

Kaolen Cevherinden Demirin *Aspergillus niger* ile Uzaklaştırılması

Olcay KALE¹, Hasan ÇİFTÇİ¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta

(Alınış / Received: 16.07.2019, Kabul / Accepted: 17.02.2020)

Anahtar Kelimeler

Kaolen,
Biyoliç,
Demir uzaklaştırma,
Aspergillus niger,
Saflaştırma

Özet: Kaolen, kaolenit olarak bilinen hidratlı alüminyum silikat içeren önemli bir endüstriyel hammaddedir. Demir, kaolende önemli safsızlıklardan biridir. Kaolende demir oksitlerin bulunması, rengini olumsuz yönde etkiler ve kaolenin parlaklığını ve refrakterliğini azaltır. Bu nedenle kaolenin çeşitli endüstrilerde kullanılabilmesi için demir içeriği azaltılmalıdır. Bu çalışmada, *Aspergillus niger* kullanılarak kaolenden demirin biyoliç yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Testlerde katı oranı, sükroz oranı ve farklı sürelerde liç ortamına cevher ilavesinin kaolenden demir giderimine etkileri incelenmiştir. *Aspergillus niger* ile gerçekleştirilen biyoliç işlemlerinde en yüksek Fe₂O₃ uzaklaştırma verimi, %1 katı oranı ve %10 sükroz içeren ortamda %61,09 olarak elde edilmiştir. Katı oranı ve sükroz oranının artışıyla Fe₂O₃ giderim verimlerinin düştüğü belirlenmiştir. Fungus gelişimi sonrası liç ortamına kaolen cevherinin ilavesi demir giderimine olumlu etki yapmıştır.

Removal of Iron from Kaolin Ore by *Aspergillus niger*

Keywords

Kaolin,
Bioleaching,
Iron removal,
Aspergillus niger,
Purification

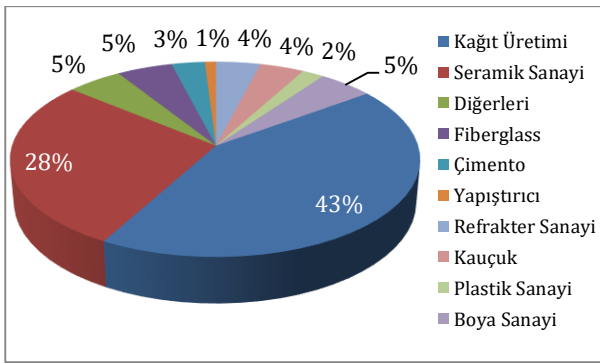
Abstract: Kaolin is an important industrial raw material containing hydrated aluminum silicate known as kaolenite. Iron is one of the important impurities in kaolin. The presence of iron oxides in kaolin affects the colour of kaolin negatively and reduces the brightness and refractoriness of kaolin. For this reason, the iron content of the kaolin should be reduced for its use in various industries. In this study, the removal of iron from kaolin by bioleaching method was investigated using *Aspergillus niger*. In the experiments, the effects of solid ratio, sucrose ratio and ore addition to leaching medium at different times on the iron removal from kaolin were studied. The maximum Fe₂O₃ removal yield in the experiments with *Aspergillus niger* was determined as 61.09% at 1% (w/v) solid and 10% (w/v) sucrose. Increasing the solid ratio and sucrose concentration were observed to produce an adverse effect on the removal of Fe₂O₃. Addition of kaolin ore after fungal development to leaching medium had a positive effect on iron removal.

1. Giriş

Kaolen; granit ve diğer magmatik/volkanik kayaların bozunmaları sonucu oluşan ve ana minerali kaolenit olan önemli bir endüstriyel hammaddedir [1]. Feldspatların fiziksel etmenlere maruz kalarak bozunması sonucunda, kendi formunu kaybederek kaolenleşme meydana gelmekte ve kaolenin yapı taşı olan kaolenit minerali (Al₂Si₂O₅(OH)₄) oluşmaktadır. Diğer kil mineralleri ise kaolenlerden türemiştir [2]. Bu tür kil mineralleri kaolen kadar saf halde değildirler ve genellikle hidrotermal tortularda kaolenit ile birlikte bulunurlar [1].

Dünya kaolen tüketiminde birinci sırayı kağıt sanayi almaktadır (Şekil 1). Avrupa'da kağıt dolgu maddesi olarak toplam kaolen tüketiminin %40'ı, ABD'de ise %80'i kullanılmaktadır. En çok tüketimin yaşandığı diğer sanayi dalları ise; boya, seramik ve plastik sektörleridir. Bunların dışında lastik sanayinde maliyet düşürücü ve plastikleri güçlendirme amacı ile, mürekkep yapımında parlaklığı koruma ve cam elyaf yapımında yalıtım amaçlı kullanılmaktadır. Ayrıca oksitlenmiş yüzeylerin temizlenmesinde, otomobil ve metal parlaticılarda, yalıtımda alçı panellerde, diş macunlarında, daha iyi akıcılık için su bazlı yapııştırıcılarda ve absorpsiyon özelliğinden dolayı bazı ilaçlarda kullanılmaktadır [3].

Kaolen, gelişmiş ülkelerde ağırlıklı olarak seramik ve kağıt sektörlerinde kullanılmasına rağmen, ülkemizde ise büyük bir oranda (yaklaşık %80'i) çimento sektöründe tüketilmektedir. Bunun nedeni ülkemizdeki kaolenlerin kağıt ve diğer sektörlerde kullanılabilmesi için gerekli bazı özellikleri sağlamamasından kaynaklanmaktadır. Ülkemizde kaolenlerin özellikle demir içeriğinin fazla olması nedeniyle %90'ın üzerinde beyazlık değerini sağlayamadığı için seramik ve kağıt sektörlerinde kullanılamamaktadır. Zenginleştirme süreçlerinden geçirilmemiş kaolenler, düşük fiyatlarla ihraç edilmektedir. Ayrıca ülkemizde ihtiyaç duyulan kaplama kaolenler yurtdışından ithal edilmektedir. Ülkemizdeki kaolenlerin istenilen özelliklere göre zenginleştirilmesi sonucunda kağıt, seramik ve diğer sektörler için kullanımı artırılabilir [4].

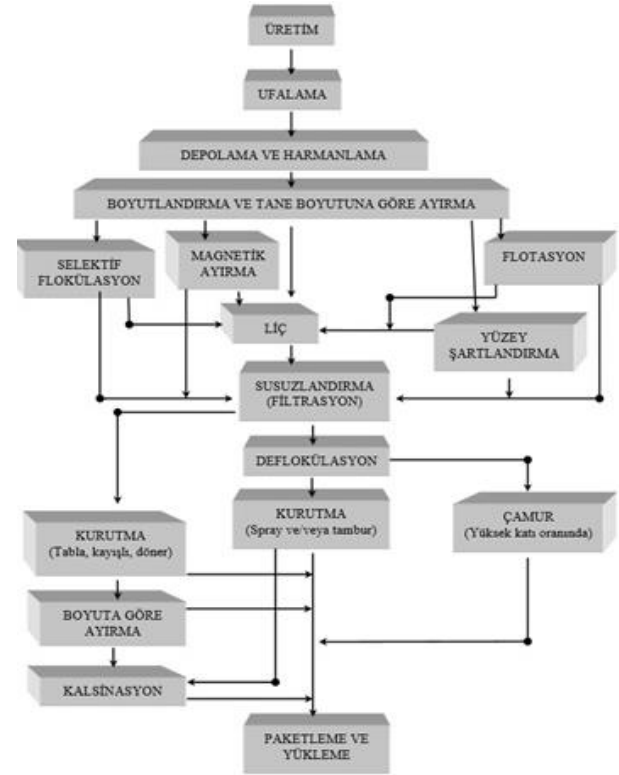


Şekil 1. Dünya kaolen tüketiminin sektörel dağılımı [5]

Kaolenin kağıt, plastik vb. gibi çeşitli endüstrilerde kullanılabilmesi için bünyesinde bulundurduğu safsızlıkların fiziksel, kimyasal veya biyolojik yöntemler ile uzaklaştırılması gerekmektedir. Yüksek Alan Şiddetli (YAŞ) manyetik ayırma, indirgeyici liç, ozonlama, flotasyon gibi hem fiziksel hem de kimyasal yöntemler kaolenden çeşitli safsızlıkları uzaklaştırmak için uygulanan yöntemlerdir [6]. Kaolenin zenginleştirilmesinde genel olarak yaş yöntemler (Şekil 2) seçilse de nadiren kuru zenginleştirme yöntemleri de kullanılmaktadır. Böylelikle kaolenin bünyesinde barındırdığı feldspat, kuvars, demir, mika, titanyum ve sülfatlı bileşikler gibi istenmeyen mineraller uzaklaştırılmaktadır [7-9].

Kaolenden demirin biyolojik yöntemle gideriminde organik asit (oksalik asit, sitrik asit vb.) üretimini sağlayan ve/veya demiri indirgeyen mikroorganizmalar kullanılır. Bu yöntem yeni ve alternatif bir prostestir. Sülfür cevherlerinin/konsantrelerinin biyoliç/ biyooksidasyon proseslerinde genellikle *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* türü mikroorganizmalar kullanılmaktadır [10]. Fakat kaolenden demirin uzaklaştırılması için kullanılan *Pseudomonas*, *Azotobacter*, *Bacillus*, *Aspergillus niger* türü mikroorganizmalardır. Bu tür mikroorganizmalar kaolendeki demirin indirgenmesini ürettikleri

organik asit ve metabolik ürünlerle sağlamaktadırlar [4, 11].



Şekil 2. Kaolenin yaş zenginleştirme yöntemlerini içeren genel akım şeması örneği [9, 12]

Aspergillus niger glukonik asit, oksalik asit, sitrik asit vb. gibi çeşitli organik asitleri üretirler. Ürettiği enzimler ise; proteaz, pektinaz, selüloz invertaz, amiloglukozidaz ve amilazlardır [13, 14]. *Aspergillus niger* fungusu ile biyoliç işlemleri, direkt ve/veya indirekt olarak gerçekleştirilir ve bu süreçlerde çeşitli organik asitler ve metabolik ürünler etkili olmaktadır [14-16].

Bu çalışmada, kaolen cevherinin *Aspergillus niger* ile biyoliçinde Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi ve fungus gelişimi üzerine katı oranı, sükröz oranı ve farklı sürelerde katı ilavesinin etkileri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kaolen Numunesi

Deneyisel çalışmalarda kullanılmak üzere Bilecik-Söğüt bölgesi kaolen cevheri yatağından yaklaşık 40 kg kaolen temsili olarak alınmıştır. Kaolen numunesi çeneli kırıcıdan geçirilerek boyut küçültme işlemine tâbi tutulmuştur. Bu işlemin ardından daha önceki çalışmalar da dikkate alınarak alümina bilyalı değirmende numunenin %100'ü 106 µm altına geçecek şekilde öğütülmüştür. Öğütülmüş numunenin d_{80} ve d_{50} boyutları sırasıyla 65 µm ve 25 µm'dur.

Kaolen numunesinin tam kimyasal analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden

Mühendisliği Bölümü Akredite Doğaltaş Analiz Laboratuvarında yaptırılmıştır. Kaolen cevherinin kimyasal analizi Rigaku marka ZSX Primus 2 model XRF cihazı ile belirlenmiştir. Kaolen cevherinin kimyasal analiz sonucu Tablo 1'de verilmiştir. Kaolen cevherinin kimyasal analiz sonucunda; kaolenin bünyesinde safsızlık olarak bulunan Fe₂O₃ oranı %0,82'dir.

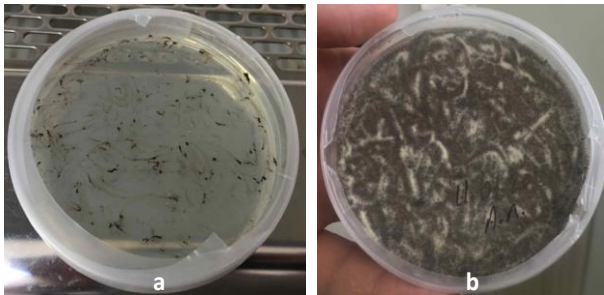
Tablo 1. Kaolen numunesinin kimyasal analizi

Bileşik	%	Bileşik	%
SiO ₂	66,83	MgO	0,16
Al ₂ O ₃	21,79	P ₂ O ₅	0,07
K ₂ O	5,01	SO ₃	0,06
Fe ₂ O ₃	0,82	SrO	0,03
TiO ₂	0,39	Cl	0,02
BaO	0,24	Rb ₂ O	0,01
Na ₂ O	0,17	Kızdırma kaybı	4,20
CaO	0,17	Diğer	0,03

Kaolen cevherinin X-Işımları Difraktometre (XRD) analizi, SDÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü Jeotermal Enerji, Yeraltı Suyu ve Mineral Kaynakları Lab.'da bulunan PANalytical marka PW3040/X'Pert Pro model XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kaolen cevherinde başlıca mineraller olarak kaolinit (Al₂Si₂O₅(OH)₄), kuvars (SiO₂) ve mikroklin (KAlSi₃O₈) belirlenmiştir.

2.2. Mikroorganizma ve Gelişme Ortamı

Saf halde temin edilen *Aspergillus niger* fungusu, steril petrilere hazırlanan patato dekstroz agar katı besiyeri ortamına sürme yöntemi ile ekim yapılmış (Şekil 3a) ve 30 °C sıcaklıkta inkübatörde 10 gün boyunca bekletilerek gelişimleri sağlanmıştır (Şekil 3b). Daha sonra *A. niger* fungusu KH₂PO₄ (0,5 g/l), MgSO₄.7H₂O (0,025 g/l), KCl (0,025 g/l), NaNO₃ (1,5 g/l), maya özü (1,6 g/l) ve sükröz (100 g/l) içeren sıvı besiyeri ortamına ekim yapılarak geliştirilmiştir. Sıvı besiyeri ortamında geliştirme işleminden önce besiyeri ortamı 1 atm basınç altında 121 °C sıcaklıkta 15 dk. boyunca otoklavda bekletilerek sterilizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sterilizasyon işleminin ardından steril kabinde besiyeri ortamına ekim yapılmıştır. Fungusun sıvı besiyeri ortamında gelişimi yaklaşık olarak 5-7 gün arasında sürmektedir. Bu süre boyunca 125 d/dk. ve 30 °C sıcaklığa ayarlanmış çalkalamalı inkübatörde bekletilmiştir.



Şekil 3. *A. niger* fungusunun patato dekstroz agarda a) sürme yöntemi ile ekim yapıldıktan sonra ve b) 10. gün sonunda gelişim görünüşleri

2.3. Deneysel Çalışmalar ve Analiz Yöntemleri

Biyoliç deneyleri, 500 ml hacimli Erlenmeyer flakslarda 247,5 ml besiyeri ortamına 2,5 ml fungus aşılama ve %1-10 (ağırlık/hacim) katı oranında kaolen ilavesi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Erlenmeyerlere ekim (fungus ilavesi) yapılmadan önce çözelti, 1 atm basınç altında 121 °C sıcaklıkta 15 dk. boyunca otoklavda bekletilerek steril hale getirilmiştir. Daha sonrasında erlenmeyerlerde yaklaşık 1x10⁶ ile 1,5x10⁶ spor/ml aralığında fungus olacak şekilde steril şartlarda ekim yapılmıştır. Erlenmeyerler 30 °C sıcaklık ve 125 d/dk.'ya ayarlanmış çalkalamalı inkübatöre yerleştirilmiştir. Fungus içermeyen kontrol deneyleri de steril şartlarda yapılmıştır.

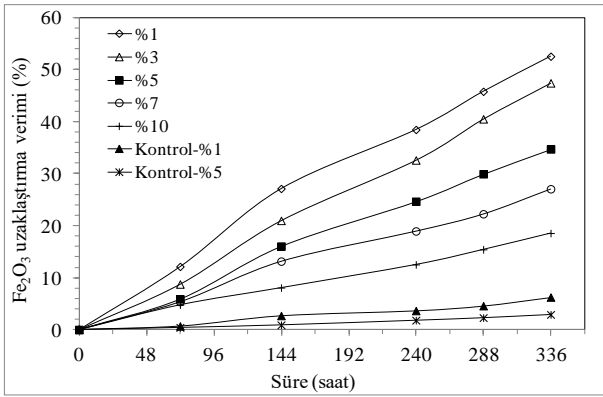
Deneyler boyunca steril şartlarda periyodik olarak üç günde bir 5 ml çözelti erlenmeyerlerden alınmıştır. Alınan örnek numuneler üzerinde pH, fungus kuru ağırlığı ve demir analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin pH ölçümlerinde Eutech Ins. marka pH700 model pH metre kullanılmıştır. İlk ekim yapılırken fungus sayısı, direkt sayım yöntemi ile SOIF marka trinoküler mikroskopta Thoma lamı kullanılarak belirlenmiştir. Alınan numunelerden katıyı uzaklaştırmak için numuneler 10 dk. 4100 d/dk.'de santrifüj edilmiştir. Katı kısmı uzaklaştırılmış örnek numunelerin demir analizleri Perkin Elmer marka AA800 model AAS cihazı ve Perkin Elmer marka Optima 5300DV model ICP-OES cihazında yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

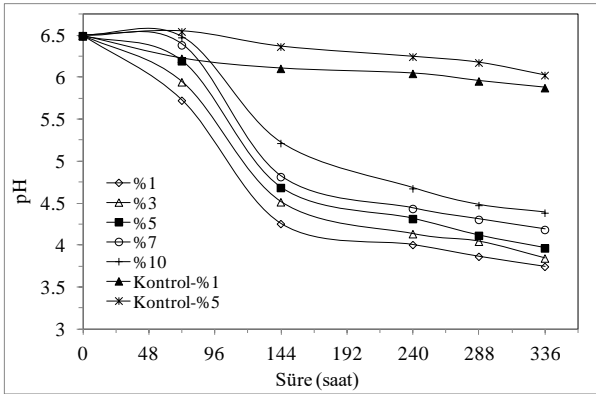
3.1. Katı Oranının Etkisi

Aspergillus niger fungusu ile kaolenden demir giderimine katı oranının etkisini belirlemek amacıyla farklı katı oranlarında (%1-10 ağırlık/hacim) ve sükröz (%10 ağırlık/hacim) içeren ortamda deneyler gerçekleştirilmiştir. Katı oranının Fe₂O₃ giderim verimine etkisi Şekil 4'de gösterilmiştir. En yüksek Fe₂O₃ giderimi %1 katı oranında 336 saat sonunda %52,47'dir. Katı oranının artışı ile Fe₂O₃ giderim verimleri azalmıştır. Örneğin %10 katı oranında Fe₂O₃ giderimi %18,51'e düşmüştür. Bu bakımdan katı oranının artışıyla biyoliç işleminin yavaş ilerlemesi nedeniyle aynı seviyede Fe₂O₃ giderimi elde etmek için gerekli biyoliç süresi artmaktadır. Fungus içermeyen %1 ve %5 katı oranlarında yapılan kontrol testlerinde ise Fe₂O₃ giderimi sırasıyla %6,22 ve %2,89'dur. Hosseini vd. [17], katı oranının artması sonucunda ortam viskozitesinin arttığını, artan viskozitenin organik asitlerin/bileşiklerin etkili olabilmesi için mevcut yüzey alanını azaltan kil minerali agregasyonunda artış oluşturduğunu, bu durumdan dolayı kil yüzeylerine bu organik bileşiklerin yeterince temas edemediğinden demir çözünme veriminin düştüğünü belirtmişlerdir.

Biyoliç deneyleri boyunca tüm katı oranlarında pH giderek azalmıştır (Şekil 5). Katı oranının artması yani ortamda kaolen cevherinin daha fazla bulunması ile ortam pH'ı daha az düşmüştür. Bunun muhtemel nedenleri arasında; katı oranının artışıyla ortamda fungus tarafından organik asit üretiminin yavaşlaması veya asit tüketen minerallerin ortamda daha fazla bulunması olabilir. Sükroz içeren ortamda en fazla pH düşüşü %1 katı oranında yapılan deneyde olup, 336 saat sonunda ortamın pH'ı 3,75'e düşmüştür. Kontrol testlerinde ise deney boyunca pH'da belirgin bir değişim gözlenmemiş olup, %1 katı oranında 336 saat sonunda pH 5,88'e düşmüştür. Cameselle vd. [18] tarafından yapılan farklı katı oranlarında (%1-3) pH'nın demir çözünmesine etkilerinin incelendiği bir biyoliç çalışmasında, pH 2'de %3 katı oranında daha yüksek demir giderimi sağlanmıştır.



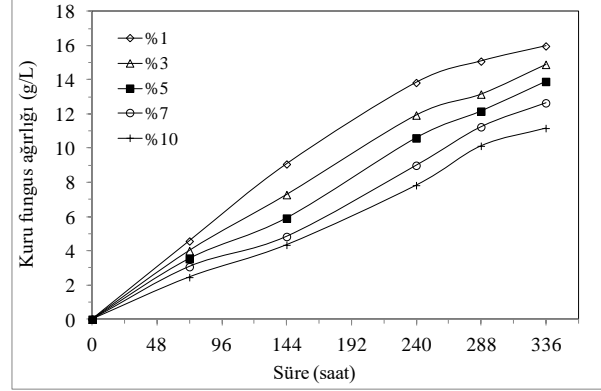
Şekil 4. *A. niger* ile farklı katı oranlarında (%1-10) ve sükroz (%10) içeren ortamda yapılan biyoliç deneylerinde kaolenden Fe_2O_3 giderimi



Şekil 5. *A. niger* ile farklı katı oranlarında (%1-10) ve sükroz (%10) içeren ortamda yapılan biyoliç deneyleri boyunca pH değişimleri

Farklı katı oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde *A. niger* fungusunun gelişimini takip etmek amacıyla fungus kuru ağırlıkları incelendiğinde en fazla *A. niger* gelişimi %1 katı oranında gerçekleşmiştir (Şekil 6). Fungus gelişimine benzer şekilde %1 katı oranında ortam pH'ının da daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 5 ve 6). Katı oranının artışıyla fungus gelişiminin azaldığı gözlenmiştir. Bunun en önemli sebebi ortamda kaolen miktarının artışı ile ortamda çözünmüş metal konsantrasyonunun

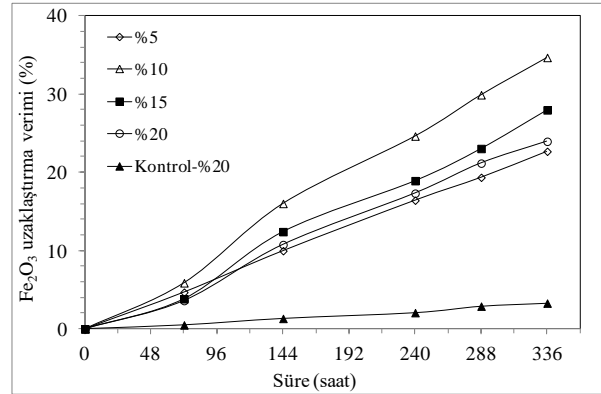
artmasının fungus üzerinde toksik etki oluşturması ve/veya artan katı taneciklerin fungusa mekaniksel zarar vermesi olarak söylenebilir. Tüm katı oranlarında biyoliç deneyleri boyunca fungus gelişimi devam etmiştir (Şekil 6). Deney sonunda en yüksek kuru fungus ağırlık değeri, %1 katı oranında yaklaşık 16 g/L olarak saptanmıştır.



Şekil 6. *A. niger* ile farklı katı oranlarında (%1-10) ve sükroz (%10) içeren ortamda yapılan biyoliç deneyleri boyunca fungus gelişimi

3.2. Sükroz Oranının Etkisi

Aspergillus niger fungusu ile farklı sükroz oranlarında yapılan biyoliç deneyleri, 50 g/L ile 200 g/L aralığında (%5-20 ağırlık/hacim) sükroz içeriğine sahip besiyeri ortamlarında %5 katı oranında uygulanmıştır. Bu testlerde deney boyunca elde edilen Fe_2O_3 giderim verimleri Şekil 7'de gösterilmiştir.

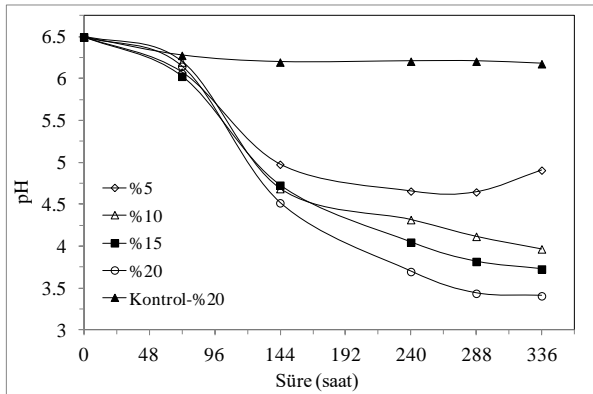


Şekil 7. *A. niger* ile farklı sükroz oranlarında (%5-20) yapılan biyoliç deneylerinde kaolenden Fe_2O_3 giderimi (Katı oranı: %5)

En yüksek Fe_2O_3 giderimi %10 sükroz oranında yapılan deneyde olup, 336 saat sonunda %34,66'dır. Bu orandan daha düşük (%5) veya daha yüksek (%15 ve %20) sükroz oranlarında yapılan deneylerde ise Fe_2O_3 giderimleri azalmıştır. Ranjbar vd. [19], %2,2 Fe içeriğine sahip kaolenin biyoliçi üzerine %3 katı oranı ve %5-13 sükroz oranı içeren şartlarda yaptıkları bir çalışmada 10. gün sonunda %5 ve %13 sükroz oranında sırasıyla %38,8 ve %22,7 Fe uzaklaştırmışlardır. Şeker konsantrasyonundaki azalmanın ve oksalik asit konsantrasyondaki artışın

çözünmüş demir konsantrasyonunda artışa neden olduğunu belirtmişlerdir. Aghaie vd. [20], kaolenden %7 sükröz oranında %67,4 Fe uzaklaştırma verimi elde etmişlerdir ve sükröz konsantrasyonunun artışının demir çözünme verimini olumsuz yönde etkilediğini ancak oksalik ve sitrik asit üretiminin ise olumlu yönde etkilendiğini ifade etmişlerdir. Devenci ve Özyurt [21], sükröz oranı artışının organik asit üretiminde azalmaya neden olduğunu bunun nedeninin de substrat inhibisyonu olduğunu söylemiştir [14]. Substrat inhibisyonu, mikroorganizmaların enzimatik reaksiyonlarının farklılaşması ile ilgili olduğu belirtilmiştir [14, 22].

Farklı sükröz oranlarında yapılan biyolojik deneylerinde, sükröz oranının artmasıyla pH'nın daha fazla düştüğü görülmüştür (Şekil 8). Bunun nedeni olarak sükröz oranının artması ile *Aspergillus niger* fungusu ortamda daha fazla organik asit ürettiği ve bunun sonucunda da ortam pH'nının daha fazla düştüğü söylenebilir. Sükröz oranı %10'da pH daha az düşmesine karşın daha yüksek Fe₂O₃ giderimi elde edilmesi bakımından Fe₂O₃ gideriminde ortam pH'ından ziyade ortamda hangi tür organik asitlerin ve ne kadar konsantrasyonlarda oldukları daha önemlidir.



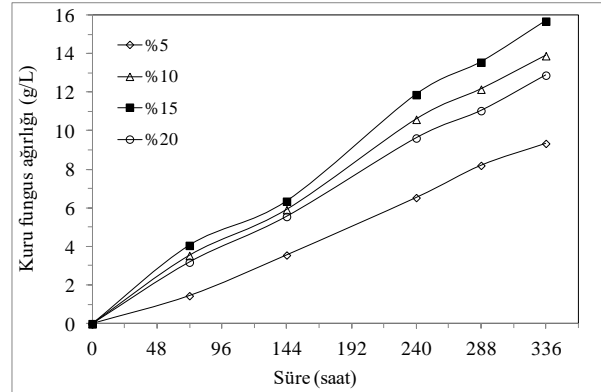
Şekil 8. Farklı sükröz oranlarında (%5-20) yapılan biyolojik deneyleri boyunca pH değişimleri (Katı oranı: %5)

Aspergillus niger fungusunun farklı sükröz oranlarında yapılan biyolojik deneyleri boyunca en yüksek *A. niger* gelişimi %15 sükröz oranındadır (Şekil 9). %5 sükröz oranı dışındaki diğer sükröz oranlarında birbirine yakın fungus gelişimi olmuştur. Aghaie vd. [20], *A. niger* gelişiminin sükröz oranı ile orantılı olmadığını belirtmişlerdir. Atik [14], biyolojik işlemlerde *A. niger*'in aktivasyonunu etkileyebilecek birçok değişkenin olduğunu fakat en önemli iki değişkenin katı oranı ve sükröz oranı olduğunu belirtmiştir.

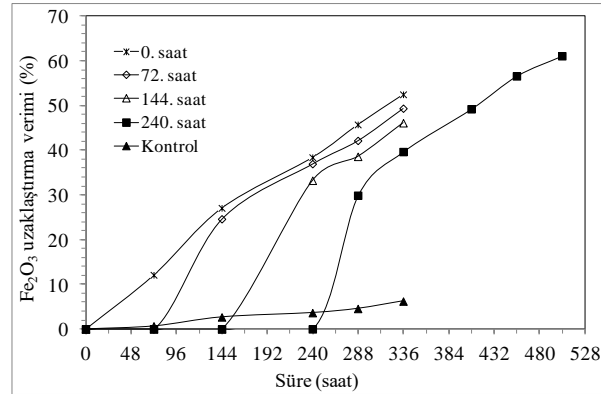
3.3. Farklı Sürelerde Cevher İlavesinin Etkisi

Sükröz içeren biyolojik ortamına farklı sürelerde kaolen ilavesi ile yapılan deneysel çalışmalarda, kaolen cevheri 0. saat, 72. saat, 144. saat, ve 240. saatte ortama %1 ve %5 katı oranında ilave edilmiştir. Bu testler %10 sükröz oranı, 30 °C ve 125

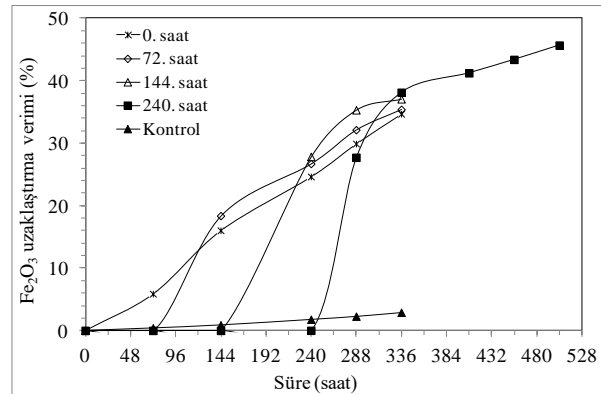
d/dk. karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Bu şartlarda %1 ve %5 katı oranında elde edilen kaolenden Fe₂O₃ giderim verimlerinin değişimi sırasıyla Şekil 10 ve 11'de verilmiştir.



Şekil 9. Farklı sükröz oranlarında (%5-20) yapılan biyolojik deneyleri boyunca fungus gelişimi (Katı oranı: %5)



Şekil 10. *A. niger* ile yapılan biyolojik deneylerinde farklı sürelerde %1 katı oranında kaolen ilavesi ile elde edilen Fe₂O₃ giderimi (Sükröz oranı: %10)

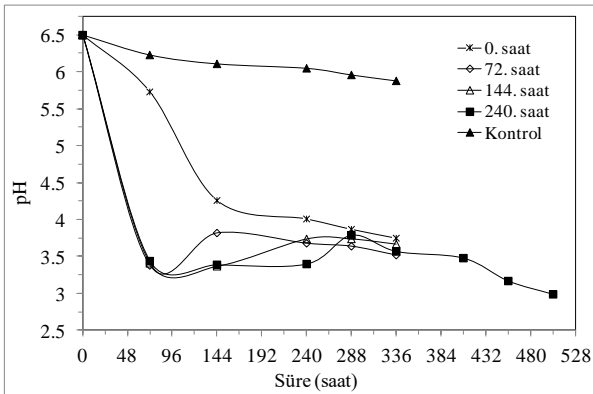


Şekil 11. *A. niger* ile yapılan biyolojik deneylerinde farklı sürelerde %5 katı oranında kaolen ilavesi ile elde edilen Fe₂O₃ giderimi (Sükröz oranı: %10)

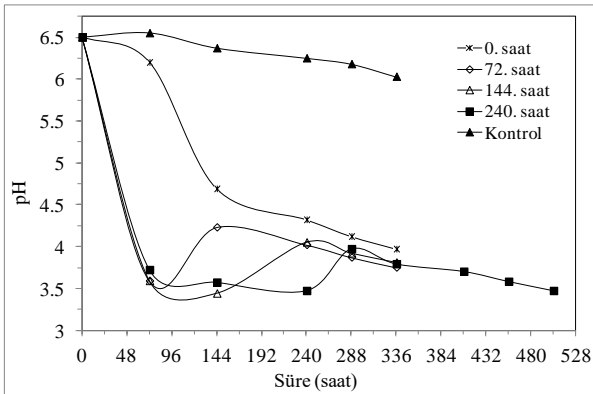
Aspergillus niger ile kaolenin biyolojik, kültür ortamına cevher ve fungusun aynı anda ilavesi ile veya fungus gelişimi sağlandıktan sonra cevherin ilavesi ile gerçekleştirilebilir. Cevher ve fungus aynı anda ortama ilave edildiğinde, çözünmüş demir iyonları ve katı tanecikler fungusun gelişimini ve metabolik faaliyetlerini olumsuz etkileyerek sonuçta Fe₂O₃ giderim verimini düşürebilir. Bu nedenle çözünmüş

metal iyonlarının mikroorganizmanın ortamda ilk gelişimine olumsuz etkisini azaltmak amacıyla fungus cevher içermeyen şartlarda geliştirilir ve daha sonra bu kültür ortamına kaolen cevheri ilave edilerek demirin çözünmesi sağlanabilmektedir. Fungus gelişiminden sonra kaolen cevherinin ilavesi daha agresif liç koşullarının oluşmasını, dolayısıyla daha yüksek Fe_2O_3 giderim verimini sağlayabilir [18].

En yüksek Fe_2O_3 giderim verimi, %1 katı oranında kaolen ilavesinin 240. saatte yapıldığı testte 504 saat sonunda %61,09 olarak elde edilmiştir. Başlangıçta (0. saatte) kaolen ilave edildiğinde 14 gün süren biyoliç işlemi sonunda %52,47 Fe_2O_3 giderimi sağlanırken, 10 günlük fungusun gelişimi sonrası kaolen ilavesi yapıldıktan itibaren 11 gün sonunda %61,09 Fe_2O_3 giderimi sağlanmıştır (Şekil 10). Bu durum fungusun gelişim aşamasında ortamda bulunan inorganik maddelerin varlığı nedeniyle metabolik aktivitesinin azaldığını göstermektedir. *A. niger* fungusu ile biyoliç deneylerinde 336 saat sonunda %1 katı oranında en yüksek giderim 0. saatte kaolen ilavesinin yapıldığı testte elde edilirken, %5 katı oranında ise 240. saatte kaolen ilave edilen testte sağlanmıştır (Şekil 10 ve 11). Bu durum katı oranının fungusun biyoliç performansına olumsuz etkisini göstermektedir. %5 katı oranında kaolen ilavesi yapılan tüm testlerde %1 katı oranına göre daha düşük demir giderimleri gerçekleşmiştir.



Şekil 12. *A. niger* ile farklı sürelerde %1 katı oranında kaolen ilavesi ile yapılan biyoliç deneyleri boyunca pH'nin değişimi (Sükroz oranı: %10)



Şekil 13. *A. niger* ile farklı sürelerde %5 katı oranında kaolen ilavesi ile yapılan biyoliç deneyleri boyunca pH'nin değişimi (Sükroz oranı: %10)

Cameselle vd. [18] tarafından yapılan bir çalışmada; *A. niger* 1120 fungusu ile farklı sürelerde (0. ve 3. günde) %1-3 katı oranında kaolen cevherinin ilave edildiği biyoliç işleminde pH 2'de 3. günde cevher ilavesi ile yapılan testte 10. gün sonunda %100 Fe çözünmesi sağlanmıştır. Bu çalışmada fungusun gelişimin erken aşamalarında inorganik maddelerin varlığına bağlı olarak metabolik aktivitesinin azaldığı belirtilmiştir [18]. Şekil 12 ve 13'de görüldüğü üzere cevher ilavelerinin yapıldığı süreden sonra pH değerlerinde bir artış görülmüştür. Cevher ilavesinin yapıldığı sürelerde pH değerlerindeki artışın, cevher içerisindeki muhtemel asit tüketen mineraller nedeniyle olduğu düşünülmektedir.

4. Sonuç

Bu çalışma kapsamında, Bilecik-Söğüt bölgesi kaolen cevherleşmesinden temsili olarak alınan kaolen cevheri üzerinde *Aspergillus niger* fungusu kullanılarak biyoliç deneyleri uygulanmıştır. Kaolen cevherinin biyoliçinde Fe_2O_3 giderim verimi ve fungus gelişimine katı oranı, sükroz oranı ve farklı sürelerde katı ilavesinin etkileri belirlenmiştir.

Fungus kullanılarak kaolenden Fe_2O_3 gideriminde katı oranının etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda, deneyler boyunca demir uzaklaştırma verimlerinde artış olmuş, en yüksek Fe_2O_3 uzaklaştırma verimi %1 (ağırlık/hacim) katı oranında 14 günün sonunda %52,47 olarak elde edilmiştir. Katı oranının artışıyla demir giderim verimlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun muhtemel nedeni olarak; katı oranının artması sonucunda ortam viskozitesinin arttığı, artan viskozitenin kaolen taneciklerinin agregasyonunda artış oluşturduğu, bu nedenle mineral tanelerinin yüzey alanının azaldığı ve neticede mineral tanelerinin yüzeylerine organik asitler/bileşikler yeterli seviyede temas edemediğinden demir çözünme veriminin azaldığı düşünülmektedir.

Sükroz oranının Fe_2O_3 giderim verimine etkisinin incelendiği deneylerde en yüksek Fe_2O_3 giderimi %10 (ağırlık/hacim) sükroz içeren ortamda %34,66 olarak elde edilmiştir. Sükroz oranının artışı ile giderim verimlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Sükroz oranı artışının substrat inhibisyonu nedeniyle fungusun gelişiminde ve organik asit üretiminde azalmaya neden olduğu söylenebilir. Farklı sürelerde kaolen cevheri ilavesinin Fe_2O_3 giderim verimine etkisi üzerine yapılan çalışmalarda en yüksek Fe_2O_3 giderimi, 10 günlük fungusun gelişimi sonrası %1 oranında kaolen ilavesi yapıldıktan itibaren 11 gün sonunda %61,09 olarak sağlanmıştır. Fungus gelişimi sonrası kaolen cevherinin ilavesi kaolenden demir giderimine olumlu etki yapmıştır.

Teşekkür

Bu çalışmayı FYL-2018-6148 no'lu proje ile destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Hosseini, M.R., Ahmadi, A., 2015. Biological Beneficiation of Kaolin: A Review on Iron Removal. *Applied Clay Science*, 107, 238-245.
- [2] Eygi, M.S., 2009. Seramikte kaolen kullanımının polielektrolit katkısıyla geliştirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 195s, İstanbul.
- [3] DPT Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri I, Ankara.
- [4] Akçıl, A., Tuncuk, A., 2006. Kaolenlerin Safsızlaştırılmasında Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerin İncelenmesi. *Kibited*, 1(2), 59-69.
- [5] GMKA Güney Marmara Kalkınma Ajansı, 2011. Balıkesir İli Maden Potansiyeline Bir Bakış.
- [6] Shelobolina, E., Pickering, S.M., Kogel, J.E., 2002. The Role of Bacterial Alteration in Whitening and Iron Removal from Georgia's Commercial Kaolin Clays. SME Annual Meeting, 25-27 February, Arizona, (CD-ROM).
- [7] Koca, S., 1992. Kaolin ve alunitin reaktif adsorpsiyon mekanizmalarının flotasyon reaktiflerinin seçimine etkisi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 156s, Eskişehir.
- [8] Bozdoğan, İ., 2006. Türkiye Kaolin Sektörünün Analizi: Güncel Durum ve Sorunlar. *Kibited*, 1(2), 73-80.
- [9] Tatar, İ., 2012. Alunitli kaolinlerden değişik zenginleştirme yöntemleriyle elde edilen ürünlerin kullanım alanlarının belirlenmesi. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 201s, Kütahya.
- [10] Çiftçi, H., 2008. Refrakter altın cevher ve konsantrelerinin biyooksidasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 356s, Isparta.
- [11] Lee, E.Y., Cho, K.S., Ryu, H.W., 2002. Microbial Refinement of Kaolin by Iron-Reducing Bacteria. *Applied Clay Science*, 22, 47-53.
- [12] Murray, H.H., 2007. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite and Common Clays. *Applied Clay Mineralogy*, 33(39), 85-108.
- [13] Jin, B., Warburton, K., Mc-Garry, U.P., Ramage, D., 2002. Integrated Biosystems for Sustainable Development. Rural Industries Research and Development Corporation, Rural Industries Research and Development Corporation Publication No 01/174, Rural Industries Research and Development Corporation Project No MS001-14, 181p.
- [14] Atik, S., 2015. Biyoliç yöntemiyle lateritik cevherden nikel kazanımı. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 137s, Isparta.
- [15] Berthelin, J., 1983. *Microbial Geochemistry*. Ss. 223-262. Krumbein, W.E., (Ed.), *Microbial Weathering Processes*. Blackwell, Oxford, 375s.
- [16] McKenzie, L., 1987. *Technology and Research Applications Review*. Applied Engineering, 245, Texas.
- [17] Hosseini, M.R., Pazouki, M., Ranjbar, M., Habibian, M., 2007. Bioleaching of Iron from Highly Contaminated Kaolin Clay by *Aspergillus niger*. *Appl. Applied Clay Science*, 37, 251-257.
- [18] 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, 97-105.
- [19] Ranjbar, M., Aghaie, E., Hosseini, M.R., Pazouki, M., Ghavipankeh, F., 2007. Optimization of Kaolin Bioleaching by *Aspergillus niger*. *Advanced Materials Research*, 20(21), 115-118.
- [20] Aghaie, E., Pazouki, M., Hosseini, M.R., Ranjbar, M., Ghavipankeh, F., 2009. Response Surface Methodology (RSM) Analysis of Organic Acid Production for Kaolin Beneficiation by *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal*, 147, 245-251.
- [21] Deveci, E.Ü., Özyurt, M., 2011. Portakal Hidrolizati ve Melas İçerikli Besiyeri Ortamında Sitrik Asit Üretimine Başlangıç Toplam Şeker Derişiminin Etkisi. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 4, 43-47.
- [22] Muhtar, S., 2000. *Aspergillus niger* kullanılarak melastan sitrik asit üretimi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 73s, Ankara.