bu araştırma, T.B.T.A.K. MAG-539 sayılı projenin bir kısmından ibarettir.

## 2 GEREÇ VE YÖNTEM

### 2.1. Deneylede Kullanılan Pirit Külleri

Bu çalışmada kullanılan pirit külleri Bandırma ve İskenderun sülfürlük asit fabrikalarından temin edilmiştir. Bandırma fabrikası külleri olan Murgul, Kıbrıs ve % 37 Murgul ve % 63 Kıbrıs kalsine numuneleri T.B.T.A.K. . M.A.E. Malzeme Araştırması ünitesinden sağlanmış olup bu kuruluş tarafından yapılan pirit küllerinin kimyasal analizleri Çizelge I'de verilmiştir.

**Çizelge 1 — Bandırma Pirit Küllerinin Kimyasal Analizleri (4)**

	<b>Murgul Raisine Numunesi (%)</b>	<b>Kıbrıs Kalsine Numunesi (%)</b>	<b>% 37 Murgul ve % 63 Kıbrıs Pirit Karışımı Kalsine Numunesi (%)</b>
Cu	0.9-1.5	0.495-0.035	
Zn	0.150	—	
Fe	61	65.81	
As	0.22	0.071	
SiO <sub>2</sub>	9.90	9.08	
S (Toplam)	0.733	0.46	
Co	0.150	—	

İskenderun'dan getirilen pirit külü numunelerinin Fe, Cu ve Zn içerikleri atomik absorpsiyon cihazında saptanmış ve sonuçlar Çizelge 2'de gösterilmiştir.

**Çizelge 2 — İskenderun Pirit Küllerinin Kimyasal Bileşimi**

	<b>Kimyasal Bileşim (%)</b>
Fe	<b>48.00</b>
Cu	0.97-1.20
Zn	0.12

T.B.T.A.K. - MAE tarafından yapılan kuru elek analizine göre Murgul Pirit küllerinin % 50'si -200 meş ve % 32.5'i -325 meş tane iriliğindedir (4).

## 2.2. Bakteri Kültür Koşulları ve Liç Yöntemi

Bu araştırmada kullanılan 3 adet ThiobaciUus ferrooxidans su-su Hacettepe üniversitesi, New Mexico Institute and Technology ve Ohio State University'den temin edilmiş ve sırasıyla A.C., N.M. ve O.S.U. olarak adlandırılmıştır. ThiobaciUus thiooxidans su su ise yine Ohio State University'den elde edilmiştir.

Stok T. ferrooxidans önceleri Silverman ve Lundgren'in (5) geliştirdikleri ve içerisinde 9 gram Fe (II) bulunan 9K besi yerinin ve daha sonraları kullanılan ve içerisinde 3 gram Fe (II) bulunan

3K besi yerinin bileşimleri Çizelge 3'de gösterilmiştir. 3K besi yerinin düşük demir içeriği ve pH'nın 2.0 olması nedeniyle demir sülfatı tamamen çözdüğü ve 9K'nın aksine bulanıklığa neden olmadığı gözlenmiştir. Bakterilerin üremesi renksiz besi yerinin çay kırmızısına dönmesiyle saptanmaktadır. Aynı belirgin renk özelliği standart 9K besi yerinde gözlenememiştir.

Çizelge 3 — Kullanılan Besi Yerleri

Tuz	9K (g/l)	3K (g/l)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	3.00	3.00
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.50	0.50
KCl	0.10	0.10
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.50	0.50
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,01
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	44.20	14.70
pH (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile)	3.00	2.00

Stok kültürler, 500 cc'lik erlenlere 100 ml. besi yeri konulup 10 cc'lik bakteri süspansiyonu ile aşılansarak ve ayda bir kere yeni besi yerine pasaj yapılarak devam ettirilmiştir. Bakteri liç deneyleride 7-15 günlük stok kültürlerden deney erlenlerine aşı yapılması suretiyle başlatılmıştır. Ancak 100 ml., 250 cc. ya da 500 cc'lik erlenlere 50 ml. demirsiz besi yeri konularak ve belirtilen katı/sıvı oranında pirit külü eklenerek hazırlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan beşer ml'lik besi yeri numunelerinde santrifüjle katı faz ayrıldıktan sonra sıvı fazında (toplam) demir, bakır ve çinko analizleri yapılmıştır. Zaman zaman pH elektrodu erlenlere batırılarak pH ölçülmüştür.

Kontrol deneylerinde kontaminasyonu önlemek için erlenlere % 1 oranında civa tuzu eklenmiştir. Tüm bakteri deneyleri 30°C'lık Eberbach marka sallantılı su banyosunda 100- sallantı/dakika hızıyla ya da Gallenkamp marka orbital kuru etüvle 150 devir/dakika hızla sallanarak yapılmıştır.

\ Stok kültürlerde çok tüp (MPN) yöntemi ile canlı bakteri sayılmıştır (6). Deney erlenlerinden numune alınarak aynı yolla canlı bakteri sayımı yapılmıştır.

### 2.3. Kimyasal Analizler

Bakır, demir ve çinko analizleri atomik absorpsiyon cihazında ve sülfat analizleri turbidimetrik yöntemle yapılmıştır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yirmidört gün süreli ve % 1 ile % 5 olmak üzere iki değişik katı/sıvı oranı uygulanan deneylerde 30°C'a ayarlanmış sallantılı su banyoları kullanılmıştır. Deney koşulları Çizelge 4'de açıklanmaktadır.

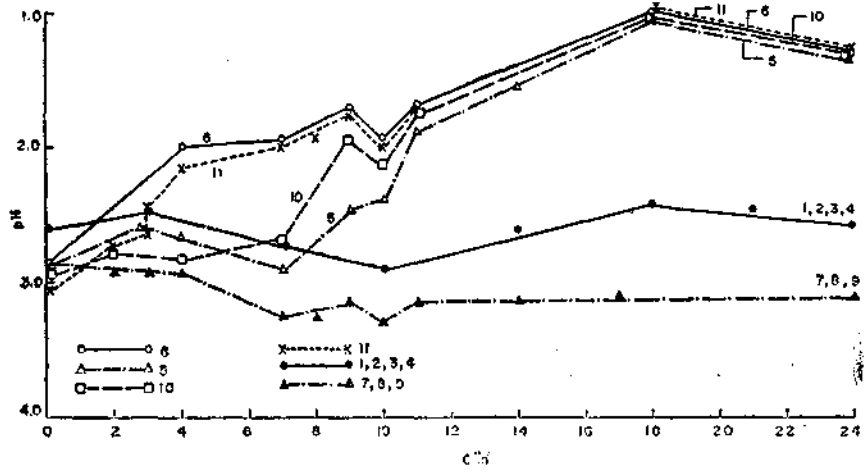
Çizelge 4 — Bakteri Liç Deney Koşulları

Deney No.su	Katı/Sıvı Oranı		Başlangıç pH	Aşı Mekanizması
	%	%1.5		
1	1		2.5	ferrooxidans (A.Ç.)
2	1		2.5	» (N.M.)
3	1		2.5	» (O.S.U.)
4	1		2.5	—————Kontrol
5	1	+	3.0	T. thiooxidans
6	1	+	3.0	T. ferrooxidans
7	1	+	3.0	—————Kontrol
8	5		2.5	T. ferrooxidans (A.Ç) + (NM) + (OSU)
9	5		2.5	—————Kontrol
10	5	+	3.0	T. thiooxidans
11	5	+	3.0	T. ferrooxidans (A.Ç) + (NM) + (OSU)
12	5	+	3.0	—————Kontrol

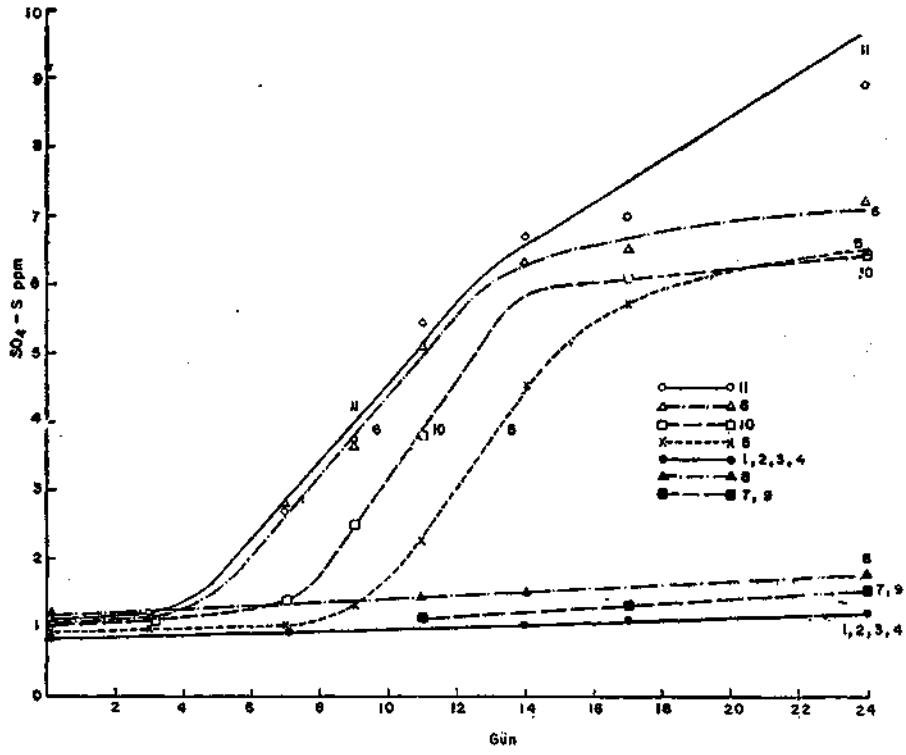
5,6,10 ve 11 numaralı deneylerde % 1 kükürt kullanılmış ve sülfürik asit oluşumuna bağlı olarak pH'ın 1.0'e kadar düştüğü Şekil 1'de gözlenmektedir.

7 numaralı kontrol deneyinde ise bakteriyel kükürt oksidasyonu olmadığı için pH başlangıçtaki gibi kalmıştır. Aynı husus kükürt içermiyen deneyler için de sözkonusudur.

Elementel kükürt oksidasyonunu gösteren eğrileri içeren Şekil 2, pH değişimi konusunda yapılan yorumu kanıtlar niteliktedir. pH değerlerinde düşme görülen 5,6,10 ve 11 numaralı deneylerde sıvı fazdaki «SO<sub>4</sub>-S» konsantrasyonunun giderek arttığı gözlenmiştir.

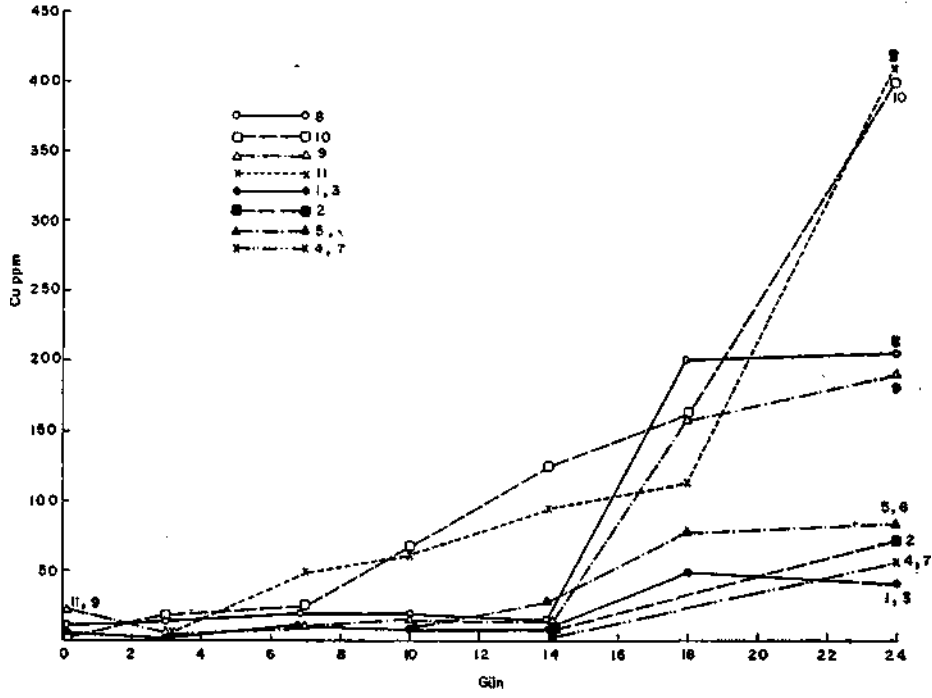


Şekil 1. pH değişimi

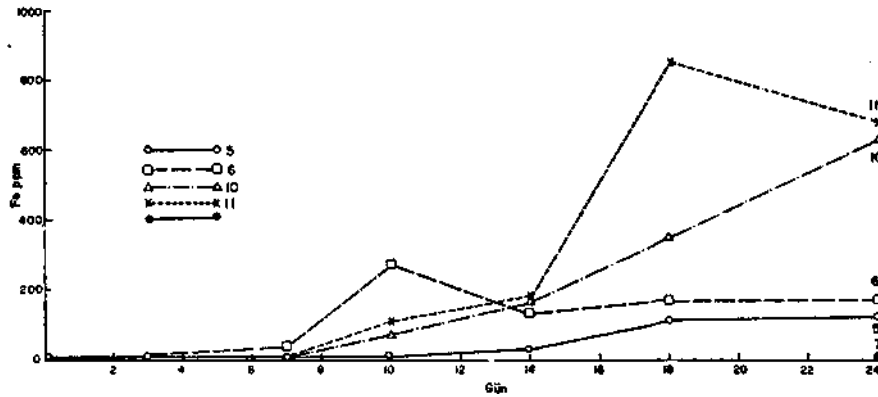


Şekil 2. Kükürt oksidasyon eğrileri

Bakır özütlenme sonuçları Şekil 3'de gösterilmiştir. Bakır özütlenmesinin kükürt içeren deneylerde genellikle kükürt oksidasyonu tamamlandıktan sonra hızlandığı gözlenmiştir. Bu hususun bakterilerin kükürdü oksitleyerek asit ortamının oluşmasına ve pi-



Şekil 3. Bakır özütlenmesi

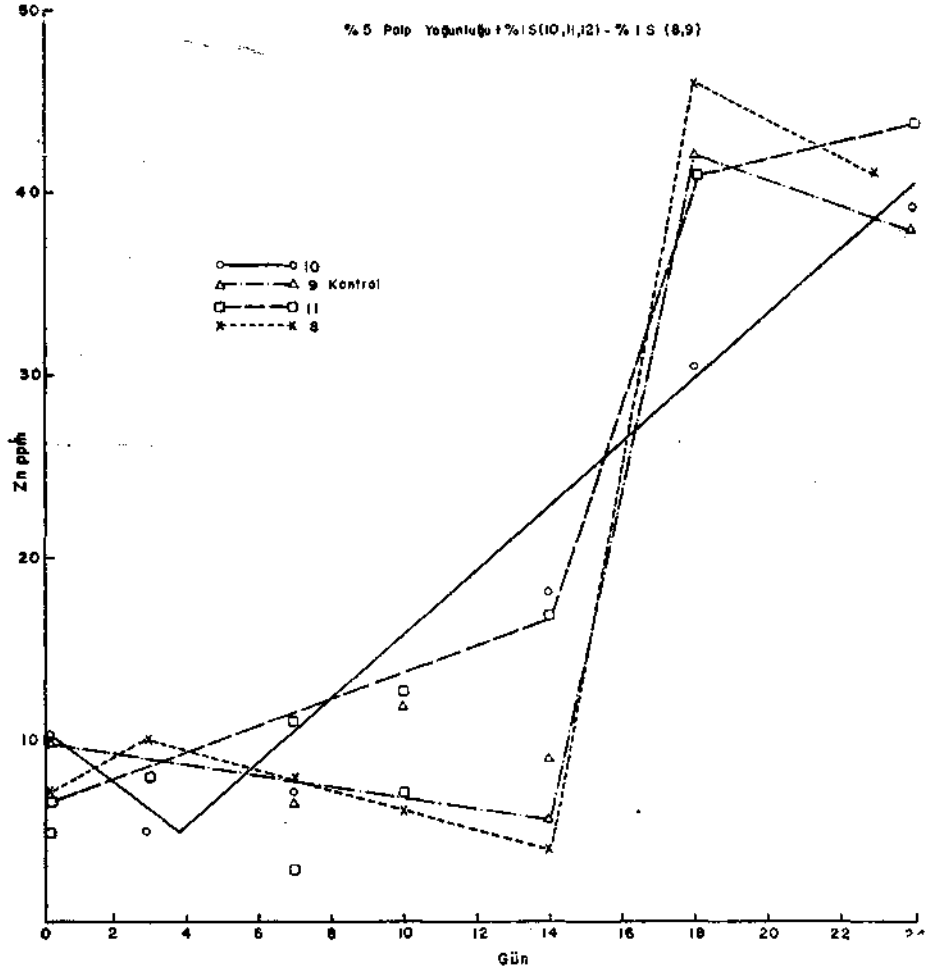


Şekil 4. Demir özütlenmesi

rit küllerindeki bakırın asitle liç olması sonunda çözeltilmeye geçmesine bağlanabilir. Diğer bir yorum da bakterilerin kükürt ve demiri, sırasal olarak oksitliyebileceğidir.

Kükürt içeren deneylerde en yüksek ve en hızlı bakır özütlenmesi sağlanmış ve % 70 değerine ulaşmıştır.

Demir özütlenme sonuçlarını içeren Şekil 4'den önemli miktarda demirin suya geçmediği anlaşılmaktadır. Demir özütlenmesi kükürt içeren 5,6,10 ve 11 numaralı deneylerde yaklaşık olarak % 0.5 ile % 2.5 arasında değişmektedir.



Şekil 5. Çinko özütlenmesi



Çinko özütlenmesinin bakteriyel aktiviteye bağlı olmadığı Şekil 5'de görülmektedir. 8 (kontrol), 10 ve 11 numaralı deneylerde eşdeğer miktarda çinko'nun çözeltiliye geçmiş olması bu savı doğrular niteliktedir.

#### 4. SONUÇLAR

- 3K besi yeri, 9K besi yerinin aksine bulanıklığa neden olmadığından bakteri üretilmesi ve sayımında kolaylık sağlanmıştır.
- *T. ferrooxidans* kullanarak % 1 kükürt eklenmesiyle pirit küllerinden en yüksek ve en hızlı bakır özütlenmesi sağlanmış ve % 70 değerine ulaşılmıştır.
- Kükürt içeren bakteri liç deneylerinde demir özütlenmesi yaklaşık olarak % 0.5 ile % 2.5 arasında değiştiğinden, pirit küllerinden önemli miktarda demir çözeltiliye geçmemektedir.
- Çinko özütlenmesinin bakteriyel aktiviteye bağlı olmadığı deney sonuçlarından anlaşılmıştır.
- *Thiobacillus* türü bakterilerle pirit küllerinin safsızlıklardan arıtılması dolaylı yoldan olmaktadır. Bakteriler safsızlıkların özütlenmesine asit üretmek suretiyle katkıda bulunmaktadır.

#### KAYNAKLAR

1. TRUSSEL P.C., DUNCAN D.W. ve WALDEN C.C., *Biological Mining*, Canadian Mining Journal, 85, No. 3 (1964), S. 46/49.
2. COLMER A.R., TEMPLE K.I., ve HINKLE M.E., *An Iron Oxidizing Bacterium from the Acid Mine Drainage of Some Bituminous Coal Mines*, J. Bacteriology, 59, (1950), s. 317/328.
3. KUYUCAK S., *Türkiye'nin Pirit Külü Kaynaklarının Demir ve Demir Dışı Metaller Yönünden Değerlendirilmesi*, MTA Teknoloji Dairesi, Metalürji Servisi Araştırma Raporu-1, (1977), 14 S.
4. GÜCER D., BUYURAN M.S., COŞKUNER S., YILDIRIM G., *Kalsine Pirit Artıklarını Değerlendirme Projesi*, TÜBİTAK VI. Bilim Kongresi Tebliğleri, Mühendislik Araştırma Grubu, Maden ve Metalürji Seksiyonu, 24-28 Ekim 1977, izmir, S. 53/68.

5. SILVERMAN M.P., ve LUNDGREN D.G., Studies on the Chemoautotrophic Iron Bacterium, *Ferrobacillus ferrooxidans*: I. An Improved Medium and, a Harvesting Procedure for Securing High Cell Yield, *J. Bacteriology*, 77, (1959), S. 642/647.
6. MEYNELL G.G., ve MEYNELL E., Theory and Practice in Experimental Bacteriology, London (1970), s. 185 ve s. 231.