

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KEBAN YÖRESİ PİRİTİK REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNİN  
ATEŞ ANALİZİ OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Ahmet TURAN**

**Anabilim Dalı : Metalurji ve Malz. Mühendisliği**

**Programı : Üretim Metalurjisi ve Tek. Müh.**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**

**HAZİRAN 2009**

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KEBAN YÖRESİ PİRİTİK REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNİN  
ATEŞ ANALİZİ OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ahmet TURAN**

**(506061201)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Mayıs 2009**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 4 Haziran 2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İ.T.Ü.)**

**Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Filiz Şahin (İ.T.Ü.)**

**Doç. Dr. Nilgün Yavuz (İ.T.Ü.)**

**HAZİRAN 2009**



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen ve benden her konuda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Onuralp Yücel'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince çok değerli katkılarıyla her zaman yanımda olan Sayın Sualp Kalleci'ye çok teşekkür ederim.

İTÜ, Prof. Dr. Adnan Tekin Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki hocalarım Doç. Dr. Filiz Çınar Şahin'e, Yrd. Doç. Dr. Bora Derin'e, Araş. Gör. Dr. Şeref Sönmez'e, Araş. Gör. Dr. Tolga Tavşanoğlu'na ve bu çalışmanın kimyasal analizlerini büyük bir titizlik ile yapan Kim. Müh. Z. İnci Kol'a, Yük. Kimyager Hakan Morcalı ve Kimyager Bihter Zeytuncu'ya çok teşekkürler.

Çok değerli yardımları ile yanımda olan arkadaşlarım-meslektaşlarım Araş. Gör. Met. Müh. Murat Alkan'a, Araş. Gör. Met. Müh. Yeliz Demiray'a, Met. Müh. Sertaç Yazıcı'ya, Met. Müh. Cenk Sağlam'a, Met. Müh. Didem Gençkan'a, Met. Müh. Emre Banaz'a, Met. Müh. Can Akkaş'a ve Met. Müh. Fahri Demirci'ye teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her zaman bana destek olan annem Semra Turan'a, babam Necdet Turan'a ve çalışmalarım esnasında gösterdikleri sabır ve destek için kuzenim Ahmet Erdoğan'a ve nişanlım Deniz Atabey'e çok teşekkür ederim.

HAZİRAN 2009

Ahmet TURAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xiii
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ALTIN VE REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİ.....</b>	<b>5</b>
2.1 Altın.....	5
2.1.1 Altının tarihçesi.....	5
2.1.2 Altının fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	6
2.1.3 Altın maden yatakları.....	6
2.1.4 Dünya ve Türkiye'nin altın madeni rezervleri.....	8
2.1.5 Altın üretim yöntemleri.....	10
2.2 Refrakter Altın Cevherleri.....	11
2.2.1 Refrakter altın cevherlerinin tanımı ve tarihçesi.....	11
2.2.2 Refrakter altın cevherlerinin mineralojisi ve sınıflandırılması.....	11
2.2.3 Refrakter altın cevherlerinde üretim problemleri.....	12
2.2.4 Refrakter altın cevherlerinin zenginleştirme ve üretim yöntemleri.....	14
<b>3. ATEŞ ANALİZİ.....</b>	<b>19</b>
3.1 Ateş Analizinin Tanımı ve Tarihçesi.....	19
3.2 Ateş Analizi Uygulamaları.....	20
3.3 Kükürt İçeren Refrakter Altın Cevherlerinin Ateş Analizi.....	22
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>25</b>
4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler.....	25
4.2 Deneysel Çalışmalar ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar ve Potalar.....	28
4.3 Deneylerin Yapılışı.....	29
4.3.1 Ön hazırlıklar.....	29
4.3.2 Kavrulmuş cevherin ateş analizi.....	30
4.3.3 Ateş analizinin ergitme aşamasında farklı sıcaklıklarda ve çeşitli miktarlarda demir ilaveleri ile yapılan deneyler.....	32
4.3.4 Ateş analizinin ergitme aşamasında şarja farklı miktarlarda Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesi ile yapılan deneyler.....	34
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE İRDELENMESİ.....</b>	<b>37</b>
5.1 Kavrulmuş Cevherin Ateş Analizi Sonucu.....	37
5.2 1100 ve 1200 °C'deki Ateş Analizlerine Demir İlavesinin Etkisi.....	38
5.3 Ateş Analizinin Ergitme Aşamasında Şarja Farklı Miktarlarda Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> İlavesinin Etkisi.....	45

5.3.1	20 g demir içeren şarj karışımına farklı miktarlarda Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesinin etkisi.....	45
5.3.2	60 g demir içeren şarj karışımına farklı miktarlarda Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesinin etkisi.....	45
<b>6.</b>	<b>GENEL SONUÇLAR.....</b>	<b>53</b>
	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>57</b>

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 : Ülkelere göre dünya altın üretim ve rezervlerinin dağılımı.....	8
Çizelge 4.1 : Deneylede kullanılan piritik refrakter altın cevherlerinin kantitatif analiz sonuçları.....	26
Çizelge 4.2 : Kırma ve öğütme sonrası piritik refrakter altın cevherinin elek analizi.....	27
Çizelge 4.3 : Kırma ve öğütme sonrası piritik refrakter altın cevherinin ortalama tane boyutu.....	27
Çizelge 4.4 : Kavrulmuş cevherin ateş analizininin ergitme aşamasında kullanılan şarj bileşimi.....	31
Çizelge 4.5 : 1100 ve 1200 °C'de yapılan deneylede kullanılan şarj bileşimleri.....	32
Çizelge 4.6 : Ergitme şarjına farklı miktarlarda Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesi ile yapılan deneylede kullanılan şarj bileşimi.....	35
Çizelge 5.1 : Kavrulmuş cevherin ateş analizi sonuçları.....	37
Çizelge 5.2 : 1100 °C'de yapılan ergitme ve 950 °C'de yapılan küpelasyon deneylelerinin sonuçları.....	39
Çizelge 5.3 : 1200 °C'de yapılan ergitme ve 950 °C'de yapılan küpelasyon deneylelerinin sonuçları.....	39
Çizelge 5.4 : 1100 °C'de, şarja 20 g demir ve farklı miktarlarda Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilaveleri ile yapılan deneylelerin sonuçları.....	48
Çizelge 5.5 : 1100 °C'de, şarj karışımına 60 g demir ve farklı miktarlarda Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilaveleri ile yapılan deneylelerin sonuçları.....	45



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : Nabit altın ve altın bir 100 kuruşun (Türkiye, 1968) ön ve arka yüzü .....	5
Şekil 2.2 : Altın maden yatakları.....	7
Şekil 2.3 : Son 17 yılda yapılan araştırmalara paralel olarak Türkiye altın rezervlerindeki artış .....	9
Şekil 2.4 : Son 1, 10 ve 20 yılda dünya altın fiyatlarındaki değişim.....	9
Şekil 2.5 : Refrakter altın cevherlerinin sınıflandırılması .....	12
Şekil 2.6 : Piritik bir refrakter altın cevherinin elektron mikroskobu görüntüsü.....	13
Şekil 2.7 : Refrakter altın cevherlerinin üretim prosesleri.....	15
Şekil 2.8 : FeO-FeS ikili denge diyagramı .....	16
Şekil 2.9 : Akışkan yataklı kavurucu.....	17
Şekil 3.1 : Agricola'nın (1556) yazdığı De Re Metallica adlı kitaptan; altının ateş analizi.....	19
Şekil 3.2 : Ateş analizinin ergitme kademesi.....	21
Şekil 3.3 : Küpelasyon işlemi sonucunda küpelin dibinde kalan soy metal içeren boncuk.....	22
Şekil 3.4 : PbS- FeS ikili denge diyagramı .....	23
Şekil 4.1 : Deneylede kullanılan piritik refrakter altın cevherlerinin XRD (X-Işınları difraksiyon spektrometresi) paterni. ....	26
Şekil 4.2 : Deneylede kullanılan piritik refrakter altın cevherinin stereo mikroskop görüntüsü (110X).....	27
Şekil 4.3 : Kamara tipi elektrik dirençli fırının şematik görüntüsü.....	29
Şekil 4.4 : Cevher tane boyutu küçültme akım şeması. ....	30
Şekil 4.5 : Döner fırın kullanılarak yapılan kavurma işleminin şematik gösterimi. .	31
Şekil 4.6 : 1100 °C ve 1200 °C'de yapılan ateş analizi deneylerinin akım şeması. .	33
Şekil 4.7 : Kamara tipi fırın kullanarak şarjın ergitilmesi. ....	33
Şekil 4.8 : Küpelasyon. ....	34
Şekil 4.9 : Küpelasyon sonrası elde edilen bir altın-gümüş alaşımı boncuk. ....	34
Şekil 4.10 : Piritik refrakter altın cevherlerinin ergitilmesi sonrasında pota içerisinde elde edilen farklı fazların şematik gösterimi. ....	35
Şekil 5.1 : Cevherin total ositleyici kavurma sırasında kükürt içeriğinin değişimi. .	37
Şekil 5.2 : Tüvenan ve kavrulmuş cevherin XRF spektrumları. ....	38
Şekil 5.3 : 1100 ve 1200 °C'ler için şarjdaki demir ağırlığının artışı ile kazanılan kurşun düğme miktarlarının değişimi. ....	40
Şekil 5.4 : 1100 °C'de şarjdaki demir ağırlığının artışı ile mat fazı içerisinde toplanan Fe ve Pb miktarlarının değişimi. ....	41
Şekil 5.5 : 1100 °C'de yapılan deneyler için kurşun düğme içerisindeki bileşenlerin şarjdaki demir ağırlığının artışı ile değişimi .....	41
Şekil 5.6 : 1200 °C'de yapılan deneyler için kurşun düğme içerisindeki bileşenlerin şarjdaki demir ağırlığının artışı ile değişimi. ....	42
Şekil 5.7 : 1100 ve 1200 °C'de yapılan ergitme işlemlerinin sonucunda kurşun kazanım verimleri. ....	42

<b>Şekil 5.8 :</b> 1100 ve 1200 °C'ler için şarjdaki demir ağırlığının artışı ile küpelasyon sonrası elde edilen boncuk ağırlıklarının değişimi. ....	43
<b>Şekil 5.9 :</b> 1100 ve 1200 °C'ler için şarjdaki demir ağırlığının artışı ile cevherin ölçülen altın içeriğinin değişimi. ....	44
<b>Şekil 5.10 :</b> 1100 ve 1200 °C'ler için şarjdaki demir ağırlığının artışı ile cevherin ölçülen gümüş içeriğinin değişimi. ....	44
<b>Şekil 5.11 :</b> 1100 °C'de 20 g demir içeren şarjdaki Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ağırlığının artışı ile kazanılan kurşun düğme miktarlarının değişimi. ....	49
<b>Şekil 5.12 :</b> 1100 °C'de 20 g demir içeren şarjdaki Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ağırlığının artışı ile küpelasyon sonrası elde edilen boncuk ağırlıklarının değişimi. ....	49
<b>Şekil 5.13 :</b> 1100 °C'de 20 g demir içeren şarjdaki Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ağırlığının artışı ile cevherin ölçülen altın içeriğinin değişimi. ....	50
<b>Şekil 5.14 :</b> 1100 °C'de 20 g demir içeren şarjdaki Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ağırlığının artışı ile cevherin ölçülen gümüş içeriğinin değişimi. ....	50
<b>Şekil 5.15 :</b> 1100 °C'de 60 g demir içeren şarjdaki Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ağırlığının artışı ile kazanılan kurşun düğme miktarlarının değişimi. ....	46
<b>Şekil 5.16 :</b> 1100 °C'de 60 g demir içeren şarjdaki Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ağırlığının artışı ile küpelasyon sonrası elde edilen boncuk ağırlıklarının değişimi. ....	46
<b>Şekil 5.17 :</b> 1100 °C'de 60 g demir içeren şarjdaki Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ağırlığının artışı ile cevherin ölçülen altın içeriğinin değişimi. ....	47
<b>Şekil 5.18 :</b> 1100 °C'de 60 g demir içeren şarjdaki Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ağırlığının artışı ile cevherin ölçülen gümüş içeriğinin değişimi. ....	47

## **KEBAN YÖRESİ PİRİTİK REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNİN ATEŞ ANALİZİ OPTİMİZASYONU**

### **ÖZET**

Ateş analizi, cevherlerin soy metal içeriğini doğru bir şekilde analiz etmek için kullanılan en güvenilir ve en temel methodur. Cevherlerin flakslar ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , vb.) ve  $\text{PbO}$  kullanılarak redüktif şartlarda ergitilmesi, soy metallerin metalik kurşun fazından ayrılması ve son olarak elde edilen soy metallerin analizi aşamalarını içeren üç kademeli bir prosestir. Piritik refrakter altın cevherlerinin ateş analizi deneyinde kurşun içeren mat fazı oluşumundan kaçınmak gereklidir. Redüklenen kurşun cevherde bulunan kükürt ile reaksiyona girerek mat fazında toplanır ve metalik fazda yeteri kadar toplanamadığından doğrudan analiz sonuçlarını etkiler. Bu tip cevherlerde cevherin kükürt içeriğinin ateş analizi öncesi kavurma işlemi ile uzaklaştırılması sıklıkla kullanılan bir yöntemdir ancak kavurma esnasında ortaya çıkan  $\text{SO}_x$  gazlarının analizi yapan personele ve çevreye karşı son derece zararlı ve kullanılan teçhizata karşı korozif etkileri bulunmaktadır. Alternatif bir yöntem olarak, piritik refrakter altın cevherlerinin ateş analizlerinin ergitme kademesinde, kurşunu mattan redüklemek için şarj karışımına metalik demir ilavesi yapılmaktadır. Bu teknik, demir kaynağı olarak kullanılan demir çivilerden dolayı, “demir çivi metodu” olarak da adlandırılmaktadır.

Bu çalışma, altın cevherlerinin soy metal içeriklerini analiz etmek için kullanılan yöntemlerden biri olan ateş analizinin, piritik refrakter altın cevherlerinin Au ve Ag analizleri için optimize edilmesi amacı ile yapılmıştır. Cevherlerin kavurma işleminden sonra yapılan ateş analizi ile çivi metodu olarak adlandırılan demir ilavesi ile yapılan ateş analizlerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve uygun sıcaklık, demir ve flaks ilavesi gibi değişkenlerin belirlenmesine çalışılmıştır. Kullanılacak piritik refrakter cevher numunelerini karakterize etmek için, atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), indüktif kuplajlı plazma spektrometrisi (ICP), X-ışınları floresans spektrometrisi (XRF) ve X-ışını difraksiyonu (XRD) teknikleri kullanılmıştır.

İlk deneyler cevherin kavurma işleminden sonra ateş analizi yolu ile Au ve Ag içeriğini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Kavrulmuş cevher flaks, kurşun oksit ve redükleyici ilaveler ile ergitilmiş, ergitme sonucu metal ve curuf fazları elde edilmiştir. Elde edilen kurşun ağırlıklı metal düğmenin soy metal içeriği küpelasyon prosesi ile metal düğmeden ayrılmıştır. Küpelasyon sonucu elde edilen soy metal alaşımı boncuklar sırası ile HNO<sub>3</sub> ve kral suyu (HNO<sub>3</sub>/HCl:1/3, mol) çözeltilerinde çözülmüştür. Çözeltilerdeki altın ve gümüş miktarları AAS ve ICP teknikleri kullanılarak ölçülüp cevherdeki altın ve gümüş tenörleri olarak hesap edilmişlerdir. Cevherin Au içeriği 1,18 ppm ve Ag içeriği 16,85 ppm olarak hesaplanmıştır.

Cevherlere kavurma uygulamadan, Au ve Ag içeriklerinin tespit edilmesi için numuneler değişen oranlarda flaks, kurşun oksit ve demir içeren şarjlar kullanılarak 1100 ve 1200 °C'de ergitilmiştir. Metal, mat ve curuf fazları elde edilmiştir. Altın ve gümüş içeren boncukları metal düğmelerden ayırmak için küpelasyon prosesi uygulanmış ve daha sonra elde edilen boncuklar sırası ile HNO<sub>3</sub> ve kral suyu çözeltilerinde çözülmüştür. Çözeltilerdeki altın ve gümüş miktarları AAS ve ICP teknikleri kullanılarak ölçülüp, demir ilavesinin altın ve gümüş kazanımına etkisi farklı sıcaklıklar için araştırılmıştır. Sonuçlara göre en yüksek altın konsantrasyonu (0,76 ppm) 1100 °C'de yapılan ergitme deneylerinde ve 20 g demir çivi ilavesinde olduğu belirlenmiştir. 1100 °C'de ikinci en yüksek Au konsantrasyonun (0,6 ppm) ise 60 g demir ilavesinde olduğu tespit edilmiştir. Ag konsantrasyonlarında ise en yüksek değer olan 17,57 ppm'e 1200 °C'de ve 50 g demir ilavesi için ulaşılmıştır.

Çeşitli miktarla Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi 1100 °C ve 20 g demir ilavesindeki ergitme flaksına ilave edilmiş ve 25 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde en yüksek Au ve Ag verimleri olan 0,92 ppm ve 13,28 ppm elde edilmiştir.

1100 °C ve 60 g demir ilavesindeki ergitme flaksına çeşitli miktarlarda Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek bulunan Au-Ag değerlerinin daha da yükseltilebilmesi amacıyla deneyler yapılmış ve 20 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde, yapılan çalışmalar boyunca ölçülen en yüksek Au değeri olan 1,24 ppm elde edilmiştir. En yüksek Ag verimi (17,3 ppm) 30 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde elde edilmek ile birlikte 15, 20, 25 ve 30 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavelerinde elde edilen Ag değerlerinin birbirlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir.

## **FIRE ASSAY OPTIMIZATION OF KEBAN REGION PYRITIC REFRACTORY GOLD ORES**

### **SUMMARY**

Fire assay is the most reliable and essential method which is employed to accurately analyze the precious metal content of ores. This method has three stages including smelting of ores with fluxes ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , etc.) and  $\text{PbO}$ , isolation of the precious metals from metallic lead phase and finally analysis of the precious metals obtained. The avoiding from lead-containing matte formation is the necessity for the fire assay of pyritic refractory gold ores. A considerable amount of lead combines with the sulfur, collected in the matte phase. Thus the decrease of lead amount, which is collected in the metallic phase, directly affects analysis results. Removal of sulfur content of pyritic ores by roasting is usually employed method, but  $\text{SO}_x$  gases presence has hazardous effects for operator and environment, also corrosive for equipments. As an alternative method, iron is added on the smelting stage of pyritic refractory ores in order to reduce lead from matte. This technique is called “iron nail method”, because of using iron nails as an iron source.

In this study, experiments were conducted to optimize the fire assay (which is one of the methods is used to characterize precious metals content of ores) for Au and Ag analysis of pyritic refractory gold ores. The fire assay results, which were obtained from samples both after roasting and nail method, were compared. The parameters, like eligible temperature, iron and flux addition quantities, were tried to determine. Atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma spectrometry (ICP), X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD) techniques were used to characterize used pyritic refractory ore samples.

Experiments were primarily conducted to determine the Au and Ag content of ore after roasting. Roasted ore was smelted with fluxes, lead oxide and reductants and metal and slag phases were obtained as a result of smelting. The precious metal content of metal button, which mainly consists of lead, was isolated from the button

by using cupellation. Precious metal-containing bead was respectively digested in  $\text{HNO}_3$  and aqua regia solutions ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}:1/3$ , mol). Gold and silver amounts in the solutions were measured by using AAS and ICP techniques as ore content. The Au content of ore is 1,18 ppm and Ag content is 16,85 ppm.

Specimens were smelted with flux, lead oxide and various quantities of iron nails at 1100 and 1200 °C in order to analyze Au and Ag content of ore by not applying roasting. Lead (buttons), matte and slag phases were obtained. Cupellation process was performed to lead buttons in order to isolate gold-silver-containing beads. Thus, the beads were digested in  $\text{HNO}_3$  and residues in aqua regia respectively. Gold and silver amounts in the solutions were measured by using AAS and ICP techniques. Correlation between the quantity of additional iron and the recovery of gold and silver at various temperatures were investigated.

According to the results, the highest gold concentration (0,76 ppm) was determined on the iron addition of 20 g at 1100 °C. Second highest concentration (0,60 ppm) was on the iron addition of 60 g at 1100 °C. The highest Ag concentration was 17,57 ppm (1200 °C, 50 g iron).

Various amounts of  $\text{Na}_2\text{O}_2$  were added to the flux on the iron addition of 20 g at 1100 °C. The highest Au and Ag contents, 0,92 ppm and 13,28 ppm, were obtained on the  $\text{Na}_2\text{O}_2$  addition of 25 g.

Experiments were conducted to enhance measured Au-Ag amounts with  $\text{Na}_2\text{O}_2$  addition to flux, at 1100 °C on the iron addition of 60 g. The highest Au amount, 1,24 ppm, was obtained on the  $\text{Na}_2\text{O}_2$  addition of 20 g during conducted experiments. Although the highest Ag concentration (17,3 ppm) was obtained on the  $\text{Na}_2\text{O}_2$  addition of 30 g, Ag recoveries were observed to be similar to each other on the  $\text{Na}_2\text{O}_2$  additions of 15, 20, 25 and 30 g.

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ateş analizi (fire assay), cevherlerin, metallerin, konsantrelerin ve diğer katı malzemelerin altın, gümüş ve platin grubu metal içeriklerini belirlemek için uygulanan kantitatif bir analiz metodudur. Bringuccio (1540) ve Agricola'ya (1556) ait yazılarda, M.Ö. 4000'den itibaren kullanılan bu tekniğin, temel prensiplerine ilişkin açıklamalar verilmiştir [1,2,3].

Günümüzde ateş analizi prosedürü ASTM E1568-03 standardına uygun olarak gerçekleştirilmektedir. Bu metodta, ince bir şekilde öğütülmüş cevher (~150 µm), çeşitli miktarlarda kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>), sodyum karbonat (soda külü, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), kurşun oksit (litarj, PbO), sodyum tetra borat dekahidrat (boraks, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O), fluspat (CaF<sub>2</sub>), silika (SiO<sub>2</sub>)'dan meydana gelen bir flaks ve karbon kaynağı olarak aktif karbon, mısır unu ya da un ile karıştırılır. Hazırlanan karışım seramik potaların içerisinde, 900-1100 °C sıcaklıklarında ve en az bir saat süre ile ergitilir. PbO'nun redüksiyonunun sonucu olarak, altın ve diğer değerli metalleri toplayan kurşun bir düğme potanın alt kısmında birikir ve oluşan curuftan ayrılır [2,4,5].

Küpelasyon olarak bilinen değerli metallerin kurşun düğmeden ayrılması işlemi, PbO'nun ergime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda, okside olmuş kurşunu absorbe eden ve küpel adı verilen gözenekli potalar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu işlem sayesinde, değerli metallere meydana gelen bir boncuk küpelin dip kısmında elde edilir. Elde edilen boncuk gümüş içeriğinin ayrılması için nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ile çözüldükten sonra, boncuğun geri kalan kısmının değerli metal içeriği çeşitli teknikler kullanılarak belirlenir [6].

Refrakter altın cevherleri olarak isimlendirilen, altın içeren sülfürlü minerallerdeki (pirit, kalkopirit, argentite, vb.) kükürt içeriği, ateş analizinin ergitme kademesinde mat fazı oluşumuna sebep olur ve bu mat fazının curuf, metal ve spays fazlarının içerisinde neredeyse çözünürlüğü yoktur. Ergitme safhasında sisteme ilave edilen

kurşunun önemli bir kısmı da cevherde bulunan kükürt ile bileşik yaparak mat fazı içerisinde kalır. Ergitme sonucunda elde edilecek metalik kurşun miktarının düşmesi analiz sonuçlarını etkiler. Ayrıca, kükürt içeriği, yaş analiz metodlarında soy metallerin dalga boyları ile çakışır. Ergitme esnasında sisteme ilave edilen demir, mat fazı içerisindeki kurşun ile yer değiştirir ve böylelikle kurşun tekrar metalik duruma geçer. Demir kaynağı olarak kullanılan demir çivilerden dolayı bu yöntem “Demir Çivi Metodu” olarak isimlendirilmektedir. Bu metod, piritik cevherlerin geleneksel ateş deneyi uygulamalarından güvenilir sonuçlar elde etmek için oldukça uygundur [7].

Altın fiyatlarının yükselişe geçtiği 70’li yıllardan itibaren, altın madenciliği ile primer ve sekonder altın metalurjisinde çok hızlı bir gelişim süreci gözlemlenmiştir. Bu süreç ülkemiz altın madenciliği ve endüstrisini de önemli bir biçimde etkilemiştir. Hergün var olan altın madeni sahalarına ve ekstraksiyon tesislerine bir yenisini daha eklenmekte, yeni rezervler keşfedilmektedir. MTA verilerine göre ülkemizin altın rezervi 338 tondur, ancak çeşitli bilimsel araştırmalar ülkemizin 6500 tona ulaşan oranlarda altın rezerv potansiyelinin olabileceğinden ciddi bir şekilde bahsetmektedirler. Ancak hem cevherlerin mineralolojik yapıları hem de konsantrasyonlarının yöreden yöreye farklılık göstermesi çalışmaların standardize edilmesini zorlaştırmakta ve yavaşlatmaktadır [8].

Örneğin pirit esaslı refrakter altın cevherlerinde bulunan altın konsantrasyonlarının tespiti çeşitli yöntemlerle farklı sonuçlar vermektedir. Yaş kimyasal yöntemler kullanılması durumunda, kükürt içeriğinin çeşitli maskeleye ve etkileşimlere yol açtığından gerçek sonuca ulaşılmasını engellemekte olduğu bilinen bir gerçektir. Cevherin total oksitleyici kavurmasının yapılarak, oksitlenmiş yapının yaş kimyasal analizinin yapılmasının mümkün olması ile birlikte kavurma esnasında başka uygulama problemleri ortaya çıkmaktadır. Bunlar arasında toplam kütlenin değişmesi ( $FeS_2$ ’nin  $Fe_2O_3$ ’e dönüşmesi, As, Sb oksitlerin buhar fazına geçmesi), aşırı korozif gazların çevreye yayılması ve reaksiyon ortamından çeşitli kirliliklerin kavruan cevhere karışması gibi sorunlar sayılabilir.

Bu problemlerin üstesinden gelebilmek için cevherin (numunelerin) doğrudan analize sokulabilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı, piritik refrakter altın cevherlerinin ateş analizi optimizasyonunu sağlamaktır. Bu amaçla, cevherlerin kavurma işleminde sonra yapılan ateş analizi ile hiçbir ön işlem uygulamaksızın demir ilavesi ile yapılan ateş analizlerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve uygun şarj bileşimi ve sıcaklık gibi değişkenlerin belirlenmesine çalışılmıştır.



## 2. ALTIN VE REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİ

### 2.1 Altın

#### 2.1.1 Altının tarihçesi

Altının düşük miktarlarda olsada yer kabuğunda nabit halde bulunuşu, onu insanlar tarafından bilinen ve kullanılan ilk metallerden biri yapmıştır (Şekil 2.1). Paleolitik çağa (M.Ö. 10000) dair yapılan arkeolojik mağara kazılarında, o devirde yaşamış insanların defin törenlerinde ölülerinin yanlarına altın parçacıkları bıraktığına dair bulgulara rastlanmıştır ve binlerce yıldır altın medeniyetin gelişmesinde maddi bir değişim aracı olarak çok önemli bir rol oynamaktadır [9].



**Şekil 2.1 :** (a) Nabit altın [10] ve (b) altın bir 100 kuruşun (Türkiye, 1968) ön ve arka yüzü [11].

Doğu Avrupa'daki insan toplulukları arasında altının yaklaşık milattan 4000 yıl önce dekoratif amaçlı olarak kullanılmaya başlandığı bilinmektedir, ancak herkes tarafından kabul gören başlıca ticari bir meta olması M.Ö. 1500'lü yıllardan itibaren. Altının dünya ticaretinde en önemli yeri almasıyla beraber, Mısır, Nubia bölgesindeki yüksek tenörlü altın madenleri sayesinde dünyanın en zengin ülkesi olmuştur. Bu dönemde Mısırlılar altın alaşımlandırma ve döküm tekniklerini geliştirmişlerdir. Altın safiyetinin ölçülmesi amacıyla uygulanan ateş analizi deneyi de, Mısır'ın çağdaşı bir ülke olan Babil'de yaklaşık olarak M.Ö. 1350 yılından itibaren geliştirilmiş ve uygulanmaya başlanmıştır. Lidyalıların ilk madeni parayı

icadı ile başlayan süreçte, altın, paranın değerini belirleyen en önemli unsur olmuştur. Altın madenciliğinde devrim kabul edilen en önemli gelişme ise John Steward MacArthur'un 1887 yılında İngiltere'de siyanür liçinin patentini almasıdır. Bu proses sayesinde, altın cevherlerinden gözle görülemeyecek boyutlardaki altın tanelerinin de ekstrakte edilebilmesi mümkün olmuştur [12].

### **2.1.2 Altının fiziksel ve kimyasal özellikleri**

Altının diğer metaller ile karşılaştırıldığında en dikkate değer özelliği, doğada nabit halde bulunabilen neredeyse tek metal olmasıdır. Atom numarası 79, atom ağırlığı 196,96654 g/mol, ergime noktası 1064,43 °C, kaynama noktası 2808 °C ve yoğunluğu 19,32 g/cm<sup>3</sup>'tür. 0,40781 nm latis parametresine sahip (a<sub>0</sub>), yüzey merkezli kübik kristal yapıdadır [13].

Saf altın çok yumuşaktır ve sertliği Mohs çizelgesinde 2,5, Brinell sertliği ile ise 18 HB olarak ölçülür. Sünekliği yüksektir, soğuk tel çekme ile 10 µm çapından ince teller ve 0,2 µm civarında bir kalınlığa sahip levhalar üretmek mümkündür [13].

Altın; su, hava, oksijen, ozon, nitrojen, hidrojen, flor, iyot, kükürt, hidrojen sülfür ile normal şartlar altında reaksiyona girmez. Sülfirik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit, fosforik asit, halojenürsüz nitrik asit (çok yüksek konsantrasyonları haricinde) ve organik asitlerin hiçbirinden etkilenmez. Ama eğer hidroklorik asit, oksitleyici bir ajan ile beraber kullanılacak olursa altın çözünür. Oksitleyici ajanlara örnek olarak, nitrik asit, herhangi bir halojen, hidrojen peroksit ya da kromik asit verilebilir. Ayrıca, "Plattner Prosesi" olarak adlandırılan ve selenik asit içerisinde su ve bir halojen kullanılarak altının çözüldüğü bir yöntem de mevcuttur. Ayrıca, altın, oksijen ya da diğer oksitleyici ajanların varlığında alkali metallerin siyanür çözeltilerinde çözünebilir. Ayrıca altın, yine oksijen varlığında altın tiyosülfat çözeltileri tarafından da çözülebilmektedir [13].

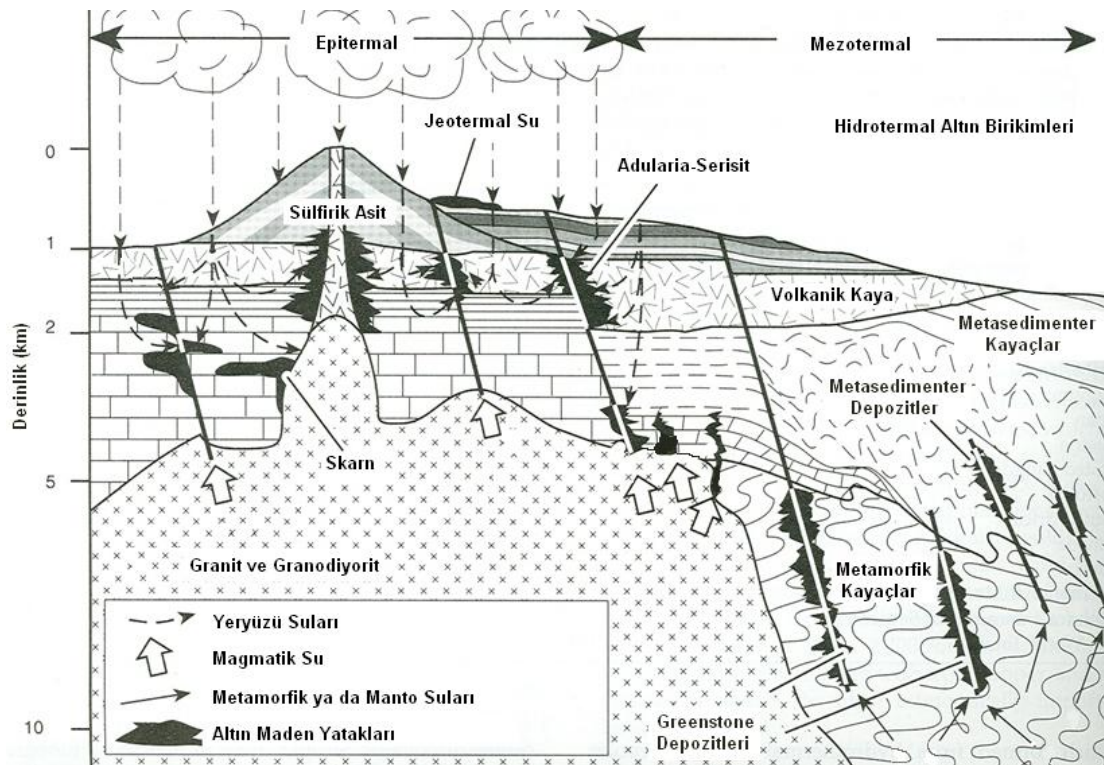
### **2.1.3 Altın maden yatakları**

Altın maden yataklarına birbirinden çok farklı ve çeşitli jeolojik ortamlarda rastlanılmaktadır. En genel sınıflandırma dört grup içerisinde yapılabilir, bunlar:

- Altınlı kuvars damarları,
- Epitermal altın yatakları,

- Altın içeren sülfürlü minerallerin bulunduğu yataklar,
- Plaser maden yataklarıdır [8].

Altın içeren kuvars damarları, makaslama zonlarında yer alan, yüksek sıcaklıkta oluşmuş (mezotermal) kuvars damarlarıdır. Epitermal altın yatakları, yüzeye yakın yataklardır. Volkanik sahalarda, mineral içeren basınçlı ve sıcak yer altı suları ile kayaçların yaptığı kompleks tepkimelerin bir sonucu olarak ortaya çıkarlar. Kayaçların içerisindeki metaller sıcak su sistemleri tarafından çözülür ve çeşitli jeolojik yapı ve ortamlarda yüzeyden 1000 m'ye kadar olan derinliklerde depolanırlar. Altın maden yataklarının oluşumuna ait bir kesit görüntüsü Şekil 2.2'de verilmektedir [8,14].



Şekil 2.2 : Altın maden yatakları [15].

Sülfürlü altın yatakları, ağırlıklı olarak pirit ve kuvars içerirler. Cevherleşme olarak kalkopirit, sfalerit ve galen içerebilirler. Plaser altın yatakları ise diğer tür altın yataklarının mekanik etkiler sonucu aşınıp parçalanması sonucunda akarsu havzalarında ve deniz kıyılarında kum ve çakıllar arasında birikerek zenginleşmeleri ile oluşur. Ancak bu tip cevherleşmelerde altın oldukça düzensiz bir dağılım sergiler [16].

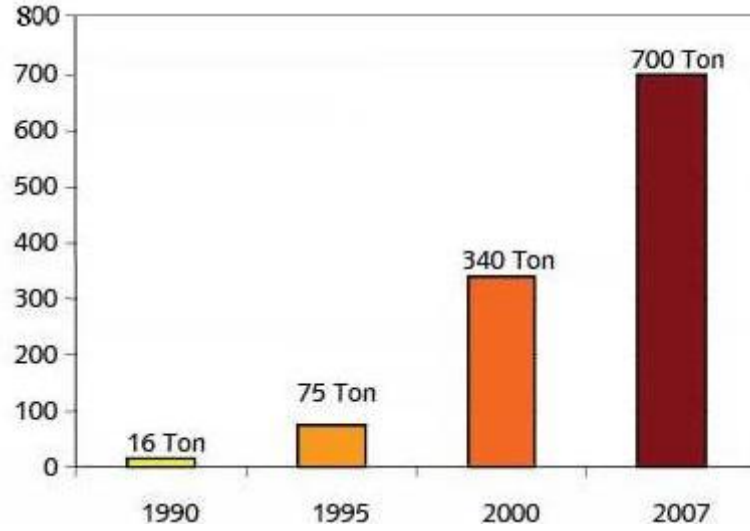
#### 2.1.4 Dünya ve Türkiye'nin altın madeni rezervleri

Dünya altın potansiyelinin yaklaşık 100.000 bin ton olduğu tahmin edilmektedir. Üretime hazır haldeki dünya altın rezervi ise araştırmalara göre 47.000 ton civarındadır. Üretime hazır haldeki işletilebilir rezervlerin ülkelere göre dağılımı çizelge 2.1'de verilmiştir [17,18].

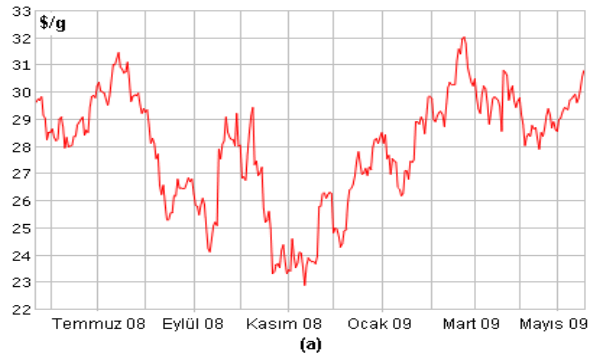
**Çizelge 2.1 :** Ünelere göre dünya altın üretim ve rezervlerinin dağılımı (Ton) [18].

Ülke	Primer Kaynaklardan Üretim		İşletilebilir Rezerv	Rezerv Potansiyeli
	2007	2008 (Tahmini)		
A.B.D.	238	230	3,000	5,500
Avusturalya	246	225	5,000	6,000
Brezilya	40	40	2,000	2,500
Kanada	101	100	2,000	4,200
Çin	275	295	1,200	4,100
Şili	42	42	2,000	3,400
Gana	84	84	1,600	2,700
Endonezya	118	90	3,000	6,000
Meksika	39	41	1,400	3,400
Peru	170	175	1,400	2,300
Papua Yeni Gine	65	65	1,300	2,300
Rusya	157	165	5,000	7,000
Güney Afrika	252	250	6000	31,000
Özbekistan	85	85	1,700	1,900
Diğer Ülkeler	471	440	10,000	22,000
Dünya Toplamı	2,380	2,330	47,000	100,000

Türkiye'nin son 17 yıllık süreçte yapılan arama çalışmalarının bir sonucu olarak 700 tonu üretime hazır işletilebilir rezerv haline getirilmiş (Şekil 2.3), 6500 ton altın potansiyelinin olduğu tahmin edilmektedir. Son 1, 10 ve 20 yıldaki dünya altın fiyatlarında meydana gelen değişimler Şekil 2.4'de verilmiştir [17].



**Şekil 2.3** : Son 17 yılda yapılan araştırmalara paralel olarak Türkiye altın rezervlerindeki artış [17].



**Şekil 2.4:** Son 1 (a), 10 (b) ve 20 (c) yılda dünya altın fiyatlarındaki değişim (\$/g) [19].

### 2.1.5 Altın üretim yöntemleri

Dünyanın birçok bölgesinde altın madenciliği ve üretimi hala gravimetrik ayırma, öğütme ve amalgamasyon gibi basit metalurjik prosesler kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemlere ilave olarak, sülfürlü cevherler için gravimetrik ayırma öncesinde flotasyon işlemi, gravimetrik ayırma sonrasında ise oksitleyici kavurma (ya da biyoliç) ve elde edilen oksitli cevherlerin de siyanür liçi ile muamelesi uygulanabilecek diğer yöntemlerdir. Ancak bu tarz metodlar, siyanür liçinden % 50 daha hızlı olsalar da, çok küçük tane boyutuna sahip altın tanelerinin ekstrakte edilebilmesi için uygun değildir [13].

Çok ince tane boyutuna sahip altın tanelerinin bulunduğu cevherleşmelerde sodyum siyanür liçi ile altın tanelerinin çözeltilmesi alınması ve sonrasında ekstrakte edilmesi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Siyanür liçi öncesinde altın tanelerinin buldukları cevherlerde tane serbestleşmesini sağlamak için sırasıyla; kırma, öğütme ve sınıflandırma işlemleri uygulanır. Bu işlemde altın cevherleri, oksijence doymuş sodyum siyanür çözeltisi ile liç edilir ve cevherlerin içerisinde bulunan altın tanelerinin çözünmesi 2.1 numaralı reaksiyona göre gerçekleşir [13].



Liç işlemi sonrasında döner tambur kullanılarak filtreleme işlemi gerçekleştirilir. Filtre kekleri tüvenan cevherin altın içeriğinin % 10'undan daha az altın içerir. Çözeltiye aldığımız altın çinko kullanarak çöktürülür. Çözeltideki altının çöktürülmesi 2.2 numaralı reaksiyona göre gerçekleştirilmektedir [13].



Elde edilen altın ile beraber gelen bir miktar çinko da sülfirik asit liçi ile uzaklaştırılır. Ham altın, tekrar filtre edilip kurutulduktan sonra, flaks ilavesi (genellikle boraks) ile 800 °C'de tavlanıp % 80-90'luk kalitede altın elde edilir [13].

Empürite olarak barındırdığı karbon ve sodyum klorürden dolayı, siyah siyanür olarak adlandırılan, kalsiyum siyanürde  $[\text{Ca}(\text{CN})_2]$  sodyum siyanürden daha ucuz olması nedeniyle siyanür liçinde sıklıkla kullanılmaktadır [13].

## 2.2 Refrakter Altın Cevherleri

### 2.2.1 Refrakter altın cevherlerinin tanımı ve tarihçesi

Karbon, kükürt ya da tellür içeriğine sahip ve oksitli yapıda olmayan veya çok düşük miktarlarda oksitli bileşik içeren altın cevherleri, refrakter altın cevherleri olarak sınıflandırılır. Refrakter altın cevherlerinin, normal şartlarda yapılan siyanür liçinde % 80'den daha az altın kazanım verimi ile çalışılması da refrakter cevherleri diğer altın cevherlerinden ayıran başlıca özelliktir. Bu tür cevherlerin ayrı bir altın cevheri türü olarak sınıflandırılması ve üretim proseslerinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalara 1950'li yıllarda başlanmıştır. John Van Nostrand Dorr tarafından yazılmış "Cyanidation and Concentration of Gold and Silver" (1950) ve R.J. Adamson'un editörlüğünde hazırlanmış olan "Gold Metallurgy in South Africa" (1952) refrakter cevherlerin, sınırlı olsa anlatıldığı ve bu tip cevherlerin siyanür liçi ile işlenmesinde karşılaşılan problemlerinin üstünde durulduğu ilk yayınlar arasında gösterilmektedir [2].

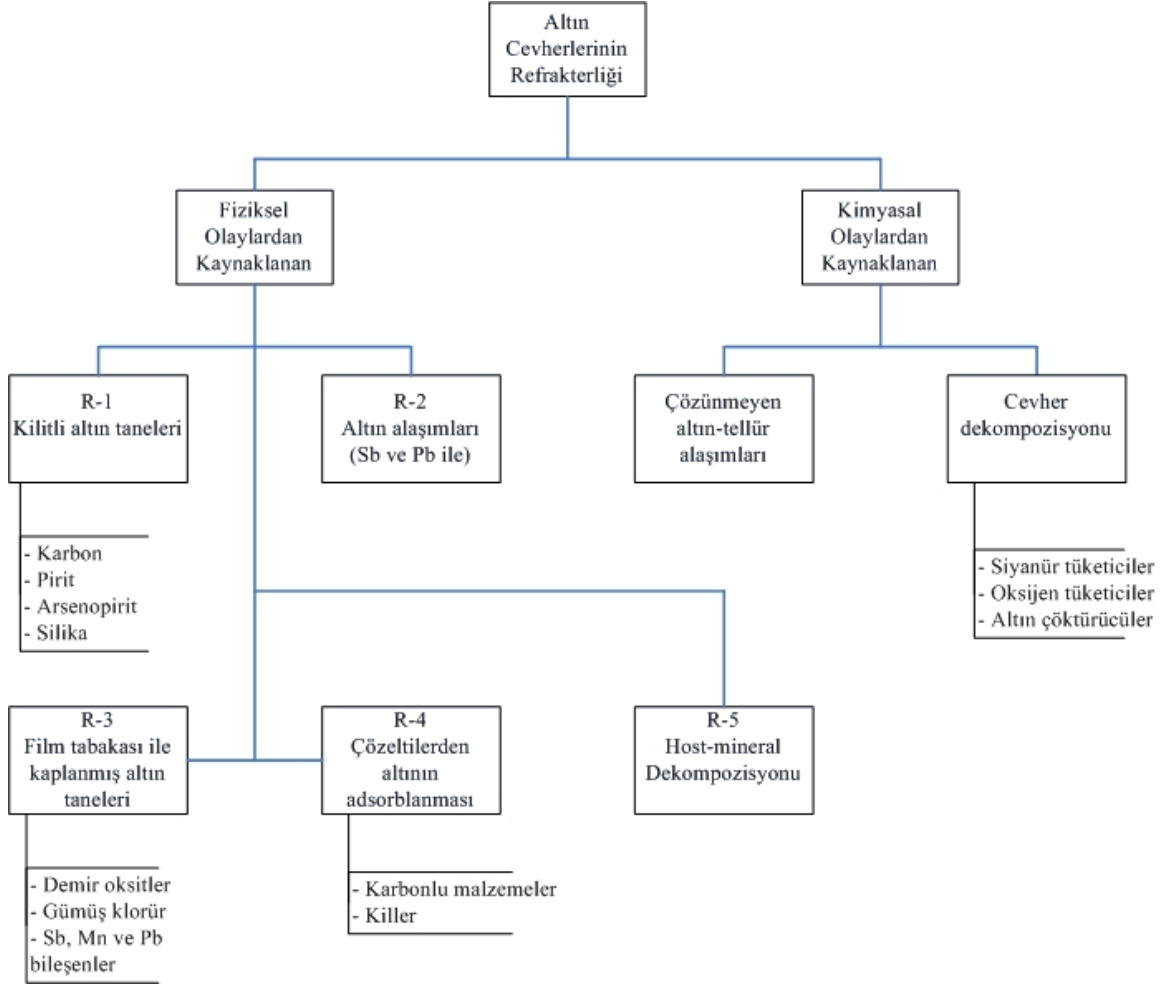
### 2.2.2 Refrakter altın cevherlerinin mineralojisi ve sınıflandırılması

En genel anlamda üç farklı tipte refrakter altın cevherleşmesi bulunmaktadır;

- Genellikle pirit ve arsenopirit gibi sülfür minerallerinin içerisinde kilitli kalmış, mikron altı boyuttaki altın taneleri,
- Karbon içeriğine sahip refrakter altın cevherleri,
- Cevherin içerisindeki altın tanelerinin alaşım halinde bulunması (genellikle tellürle) [20].

Altın genellikle doğada nabit olarak bulunur. Bunun dışında, doğada bulunan altın alaşımlarının başlıcaları, elekturum (Au-Ag) ve altının tellür ile yaptığı bileşiklerdir. Elekturum % 20 ya da daha fazla gümüş içeren bir altın-gümüş alaşımıdır. Elekturum ile nabit altın arasında çok büyük bir mineralojik fark bulunmamaktadır ve neredeyse benzer optik özelliklere ve kristal yapıya sahiptirler. Bu yüzden, elekturum içeren cevherleri refrakter cevher olarak sınıflandırmak doğru olmayacaktır. Altının diğer alaşımları ve tellürlü bileşikleri ise nabit altına göre çok farklı optik özelliklere ve kristal yapıya sahiptirler [2].

Yannopoulos (1991) yukarıdaki genel sınıflandırmayı daha detaylı bir hale getirmiş ve altın cevherlerinin refrakter özellik göstermesindeki fiziksel ve kimyasal tüm etkenleri ayrıntılı bir biçimde sınıflandırmıştır (Şekil 2.4) [2].



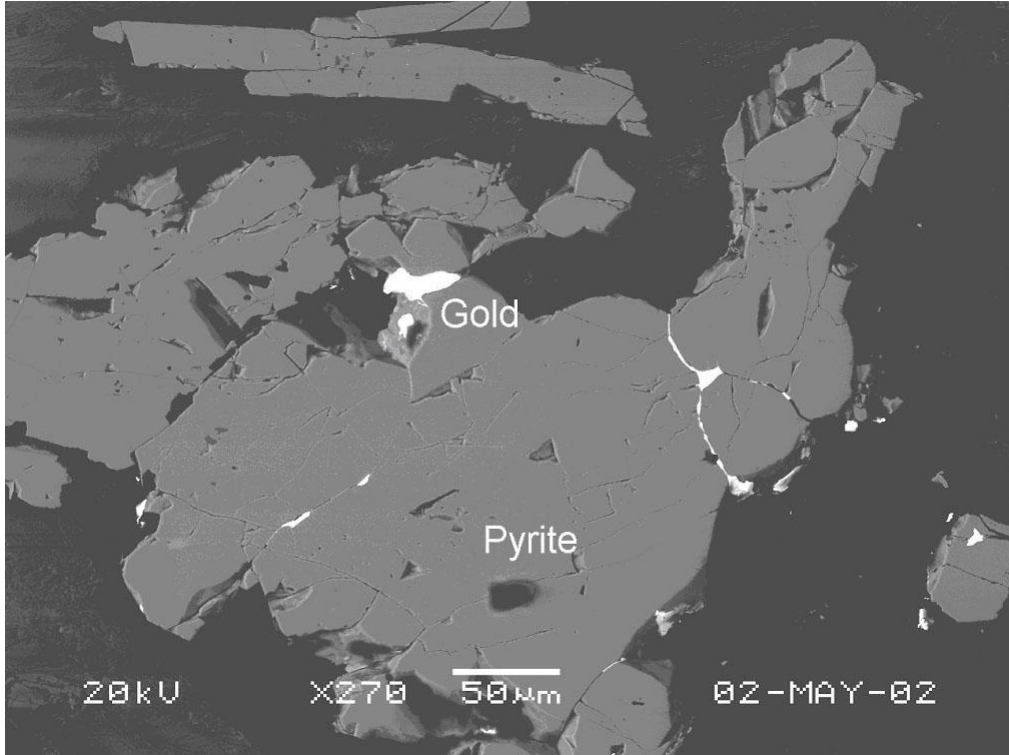
Şekil 2.5 : Refrakter altın cevherlerinin sınıflandırılması [2].

### 2.2.3 Refrakter altın cevherlerinde üretim problemleri

Altın cevherlerinin kimyasal olarak refrakterliği nispeten daha az karşılaşılan bir durumdur. Siyanür liçi ile çözeltiye alınamayan altın tellür bileşikleri, siyanür ile reaksiyona girerek cevherlerin liç edilmesine engel olan cevherlerin içeriğinde bulunan bileşenler ve siyanür liçi esnasında gerekli olan oksijeni tüketebilecek bileşenler bu tür refrakterliğe sebep olan etkenlerdir. Son sayılan iki etken siyanür liçi esnasında altının çözeltiye alınamamasına veya tekrar çökmesine sebep olacaktır [2].

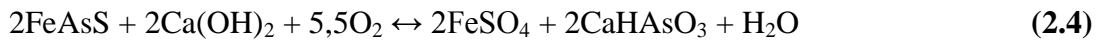
Altın cevherlerinin fiziksel olarak refrakterliği kimyasal olarak refrakterliğine göre çok daha sık karşılaşılan bir durumdur. Pirit ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirit ( $\text{FeAsS}$ ), kalkosit

(Cu<sub>2</sub>S), kovelit (CuS), kalkopirit (CuFeS<sub>2</sub>) ve pirotin (FeS), refrakter tip sülfürlü altın cevherlerinde en sık karşılaşılan sülfürlü minerallerdir. Bu tür cevherlerin siyanür liçinde cevherin ihtiva ettiği kükürt hem 2.3 numaralı reaksiyonda görüleceği üzere tikosiyanat (CNS) oluşturarak siyanür sarfiyatını arttırmakta hem de siyanür liçi esnasındaki oksidasyonun bir sonucu olarak ortaya çıkan sülfür iyonları, altın tanelerinin bulunduğu minerallerin yüzeylerini kaplayıp altının çözünmesi engellenmektedir [2,21].



**Şekil 2.6 :** Piritik bir refrakter altın cevherinin elektron mikroskobu görüntüsü [22].

Bazı arsenikli bileşikler, siyanür liçinde kolayca çözünebilir. Ancak, altının çözültiden çöktürülmesi esnasında çok zehirli olan AsH<sub>3</sub> gazının oluşumu riski bulunmaktadır. Arsenopirit ihtiva eden cevherlerin liç işlemlerinde, hava ve alkali varlığında alkali arsenatlar oluşmaktadır (Reaksiyon 2.4), Bu durum, ortamdaki oksijenin tükenmesi sonucunda, liç işleminin ileri kademelerinde arsenopiritin dekompozisyonuna ve siyanür liçi veriminin düşmesine sebep olur [2].



Demir oksit ve gümüş klorür gibi bileşenleri içeren mineraller ise ince bir film tabakası halinde altın tanelerinin etrafını sararak onların liç esnasındaki çözünürlüklerini düşürmektedirler [21].

Karbonlu malzemeler içeren refrakter altın cevherlerinde karşılaşılan en temel sorunlar; siyanür çözeltilerinden altının aktif karbon bileşikleri tarafından adsorblanması ve altın ile siyanürden daha kararlı kompleks bileşikler oluşturabilen hidrokarbonların bu tip cevherlerin içinde mevcudiyetidir [21].

#### **2.2.4 Refrakter altın cevherlerinin zenginleştirme ve üretim yöntemleri**

Refrakter tip cevherlerde altın taneleri dissemine olmuş bir şekilde bulunmaktadır. Bu sebepten dolayı, çok ince altın tanelerinin kırma ve öğütme gibi işlemler neticesinde tane serbestleşmesinin sağlanması mümkün olmamaktadır. Hem siyanür liçi verimini düşüren yapıların mevcudiyeti hem de altın tanelerinin bu kadar ince yapıda bulunması, refrakter cevherlerin üretim proseslerinin diğer tip altın cevherlerinin üretim proseslerinden farklılık arz etmesini zorunlu kılmaktadır. Bahsedilen farklı üretim prosesleri, cevher zenginleştirme aşamalarından, cevherin içerisindeki refrakterlik sağlayan bileşenlerin oksidasyon gibi işlemlerle parçalanmasına ve nispeten yeni olan refrakter altın cevherlerinin direk üretim yöntemlerine kadar geniş bir yelpazede uygulanmaktadır [2,21].

##### **2.2.4.1 Cevher zenginleştirme**

Gravimetrik seperasyon ve/veya flotasyon işlemleri refrakter cevherlerin zenginleştirilmesinde sıklıkla uygulanan cevher zenginleştirme yöntemleridir. Pirit, arsenopirit ya da diğer sülfürlü mineraller, altının sülfür yapısı içinde kilitli olarak kaldığı, flotasyona uygun ve en sık karşılaşılan refrakter altın cevheri türleridir. Bu tür cevherler siklon yardımıyla bir ön zenginleştirme işleminde geçirildikten sonra flotasyona uygun tane boyutuna getirmek için tekrar öğütülürler. Verimli bir flotasyon için, Siklondan gelen cevherin % 90'ının -325 mesh tane boyutuna getirilmesi gerekir. Bugüne kadar yapılan laboratuvar ve pilot ölçekte flotasyon testlerinde % 90-95'lik verimlere ulaşılmıştır [2].

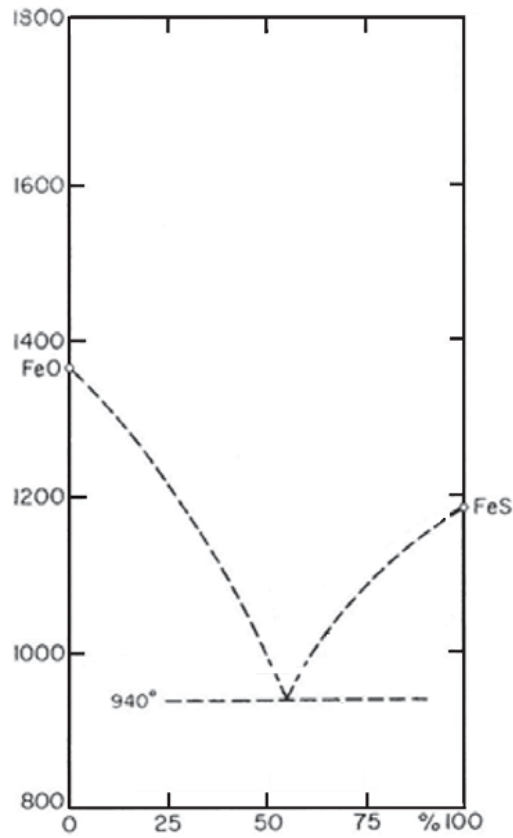
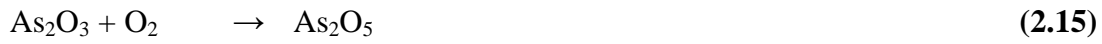
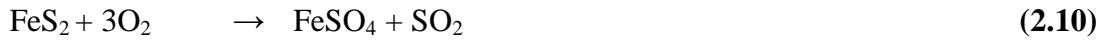


Şekil 2.7 : Refrakter altın cevherlerinin üretim prosesleri [2].

#### 2.2.4.2 Kavurma (yüksek sıcaklık oksidasyonu)

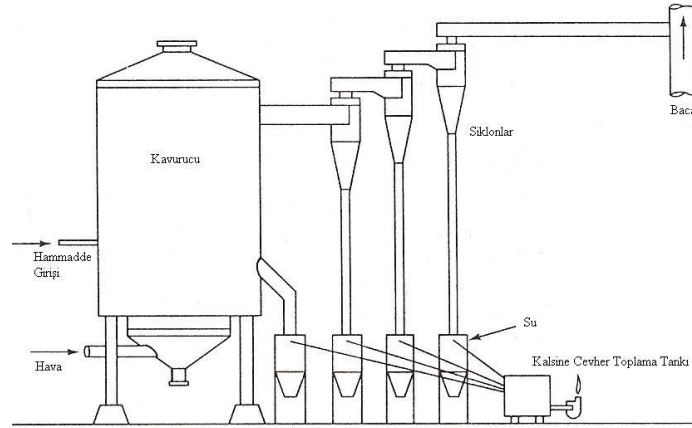
Bu proses, altın tanelerinin içinde buldukları kükürlü bileşiklerin parçalanması ve/veya karbonlu bileşiklerin parçalanıp cevherden uzaklaştırılması için siyanür liçi öncesi uygulanan en önemli işlemlerden bir tanesidir. Kavurma esnasında gerçekleşen reaksiyonlar çok kuvvetli bir biçimde ekzotermiktir ve “flaş kavurma” oluşup kalsinenin ergimesinden kaçınmak gerekir. Aşağıda kavurma esnasında oluşabilecek reaksiyonlara dair bazı örnekler verilmiştir [2].





Şekil 2.8 : FeO-FeS ikili denge diyagramı [23].

Kavurma esnasında meydana gelen aşırı ekzotermik reaksiyonlar, fırın sıcaklığının kontrol edilmesini oldukça zorlaştırmaktadır ve cevherin partikül yüzeylerindeki sıcaklık, fırın atmosferinden yüzlerce derece daha fazladır. Piritik cevherler için FeO ile FeS arasında 940 °C’de ötektik bir nokta mevcuttur (Şekil 2.8). Partikül yüzeylerinde bu sıcaklığa ulaşılmaması için fırın atmosferinin çok daha düşük sıcaklıklarda olması gereklidir. Piritik ve arsenopiritik refrakter altın cevherleri üzerinde yapılan çalışmalar 650 °C’ye kadar olan sıcaklıklarda çalışılması gerektiğini ortaya koymuştur. Döner ve flaş tip gibi birçok farklı sistemle çalışan kavurma fırınları mevcuttur, ancak günümüzde en yaygın olarak kullanılan teknoloji akışkan yataklı fırınlardır [2].



**Şekil 2.9 : Akışkan yataklı kavurucu [2].**

### 2.2.4.3 Yüksek basınç oksidasyonu

Altının sülfürlü bileşiklerle beraber bulunduğu durumlarda çok sıklıkla kullanılan bu prosesin avantajları; oksitleme sonucu kavurmadan daha yüksek verim elde edilmesi, As ve Pb’ye karşı daha düşük hassasiyet ve proses sonucu çevreye verilen zararın kavurma ile kıyaslandığında çok daha düşük olmasıdır [21].

225 - 245 °C aralığında yapılan bir yüksek basınç oksidasyonunun sonucunda, sülfürlü refrakter altın cevherlerinden siyanür liçi sonrası altın verimini % 92-99.5 oranlarına çıkarmak mümkündür. Otoklavlarda farklı sıcaklık ve oksitleyiciler ile gerçekleştirilen bir prosestir [2].

#### **2.2.4.4 Biyolojik oksidasyon**

Bu yöntem yüksek sıcaklık ve basınç altında yapılan oksitleme işlemlerine bir alternatif niteliğindedir. Nispeten yeni olan bu yöntemin, altın kazanımı ve proses ekonomikliğı bakımından diğer yöntemlerle aynı veya daha iyi sonuçlar vermektedir. Proses temel olarak, ‘‘Thiobacillus ferrooxidans’’ olarak adlandırılan bir bakteri türünün, asidik koşullar altında sülfürlü bileşikler oksitlemesidir. Bu bakteri türü piritik ve arsenopiritik cevherlerde yaşayabilir ve kolayca çoğalabilir. Tek dezavantaj bakterinin 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda aktifliğini yitirmesidir. Sülfürlü cevherlerin oksidasyonu ekzotermik olduğu için ısı artışı kaçınılmazdır ve bakteri liçi sisteminin bir soğutma sistemi ile takviyesi zorunludur [2].

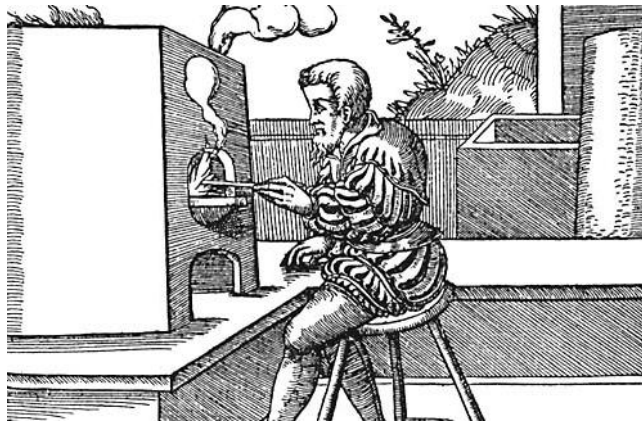
Şimdiye kadar anlatılan yöntemler, siyanür liçi öncesi cevhere refrakterlik özelliğı veren etkenlerin ortadan kaldırılması ile ilgilidir. Bunların haricinde direk olarak refrakter cevherlerden altın üretimini amaçlayan, oksijen basıncı altında alkali ortamda siyanürleştirme, karbon ile çözümlendirme ve özel reaktif ilaveleri ile liç gibi üretim prosesleri de bulunmaktadır [21].

### 3. ATEŞ ANALİZİ

#### 3.1 Ateş Analizinin Tanımı ve Tarihçesi

Ateş analizi (fire assay), altın, gümüş ve platin grubu metallerin cevher ve konsantrelerinin analizlerinde, çok yaygın olarak kullanılan ve en güvenilir sonuçları veren analiz yöntemlerinden bir tanesidir. Temel olarak bu metod, soy metallerin ergimiş metalik kurşun fazında çözünürlüklerinin olması, buna karşılık uygun curuf kompozisyonlarında çözünürlüklerinin olmayışı ile ilgilidir. Ergimiş haldeki soy metalleri içeren kurşun ve soy metal içermeyen curuf fazları, aralarındaki büyük yoğunluk farkından dolayı kolayca birbirlerinden ayrılabilirler [6].

Ateş analizini temel prensipleriyle M.Ö. 4000'li yıllardan beri bilinmekte ve uygulanmaktadır. Yaygın olarak kullanılmaya başlanması M.Ö. 1350 yılı civarından itibaren Babil Krallığı ile birlikte olmuştur. Altının toplayıcı bir faz olan kurşun ile ekstrakte edilmesi ile başlayan ve küpelyasyon olarak bilinen, kurşun fazının oksitlenerek uzaklaştırılması ve soy metallerden oluşan bir boncuğun elde edilip karakterize edilmesi kademelerini içeren bir prostedir. Ateş analizinin tarihsel olarak incelenmesi bile tek başına çok önemli bir inceleme konusudur. İlk detaylı tanımlamalara Bringuccio (1540) ve Agricola'nın (1556) kitaplarında rastlanılmaktadır [3].



**Şekil 3.1** : Agricola'nın (1556) yazdığı De Re Metallica adlı kitaptan; altının ateş analizinin tasviri [24].

### 3.2 Ateş Analizi Uygulamaları

Ateş analizinde kullanılacak cevher numunelerinin hazırlanmasında “külçe etkisi” (nugget effect) önemle üzerinde durulması ve kaçınılması gereken bir problemdir. Eğer bir altın cevherinin içerdiği altın miktarı 4 g/ton veya bu değerden daha düşük ise altın tanelerinin, cevher tane boyutundan ve altın tanelerinin tane boyutundan bağımsız olarak, homojen bir şekilde cevherin içerisinde dağılmamış olduğu literatürde bildirilmektedir ve bu durum külçe etkisi olarak isimlendirilir. Külçe etkisi cevherden alınan örneklerin analiz sonuçlarında büyük miktarlarda sapmalara neden olabilmektedir. Çözüm olarak, cevheri daha iyi temsil etmesi için daha fazla miktarlarda örnekler alınmakta ve kullanılmaktadır. Ancak ateş analizinde genellikle kullanılan numune miktarı, öğütülmüş, homojenleştirilmiş ve kurutulmuş cevherin 25 gramı kadardır. Bunun haricinde 1 assay-ton olarak isimlendirilen 30 g cevherde aynı sıklıkta kullanılmaktadır. Kullanılacak örnek miktarını belirleyen en önemli parametreler, ergitmede kullanılacak pota hacmi, ergitme fırınının hacmi ve uygun görülen proses süresidir [3].

Ateş analizi, ergitme ve küpelyasyon aşamalarını içeren iki kademeli bir prosestir. İlk kademede belirli bir miktarda cevher ya da konsantre örneği, öğütülür ve litarj (PbO), redükleyici ve uygun bir flaks bileşimi ile karıştırılıp ergitilmektedir [6,25].

Litarj, hem soymetalleri içerisinde toplayan metalik kurşun fazının kaynağı hem de kolayca ergiyebilen basit bir flaks olarak görev yapmaktadır [6,25].

Litarjdan metalik kurşunun redüklenmesi için genellikle un veya şeker redükleyici olarak kullanılır. Ayrıca redükleyiciler cevherin yapısındaki metal oksitlerin daha az kararlı oksitler oluşturmasına yardımcı olur [6,25].

Uygun flaksların seçimi ateş analizi için büyük önem taşımaktadır. Flakslar, cevherin içerisindeki gang mineralleri ile bileşik yapacak ve düşük sıcaklıklarda ergiyip, akışkan olabilecek bir curuf fazı elde edebilecek şekilde seçilmektedir. Örneğin gang asidik bir mineral olan silikadan ( $\text{SiO}_2$ ) oluşuyorsa, CaO, MgO, NaOH,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gibi bazik flakslar seçilir. Eğer gang, bazikse; demir oksitler, mangan oksitler, sodyum veya potasyum içeriyorsa silika ve boraks gibi asidik flaks bileşenleri seçilir. Curuf özelliklerini iyileştirici bazı bileşenler de flaks bileşimine ilave edilebilir. Örneğin, fluspatın ( $\text{CaF}_2$ ) curufların çoğunda akışkanlığı iyileştirici etkisi vardır [6,25].

Ergime esnasında, 500-550 °C aralığından itibaren litarj metalik kurşuna redüklenmeye başlar. Aynı sıcaklıklarda boraks da ergimeye ve cevherin yapısındaki bazik bileşenler ile birleşerek camsı bir curuf oluşturmaya başlar. 700 °C'nin çok az

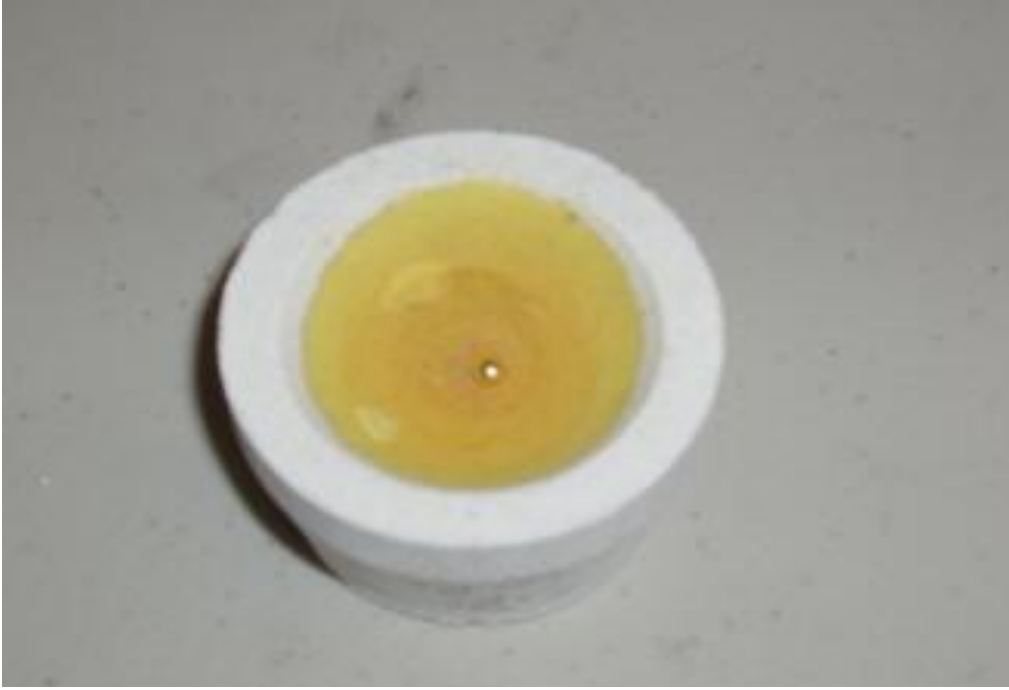


**Şekil 3.2 :** Ateş analizinin ergitme kademesi [26].

üzerindeki sıcaklıklardan itibaren silika ve kurşun oksit birleşerek camsı ve viskoz bir curuf oluştururlar. Bu oluşum gang minerallerinin dekompoze olmasını engelleyip curufu bir arada tutması için özellikle istenen bir durumdur. Sıcaklığın daha da yükselmesi ile beraber curuf viskozitesini yitirir ve metalik kurşun damlacıklarının potanın dibine doğru hareket etmesini engellemeyecek şekilde sıvılaşır. Uygulamada en yüksek sıcaklığın 1100 °C olduğu literatürde bildirilmektedir. Ergitme işleminin sonunda ergimiş metal ve curuf karışımı konik bir kalıba dökülür ve soğutulur. Soğutmadan sonra, yüksek yoğunluğundan dolayı kalıbın dibinde yer alan ve soy metalleri içinde toplamış olan metalik kurşun fazı, gang mineralleri ve flaksları içeren camsı curuf fazından kolayca ayrılabilir [6,25].

Ergitme işlemi sonunda elde edilen metalik kurşun fazının içerisindeki soy metaller, küpelyon olarak isimlendirilen bir işlemle metalik kurşundan ayrılır. Bu işlem, küpel adı verilen gözenekli potaların içerisinde gerçekleştirilen oksitleyici bir ergitme işlemidir. Küpeller genellikle kemik külünden yapılan, ergimiş litarji

absorplayabilen ancak ergimiş kurşunu absorplamayan potlardır. Metalik kurşunun büyük kısmı, kurşun oksitinin ergime sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda küpel tarafından emilir. Çok küçük bir kısmı ise gaz fazına geçer. Küpelasyon işleminden



**Şekil 3.3** : Küpelasyon işlemi sonucunda küpelin dibinde kalan soy metal içeren boncuk [27].

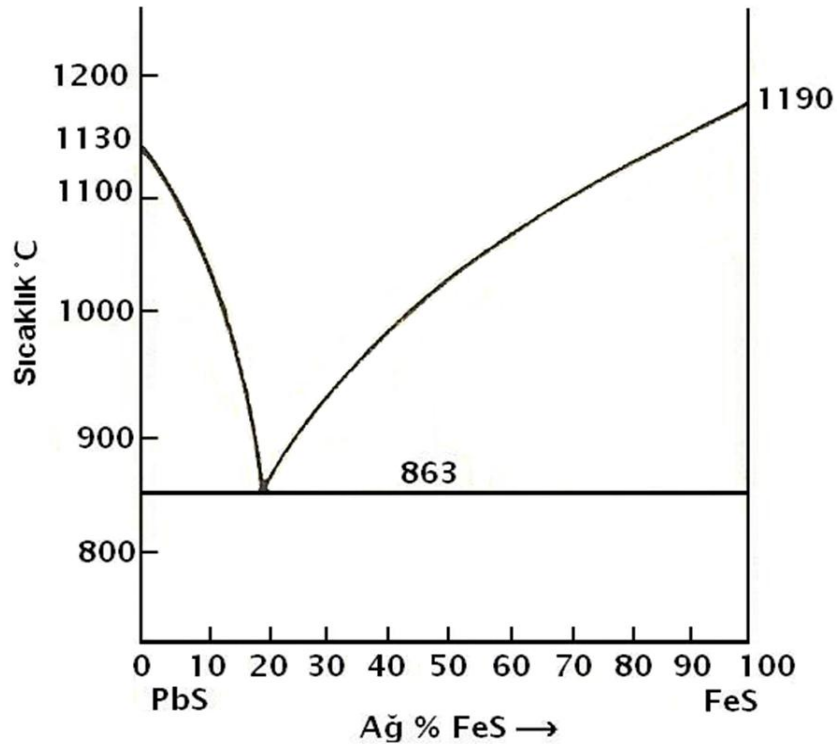
sonra küpelin dibinde sadece soy metalleri içeren boncuk şeklinde bir alaşım kalır. Boncuğa, içeriğindeki gümüşün uzaklaştırılması için  $\text{HNO}_3$  liçi uygulanır. Liç sonrası kalan metal, altın, gümüş ve platin grubu metalleri içermektedir (Şekil 3.3). Kalıntı metal tavlınır ve çeşitli analiz metodları ile içerisindeki soy metallerin miktarları belirlenir [6,25].

### 3.3 Kükürt İçeren Refrakter Altın Cevherlerinin Ateş Analizi

Matlar birbiriyle kimyasal bileşikler, katı ve sıvı çözeltiler ve ötektik karışımlar yapabilen çeşitli metal sülfür karışımları olarak tanımlanmaktadır. Bir mat fazı, farklı metal sülfürlerden oluşsa dahi kendi içinde bir homojenlik arz eder. Matlar, curuf fazı içerisinde neredeyse hiç çözünmezler, spays ve metal fazları içerisinde de çok düşük mertebelerde bir çözünürlüğe sahiptirler [1,28].

Ateş analizinde, sülfürlü minerallerdeki (pirit, kalkopirit, argentit, vb.) kükürt içeriği, ergitme esnasında mat fazı oluşumuna sebep olur. Kurşun, kükürt ile kolaylıkla

bileşik yapan ve ergitme esnasında mat fazının içerisinde yer alan bir metaldir. Kurşun matlarının kenar diyagramlarından biri olan PbS-FeS ikili denge diyagramı Şekil 3.4'te gösterilmektedir. Bu sistem %20 FeS içeriğinde, 863 °C sıcaklıkta bir ötektik noktaya sahiptir. Ayrıca metalik kurşunun mat fazı içerisinde tek başına çözünürlüğü de bulunmaktadır. Sülfürlü minerallerin ergitilmesi esnasında ya da ergitme ortamına kükürt ilavesi olduğunda sistemde bulunan kurşun, bir kurşun-kurşun sülfür karışımı halinde mat fazının içerisinde yer almaktadır. Metalik kurşun fazının daha fazla olduğu durumlarda dahi, küpelyon öncesi elde edilecek metalik kurşun düğmenin içerisinde yer alan kurşun sülfür, onun mat fazından ayrılmasını güçleştirmekte ve metal düğmenin kırılabilirliğini arttırmaktadır. Bu da ateş analizi esnasında kurşun fazı ve dolayısıyla soy metal kayıplarına sebep olmaktadır. Ayrıca, kükürt içeriği, yaş analiz metodlarında soy metallerin dalga boyları ile çakışmakta ve sağlıklı sonuçlar elde edilmesine engellemektedir [1,7].

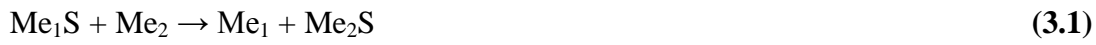


Şekil 3.4 : PbS- FeS ikili denge diyagramı [28].

Metalik faz içerisinde toplanan kurşun miktarının mümkün olduğunca artırılması ve mat fazındaki kurşunun sebep olduğu soy metal kayıplarının önüne geçilmesi kükürdün elemine edilmesi ile mümkündür. Ateş analizi öncesi cevhere total oksitleyici kavurma uygulamak, ergitmede kullanılan flaks bileşimine oksitleyici

bileşenlerin ilavesi ve şarja demir ilavesi, ergitme sistemindeki kükürdün elemine edilmesi için sıklıkla kullanılan metodlardır [1,7].

Ateş analizinden önce cevhere uygulanacak total oksitleyici kavurma ile sağlıklı sonuçlar almak mümkün olsada ortaya çıkan SO<sub>x</sub> gazları, kullanılan teçhizat için son derece korozif ve analizi yapan personel açısından ise sağlıksız koşullar oluşmasına sebep olmaktadır. Buna alternatif olarak gösterilebilecek yöntemler ise oksitleyici flakslar kullanmak veya ateş analizinde, aşağıdaki reaksiyon ile özetlenebilen, ergimiş fazlarda redüksiyon (Çökeltme, Niederschlag) prosesini uygulamaktır [1,7,25].



Ergimiş fazlarda redüksiyon, temel olarak 3.1 numaralı reaksiyon ile ifade edilebilen bir metalotermik redüksiyon prosesidir. Çelik üretiminde deoksidasyon ve antimon üretim prosesleri en yaygın uygulama alanları arasında gösterilmektedir. 1100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sülfürlü bir antimon cevheri olan Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Crudum) şarja ilave edilen demir ile redüklenmekte ve potanın üst kısmında düşük miktarlarda antimon içeren demir esaslı bir mat oluşurken dip kısmında ise metalik antimon oluşmaktadır (Reaksiyon 3.2) [28].



Ergimiş fazlarda redüksiyon prosesinin ateş analizi uygulamasında, şarja ilave edilen demir, mat fazının içerisinde yer alan kurşun ile yer değiştirir ve böylelikle kurşunun tekrar metalik duruma geçmesini sağlamaktadır. Demir kaynağı olarak kullanılan demir çivilerden dolayı bu yöntem “Çivi Metodu” olarak da isimlendirilmektedir. Bu metod, piritik cevherlerin geleneksel ateş deneyi uygulamalarından güvenilir sonuçlar elde etmek için oldukça uygundur [1,7,25].

#### **4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

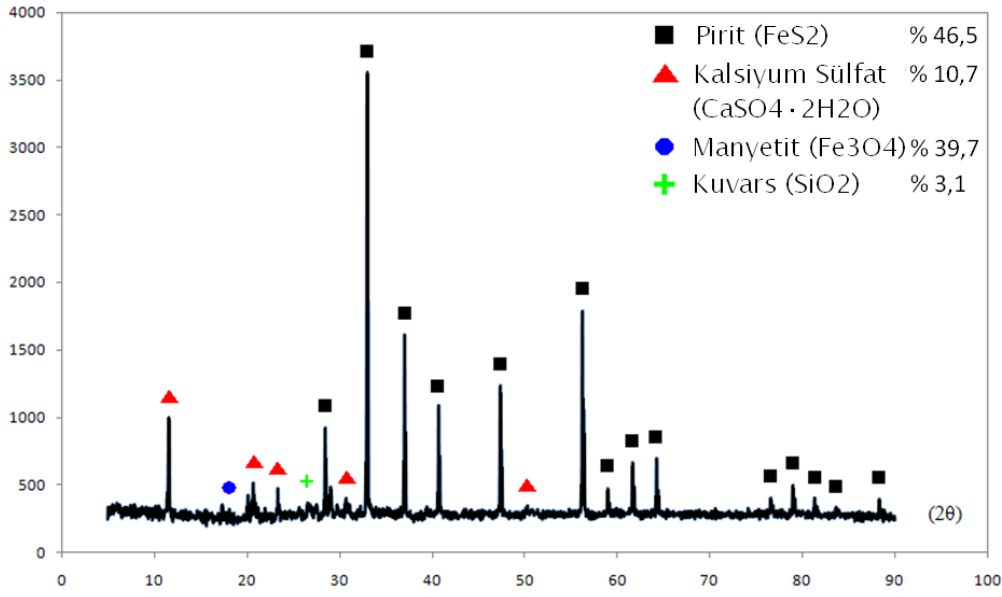
Bu çalışma, altın cevherlerinin soy metal içeriklerini analiz etmek için kullanılan yöntemlerden biri olan ateş analizinin, piritik refrakter altın cevherlerinin Au ve Ag analizleri için optimize edilmesi amacı ile yapılmıştır. Cevherlerin kavurma işleminde sonra yapılan ateş analizi ile çivi metodu olarak da adlandırılan demir ilavesi ile yapılan ateş analizlerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve uygun sıcaklık, demir ve flaks ilavesi gibi değişkenlerin belirlenmesine çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalar sırasında piritik refrakter altın cevherleri, kurşun oksit (PbO), redükleyici olarak un, çeşitli flakslar ve demir kaynağı olarak da demir çiviler kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm hammaddeler ile ekipmanlara ait özellikler ve deneysel çalışmaların yürütülüş şekilleri bu bölümde anlatılacaktır.

##### **4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler**

Yapılan deneylerde Elazığ-Keban bölgesine ait piritik refrakter altın cevherleri kullanılmıştır. Kullanılan cevhere ait XRD (X-Işınları difraksiyon spektrometresi) paterni Şekil 4.1'de, AAS (Atomik absorpsiyon spektrometresi), ICP (İndüktif kuplajlı plazma spektrometresi) ve XRF (X-Işınları floresans spektrometresi) ile elde edilmiş kantitatif analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Cevherin stereo mikroskop görüntüsü Şekil 4.2'de, ön hazırlama işlemlerinden sonraki elek analizi sonuçları ve elek analizinden yola çıkarak elde edilen ortalama tane boyutu sırasıyla Çizelge 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.

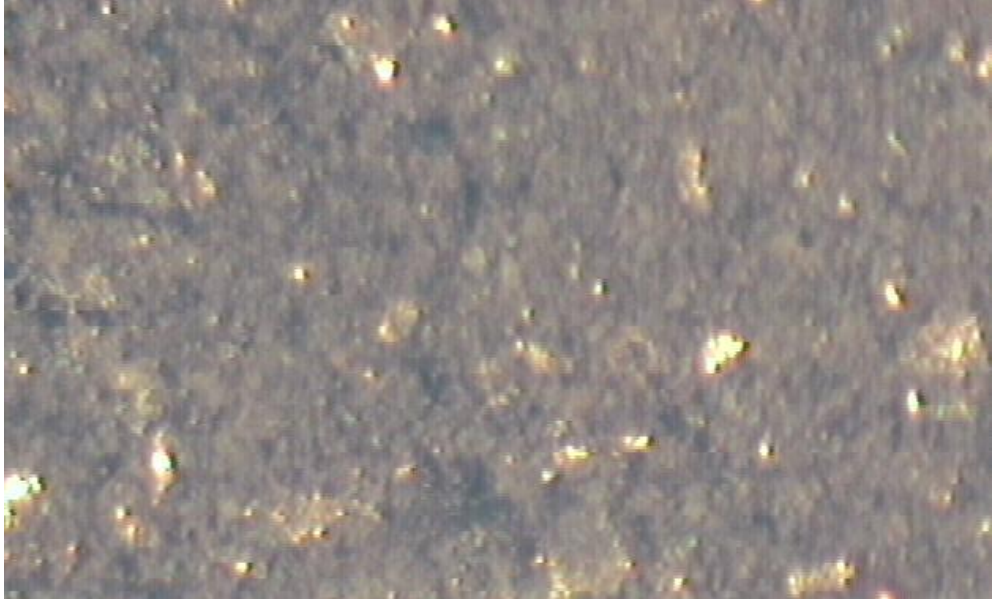
Deneysel çalışmalarda soy metallerin içerisinde toplanacağı metalik kurşun fazı PbO'nun (Litarj), redükleyici olarak kullanılan un ile redüklenmesiyle elde edilmiştir. Flaks olarak, bazik flakslar; sodyum karbonat (soda külü,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sodyum tetra borat dekahidrat (boraks,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), sodyum peroksit ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) ve asidik bir flaks olan  $\text{SiO}_2$  kullanılmıştır. Kullanılan flaksların tamamı teknik kalitededir. Demir kaynağı olarak da demir çiviler şarja ilave edilmiştir.



**Şekil 4.1 :** Deneylerde kullanılan piritik refrakter altın cevherlerinin XRD (X-Işınları difraksiyon spektrometresi) paterni.

**Çizelge 4.1 :** Deneylerde kullanılan piritik refrakter altın cevherlerinin kantitatif analiz sonuçları.

Bileşen	Miktar (%)
Fe	40,4
S	28,8
Si	4,26
Ca	2,94
Al	1,37
P	0,50
As	0,10
Cl	0,09
Mn	0,08
Ti	0,05
Cu	0,04
Cr	0,03
Pb	0,03
Sr	0,02
Balans	21,2
Au	Limit Altı
Ag	0,0025



**Şekil 4.2 :** Deneilerde kullanılan piritik refrakter altın cevherinin stereo mikroskop görüntüsü (110X).

**Çizelge 4.2 :** Kırma ve öğütme sonrası piritik refrakter altın cevherinin elek analizi.

Elek Açıklığı (mesh)	Miktar (%)	$\Sigma$ Elek Üstü (%)	$\Sigma$ Elek Altı (%)
+35	4,9	4,9	100
-35 +60	13,6	18,5	95,1
-60 +100	15	33,5	81,5
-100 +140	10,5	44	66,5
-140 +200	10,2	54,2	56
-200 +270	10,9	65,1	45,8
-270 +325	12,6	77,7	34,9

**Çizelge 4.3 :** Kırma ve öğütme sonrası piritik refrakter altın cevherinin ortalama tane boyutu.

Elek Açıklığı (mesh)	Ortalama Tane Boyutu (X, $\mu\text{m}$ )	Miktar (M, %)	X·M
+35	750	4,9	3675
-35 +60	375	13,6	5100
-60 +100	200	15	3000
-100 +140	128	10,5	1344
-140 +200	90,5	10,2	923,1
-200 +270	64	10,9	697,6
-270 +325	49	12,6	617,4

$X_{wm}$ : Tüm hammaddenin ortalama tane boyutu

$X$  : Belirli bir elek aralığındaki hammaddenin ortalama tane boyutu

$M$  : Belirli bir elek aralığındaki hammaddenin miktarı

$$X_{wm} = \frac{\sum X \cdot M}{\sum M} = \frac{15858,8}{100} = 158,5 \mu\text{m}$$

Çizelge 4.2 ve 4.3'ten yola çıkarak cevherin ortalama tane boyutu 158,5  $\mu\text{m}$  olarak bulunmuştur.

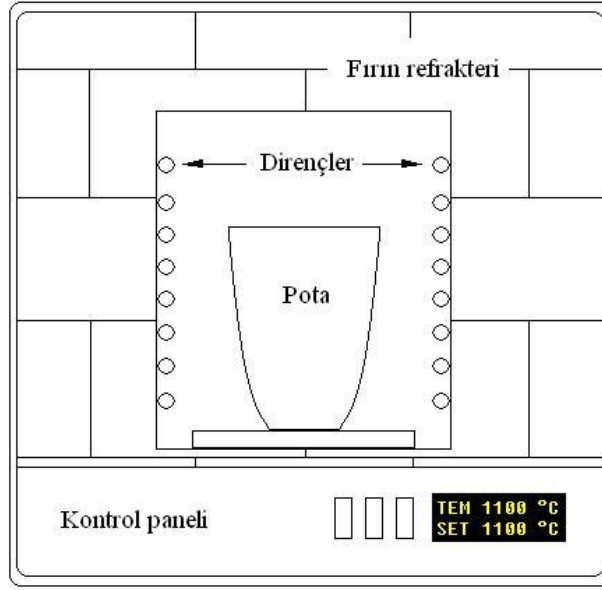
## 4.2 Deneysel Çalışmalar ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar ve Potalar

Ön hazırlama işlemleri esnasında cevher sırasıyla, çeneli ve merdaneli kırıcı ve halkalı öğütücü kullanılarak uygun tane boyutuna indirilmiştir. Elek analizleri Octagon 200 marka, ro-tape tipi otomatik elek kullanılarak yapılmıştır.

Cevher karakterizasyonu için; PANalytical, PW3040/60 model X-Işınları difraksiyon spektrometresi (XRD), Thermo SCIENTIFIC, Niton XL3t model X-ışınları floresans spektrometresi (XRF), Perkin Elmer, Analyst 800 model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), JY, 138 ULTRACE model indüktif kuplajlı plazma spektrometresi (ICP) ve Eltra model kükürt-karbon cihazı kullanılmıştır. Ayrıca elde edilen metal ve mat fazlarının karakterizasyonlarında XRD ve XRF, proses sonucu elde edilen altın-gümüş alaşımı boncukların tartımlarında Sartorius marka beş-sıfır hassasiyetinde elektronik tartı ve karakterizasyonlarında AAS ve ICP kullanılmıştır.

Cevhrelere uygulanan total oksitleyici kavurma işlemleri, laboratuvar ölçeğinde Protherm, 120/7 model elektrik dirençli kamara tipi fırın (Şekil 4.3) ve yarı pilot ölçekte döner fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Protherm kamara fırın, ateş analizinin ergitme ve küpelasyon kademelerinde de kullanılmıştır.

Ateş analizinin ergitme kademesi, Atlantic marka şamot potalar ve küpelasyon kademesi de yine Atlantic marka 300 g'lık MgO küpeller içerisinde gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.3 :** Kamara tipi elektrik dirençli fırının şematik görüntüsü.

### 4.3 Deneylerin Yapılışı

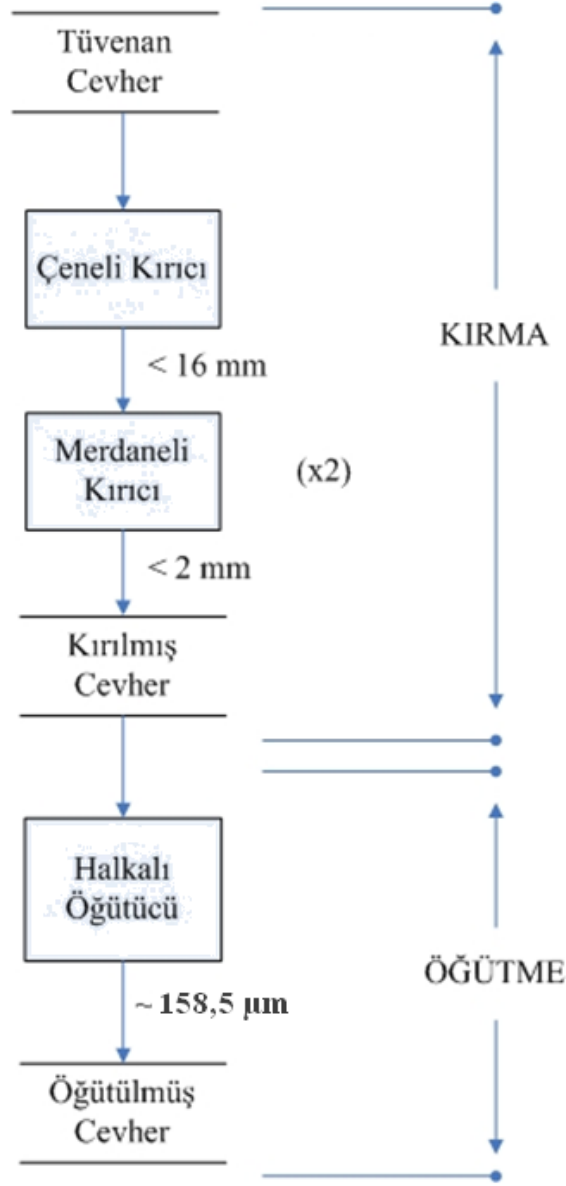
Keban/Elazığ bölgesi piritik refrakter altın cevherlerinin kullanıldığı bu çalışmada, cevherlerin altın içeriklerinin ateş analizi yoluyla ölçümlerinin optimizasyonu amaçlanmıştır. Alınan cevher örnekleri tane boyutu küçültüldükten sonra homojenize edilmiş ve ateş analizinin ergitme aşamasında oluşan kurşun sülfür matından kuşunu metalik faza redüklemek için ergitme sistemine farklı sıcaklıklarda demir ilave edilmiştir. Ölçülen en yüksek altın ve gümüş değerlerinin hangi sıcaklık ve demir ilavelerinde olduğu tespit edilmiştir. Buradan elde edilen en uygun sıcaklık ve demir ilavesi değerlerinin flaks bileşiminde yapılacak değişikliklerle daha da iyileştirilmesine çalışılmıştır.

#### 4.3.1 Ön hazırlıklar

Tüvenan cevherin kırma işlemleri, İTÜ Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Pilot Tesisinde bulunan çeneli ve merdaneli kırıcılar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çeneli kırıcıdan sonra 16 mm.'ye düşürülen cevher tane boyutu, iki kez merdaneli kırıcıdan geçirilerek yaklaşık 2 mm.'ye indirilmiştir.

Elde edilen cevher dörtleme yoluyla homojenize edilmiş ve daha sonra tane boyutunun daha da küçültülmesi amacıyla İTÜ, Kimya-Metalurji fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Üretim Laboratuvarlarında bulunan halkalı

öğütücü ile öğütülmüştür. Tane boyutu küçültme işlemlerine ait akım şeması Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4 : Cevher tane boyutu küçültme akım şeması.

#### 4.3.2 Kavrulmuş cevherin ateş analizi

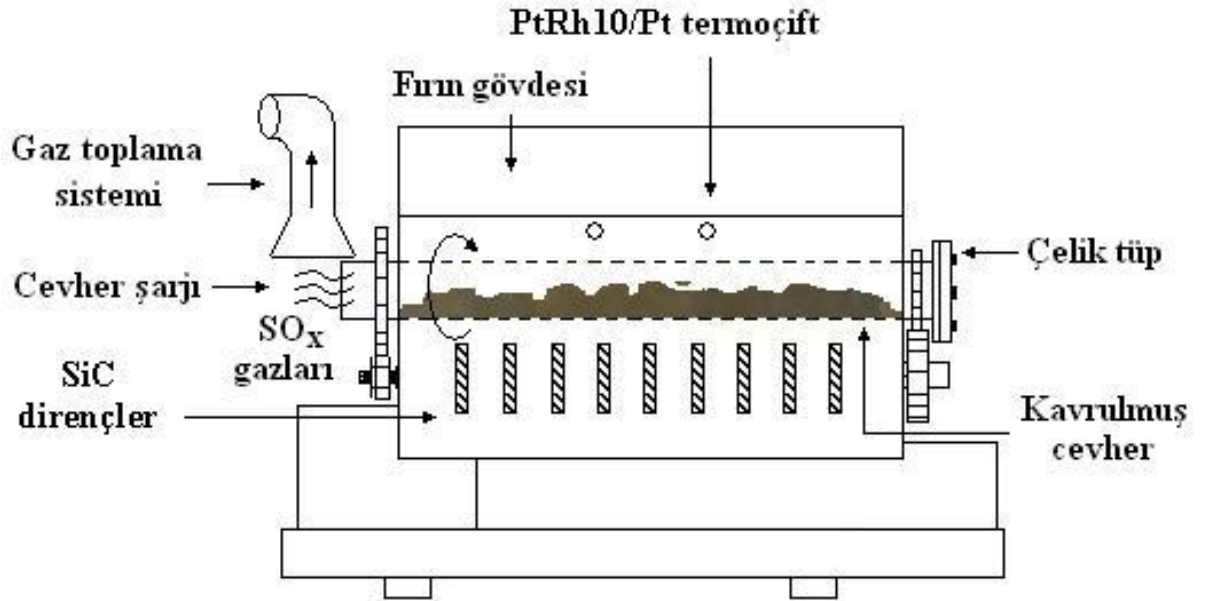
100 g cevher kamara tipi fırın içerisinde, şamot bir pota kullanarak, 950 °C'de 2 saat süre ile kavrulmuştur. İşlem sonrası 70,13 g kavrulmuş cevher elde edilmiş ve bu cevherin 50 g'ı altın ve gümüş içeriğinin belirlenmesi için ateş analizine tabi tutulmuştur. Aynı cevherin 1 kg'ı döner fırın kullanarak yine 950 °C'de 2 saat süre ile paslanmaz çelik tüp kullanarak kavrulmuştur (Şekil 4.5). Cevherin ateş analizinin ergitme kademesinde kullanılan şarj bileşimi Çizelge 4.4'te gösterilmektedir. Şarj

bileşimi kamara tipi fırında, 1100 °C’de ön ısıtılmış şamot pota ile 1 saat süre ile ergitilmiştir (Şekil 4.7). 1 saatin sonunda fırından çıkarılan potalar havada soğutulmuş ve oluşan curuf ve metal fazları pota kırılarak birbirinde ayrılmıştır.

**Çizelge 4.4 :** Kavrulmuş cevherin ateş analizininin ergitme aşamasında kullanılan şarj bileşimi.

Bileşen	Miktar (g)
Cevher	50
PbO	150
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	25
SiO <sub>2</sub>	50
Karbon Kaynağı (Un)	7,5

Ergitme sonucunda elde edilen curuf fazı öğütülerek XRF ile analiz edilmiştir. Metalik kurşun fazının içerdiği soy metal miktarını öğrenmek için ise kurşun düğmeye küpelasyon uygulanmıştır.



**Şekil 4.5 :** Döner fırın kullanılarak yapılan kavurma işleminin şematik gösterimi.

Küpelasyon yine kamara tip fırının içerisinde 950 °C’de MgO küpeller kullanarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8). Küpelasyon sonucu elde edilen soy metal içeren boncuk (Şekil 4.9), gümüş içeriğini uzaklaştırmak için HNO<sub>3</sub> ile liç edilmiştir. Geride kalan kalıntı kral suyunda çözüldükten sonra kral suyu çözeltisi (1/3 : HNO<sub>3</sub> /

HCl, mol) içerisindeki altın ve platin grubu metallerin, HNO<sub>3</sub> çözeltisi ise içerisindeki gümüş miktarının öğrenilmesi amacıyla ICP ile analiz edilmiştir.

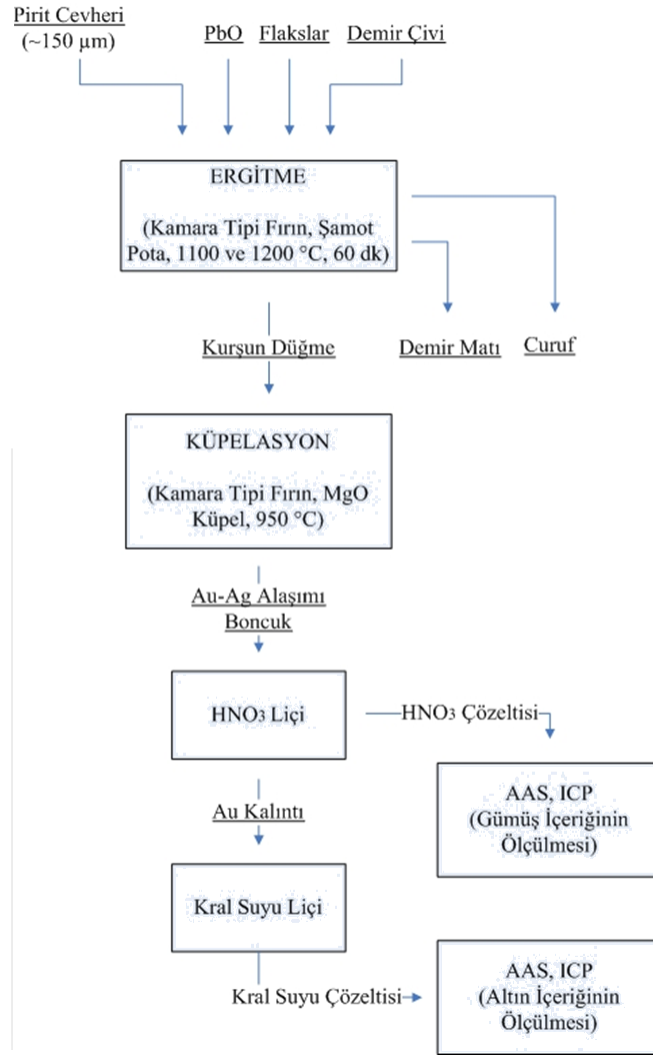
#### 4.3.3 Ateş analizinin ergitme aşamasında farklı sıcaklıklarda ve çeşitli miktarlarda demir ilaveleri ile yapılan deneyler

Piritik refrakter altın cevheri PbO, un ve çeşitli flakslar ile karıştırılıp şarj bileşimi hazırlanmış, ayrıca 1100 °C’de yapılacak ergitme deneyleri için 0’dan 60 grama kadar 5’er gram aralıklarla, 1200 °C’de yapılacak ergitme deneyleri için 0’dan 60 grama kadar 10’ar gram aralıklarla demir kaynağı olarak demir çivi, ergitilecek şarja ilave edilmiştir. Yapılan deneylerin akım şeması Şekil 4.6’de gösterilmiştir. Ergitilmek üzere hazırlanan şarj bileşimleri Çizelge 4.5’de gösterilmiştir.

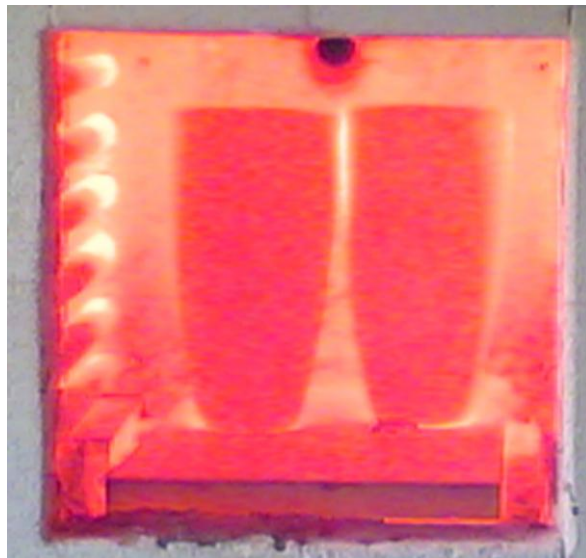
**Çizelge 4.5 :** 1100 ve 1200 °C’de yapılan deneylerde kullanılan şarj bileşimleri.

Bileşen	Miktar (g)
Cevher	50
PbO	150
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	25
SiO <sub>2</sub>	50
Demir Çivi (1100 °C)	0-5-10-15-20-25-30-35-40-45-50-55-60
Demir Çivi (1200 °C)	0-10-20-30-40-50-60

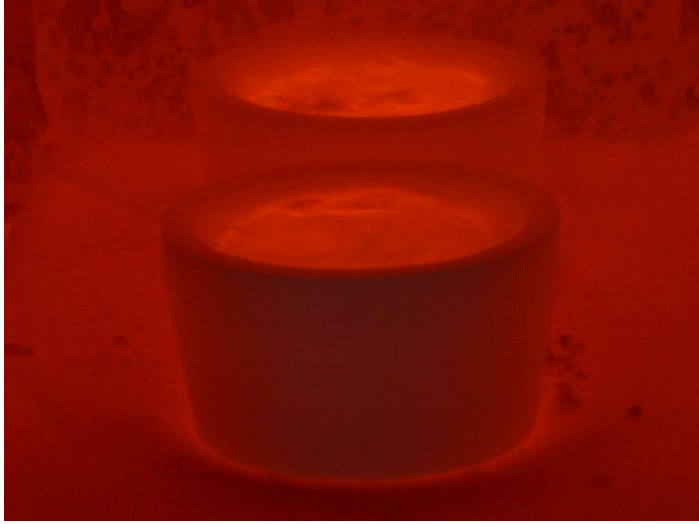
Şarj bileşimleri 1 saat süre ile kamara tipi fırın kullanarak şamot pota içerisinde ergitilmiş. Ergitme sonrasında potalar fırından çıkarılıp havada soğutulmuştur. Oluşan curuf, mat ve metal fazları, soğumuş pota kırılarak birbirinden ayrılmıştır. Oluşan bu fazların şematik olarak gösterimi Şekil 4.10’de verilmektedir. Curuf ve matlar öğütülüp XRF ile analiz edilmiş, kurşun düğmelerin soy metal içerikleri ise küpelyon prosesi ile ayrılmıştır. Küpelyon sonucu elde edilen soy metal alaşımı boncuklar sırasıyla HNO<sub>3</sub> ve kral suyu ile liç edilmiş ve çözeltiler ICP kullanarak analiz edilmiştir.



Şekil 4.6 : 1100 °C ve 1200 °C'de yapılan ateş analizi deneylerinin akım şeması.



Şekil 4.7 : Kamara tipi fırın kullanarak şarjın ergitilmesi.



**Şekil 4.8 :** Küpelasyon.



**Şekil 4.9 :** Küpelasyon sonrası elde edilen bir altın-gümüş alaşımı boncuk.

#### **4.3.4 Ateş analizinin ergitme aşamasında şarja farklı miktarlarda Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile yapılan deneyler**

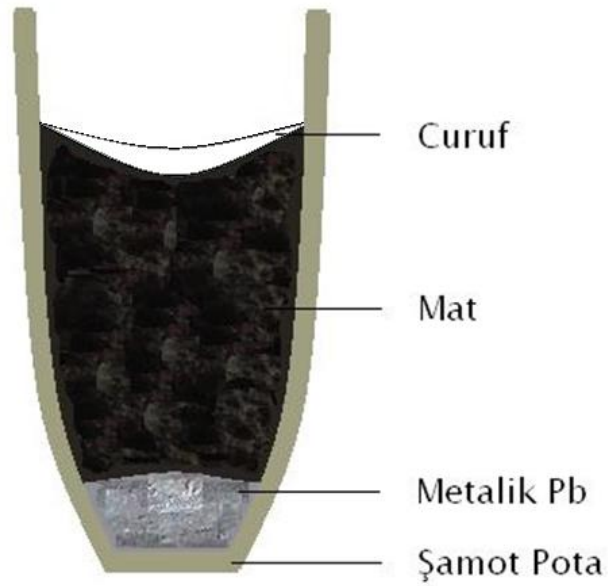
Cevher  rnekleri, PbO, un ve flaks ile karıştırılıp, 20 g ve 60 g demir çivi içeren şarj karışımları için 1100  C'de, farklı miktarlarda Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilaveleri ile ergitilmiştir. Hazırlanan şarj bileşimleri izelge 4.6'da gösterilmiştir. Ergitme işlemleri şamot pota kullanarak ve kamara tipi fırın içerisinde 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen curuf, mat ve metal fazları potalar soğutulduktan potalar kırılarak birbirinden ayrılmış ve curuf ve mat fazları  g t l p XRF ile karakterize edilmiştir. Kurşun düğmelerin soy metal içerikleri küpelasyon ile ayrılmış ve elde edilen

boncuklar sırasıyla HNO<sub>3</sub> ve kral suyu liçi ile çözeltiliye alınıp çözeltiler ICP’de okunmuştur.

**Çizelge 4.6 :** Ergitme şarjına farklı miktarlarda Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile yapılan deneylerde kullanılan şarj bileşimi.

Bileşen	Miktar (g)
Cevher	50
PbO	150
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	25
SiO <sub>2</sub>	50
Demir Çivi	20-60
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10-15-20-25-30



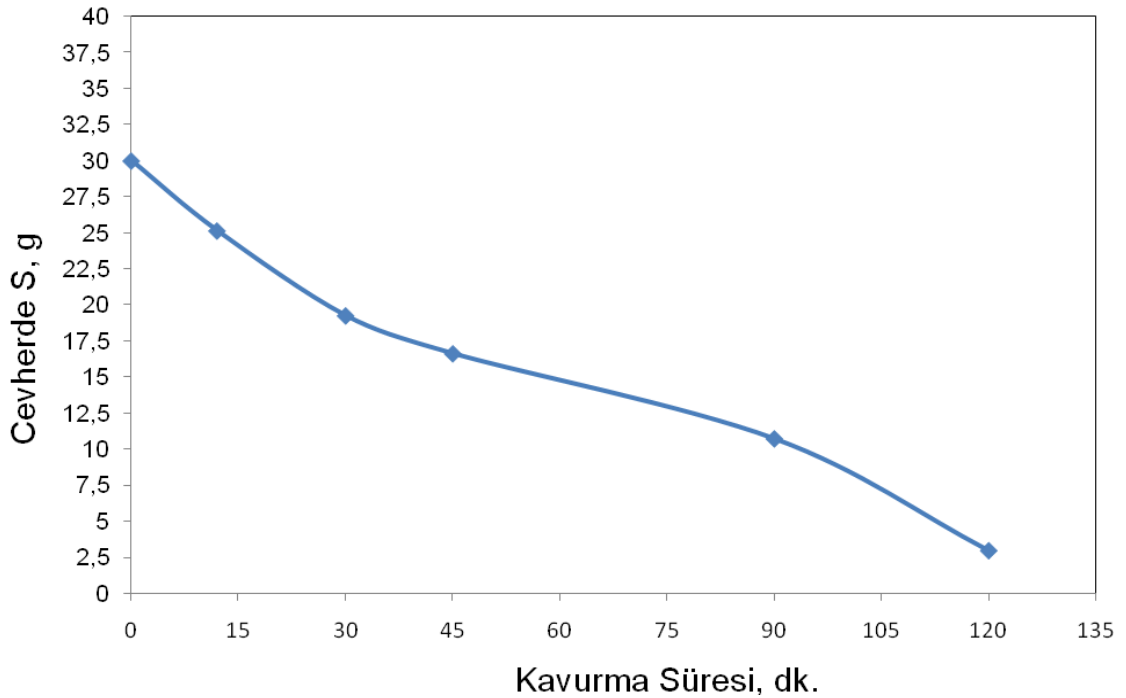
**Şekil 4.10 :** Piritik refrakter altın cevherlerinin ergitilmesi sonrasında pota içerisinde elde edilen farklı fazların şematik gösterimi.



## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

### 5.1 Kavrulmuş Cevherin Ateş Analizi Sonucu

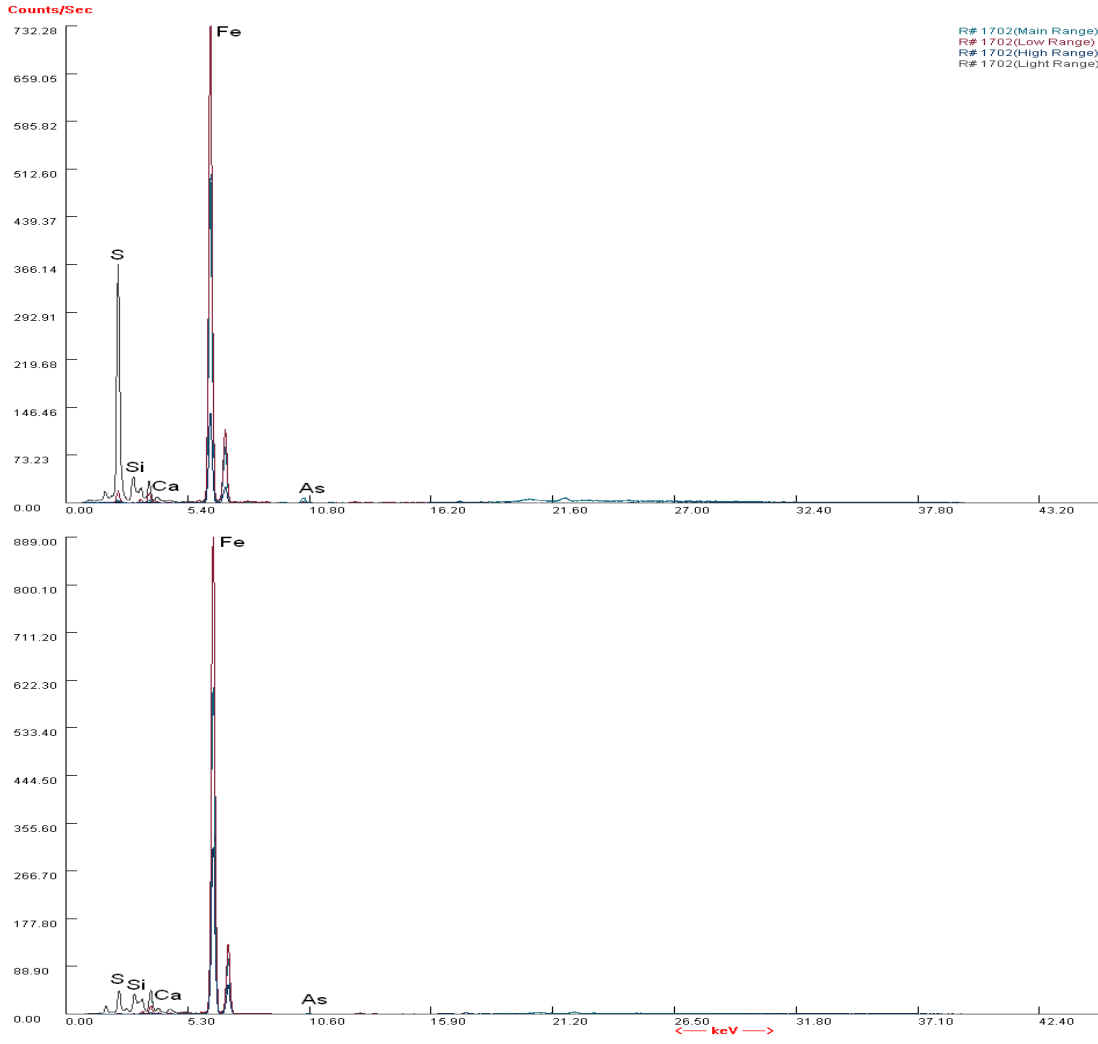
100 g Piritik refrakter altın cevheri, kamara tipi fırında 950 °C'de 2 saat süre ile kavrulmuş ve 70,13 g kavrulmuş cevher elde edilmiştir. Bu cevherin 50 gramının ateş analizi sonucunda sırasıyla elde edilen kurşun düğme ağırlığı, küpelyasyon sonrası altın-gümüş alaşımı boncuk ağırlığı ve bu boncuğun HNO<sub>3</sub> ile kalıntının ise kral suyu ile çözeltiye alınması sonucunda belirlenen Au ve Ag değerlerinin cevherdeki tenörüne çevrilmiş halleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Kavrulmuş cevherin ateş analizi tekrar edilmiş ve sonuçlar Çizelge 5.1'e eklenmiştir. Döner fırın kullanarak gerçekleştirilen total oksitleyici kavurma esnasında kükürt giderimi Şekil 5.1'de, tüvenan ve kavrulmuş cevherin XRF spektrumları Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.1 : Cevherin total oksitleyici kavurma sırasında kükürt içeriğinin değişimi.

Çizelge 5.1 : Kavrulmuş cevherin ateş analizi sonuçları.

Kurşun Düğme (g)	Au-Ag Alaşımı Boncuk (mg)	Cevherin Ölçülen Au İçeriği (ppm)	Cevherin Ölçülen Ag İçeriği (ppm)
105,29	0,91	1,18	16,85



**Şekil 5.2 :** Tüvenan ve kavrulmuş cevherin XRF spekturumları.

## 5.2 1100 ve 1200 °C'deki Ateş Analizlerine Demir İlavesinin Etkisi

Piritik refrakter altın cevherlerinin ateş analizinde, ergitme için en uygun demir ilavesi ve sıcaklığı bulmak için yapılan deneylerde, 50 gramlık cevher örnekleri flakslar ile karıştırılıp farklı miktarlarda demir ilaveleri ile 1100 ve 1200 °C'lerde ergitilmiştir. 1100 °C'de yapılacak deneyler için 0'dan 60 grama kadar 5'er gram aralıklarla, 1200 °C'de yapılacak deneyler için 0'dan 60 grama kadar 10'ar gram aralıklarla demir, şarja ilave edilmiştir.

Ergitme işlemleri sonucunda oluşan metalik fazların soy metal içeriği küpelasyon ile ile kurşun düğmelerden ayrılmıştır. Elde edilen altın-gümüş alaşımı boncuklar çözeltiye alındıktan sonra soy metal içeriklerinin tespiti için elde edilen çözeltiler ICP kullanarak analiz edilmiştir. Ateş analizleri sonucu elde edilen kurşun düğme ağırlıkları, küpelasyon sonucu elde edilen altın-gümüş alaşımı boncuk ağırlıkları ve

boncukların çözeltiliye alınıp ICP’de okunması üzerine belirlenen Au ve Ag değerlerinin cevherdeki tenör olarak hesaplanmış halleri, 1100 °C için Çizelge 5.2’de ve 1200 °C için ise Çizelge 5.3’te gösterilmektedir.

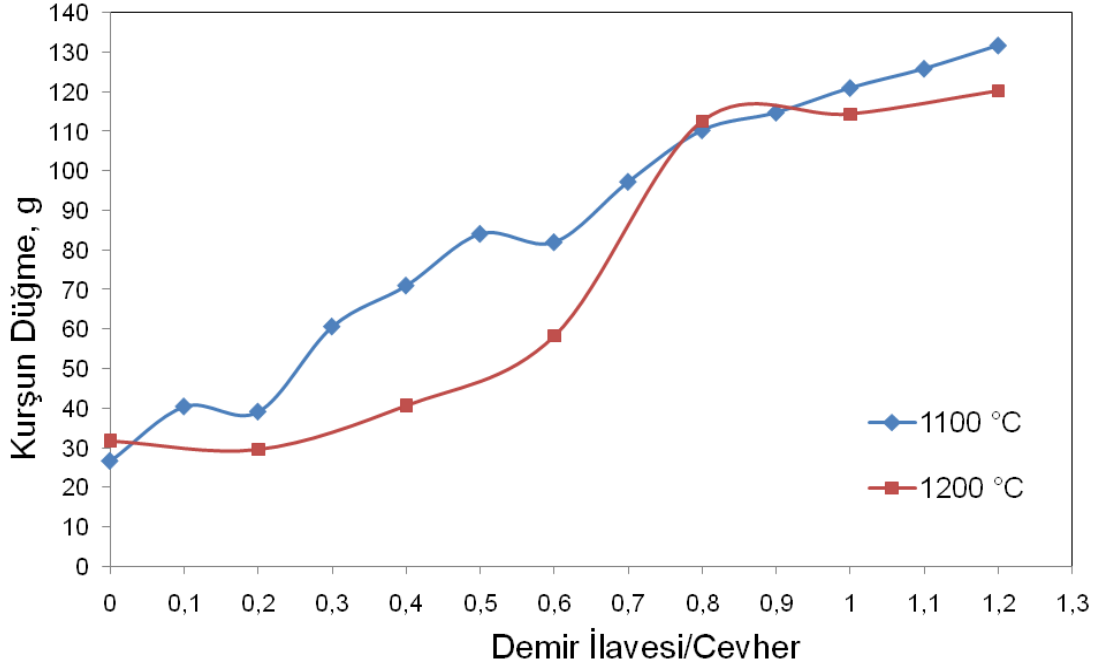
**Çizelge 5.2** : 1100 °C’de yapılan ergitme ve 950 °C’de yapılan küpelyasyon deneylerinin sonuçları.

Demir İlavesi (g)	Kurşun Dügme (g)	Au-Ag Alaşımı Boncuk (mg)	Cevherin Ölçülen Au İçeriği (ppm)	Cevherin Ölçülen Ag İçeriği (ppm)
0	26,60	0,13	0,07	2,50
5	40,40	0,17	0,10	3,30
10	39,09	0,27	0,10	5,20
15	60,66	0,36	0,12	7,00
20	71,03	0,59	0,76	10,70
25	84,14	0,48	0,27	10,85
30	82,03	0,57	0,12	11,28
35	97,33	0,58	0,13	11,40
40	110,39	0,60	0,16	11,80
45	114,86	0,60	0,15	11,80
50	121,11	0,78	0,16	15,40
55	125,98	0,75	0,15	14,80
60	131,86	0,72	0,60	13,80

**Çizelge 5.3** : 1200 °C’de yapılan ergitme ve 950 °C’de yapılan küpelyasyon deneylerinin sonuçları.

Demir İlavesi (g)	Kurşun Dügme (g)	Au-Ag Alaşımı Boncuk (mg)	Cevherin Ölçülen Au İçeriği (ppm)	Cevherin Ölçülen Ag İçeriği (ppm)
0	31,85	0,20	0,09	3,91
10	29,74	0,30	0,12	5,88
20	40,83	0,35	0,21	6,78
30	58,39	0,41	0,16	8,03
40	112,69	0,60	0,18	12,00
50	114,47	0,89	0,22	17,57
60	120,33	0,87	0,14	17,25

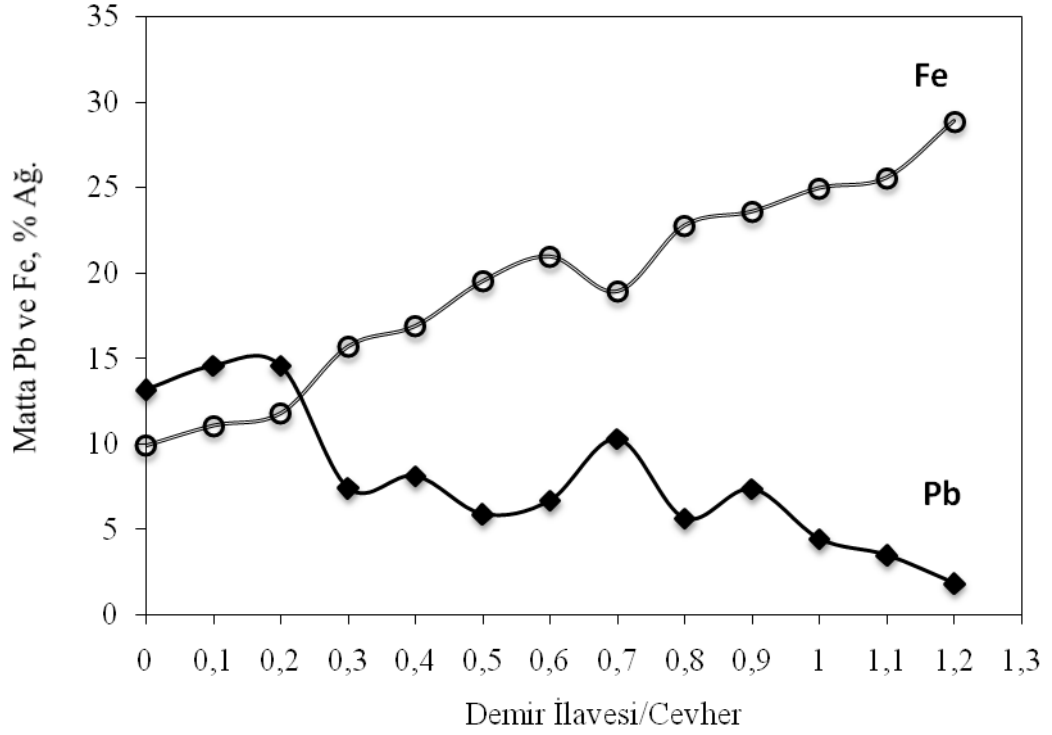
1100 ve 1200 °C'ler için kurşun düğme kazanımının demir ilavesi ilavesi ile değişimi Şekil 5.3'de verilmektedir. Grafikten hem 1100 °C, hem de 1200 °C için en yüksek verimlerin 60 g demir ilavesinde (Demir ilavesi/cevher: 1,2) elde edildiği görülmektedir. 5 g demir ilavesi ile 40 g demir ilavesi arasında 1100 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde daha yüksek metal düğme kazanımı elde edilmekte, 40 g demir ilavesinden sonra ise yine 1100 °C'de yapılan deneylerden daha iyi sonuçlar elde edilmekte ancak değerler birbirine nispeten daha da yaklaşmaktadır.



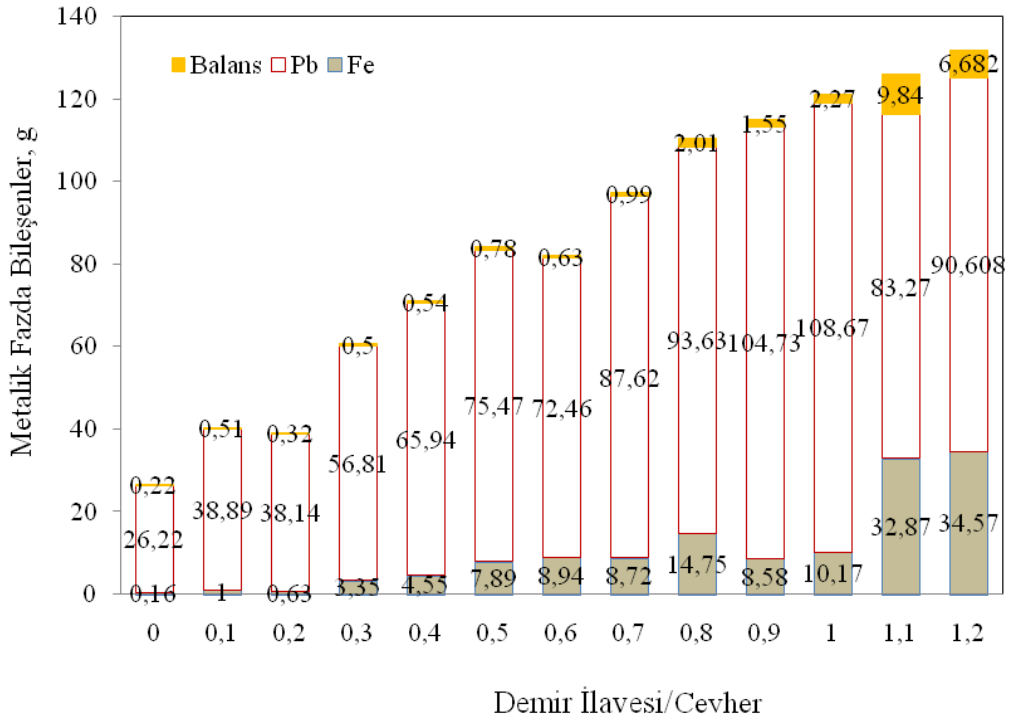
**Şekil 5.3 :** 1100 ve 1200 °C'ler için şarjdaki demir ağırlığının artışı ile kazanılan kurşun düğme miktarlarının değişimi.

1100 ve 1200 °C'ler için elde edilen kurşun düğmelerin içerikleri XRF analizi ile belirlenmiş ve metal düğme içeriğinin demir ilavesi ile değişimi 1100 °C için Şekil 5.5'de, 1200 °C için Şekil 5.6'te verilmiştir. Her iki sıcaklık için de kurşun düğme içerisindeki kurşun, demir ve diğer bileşen miktarlarının, ergitme esnasında sisteme ilave edilen demir ile doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir.

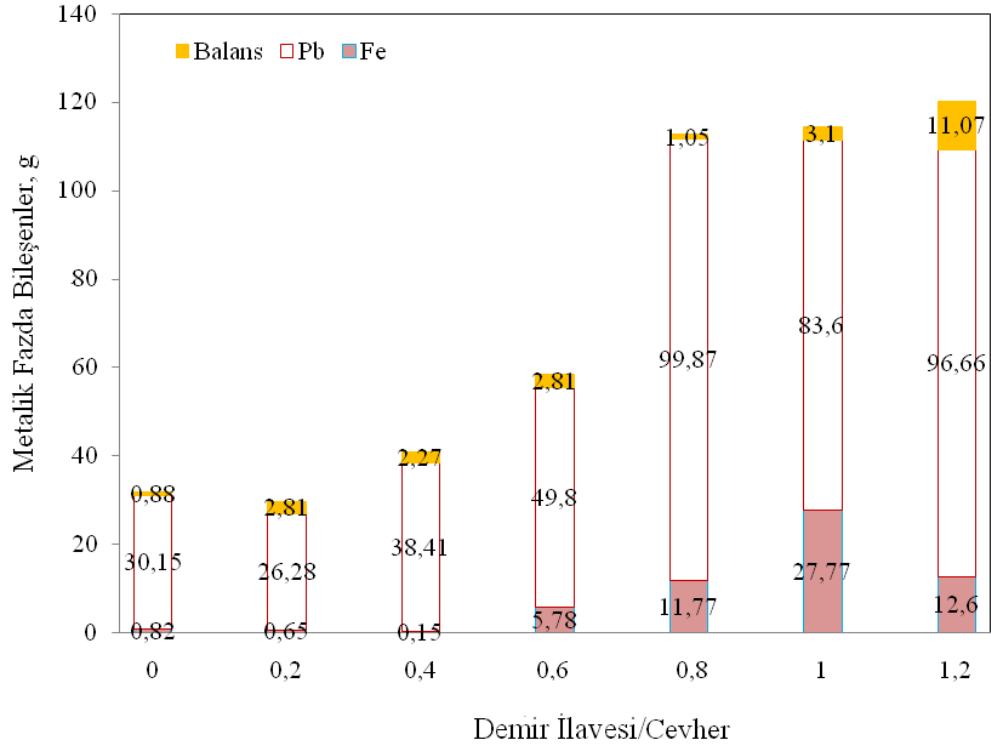
Bu değerlerden yola çıkarak, ergitme esnasında kurşun oksitten gelen ve cevherden gelen toplam kurşun miktarları kurşun kazanım oranlarının hesaplanmasında kullanılmış ve Şekil 5.7'te gösterilmiştir.



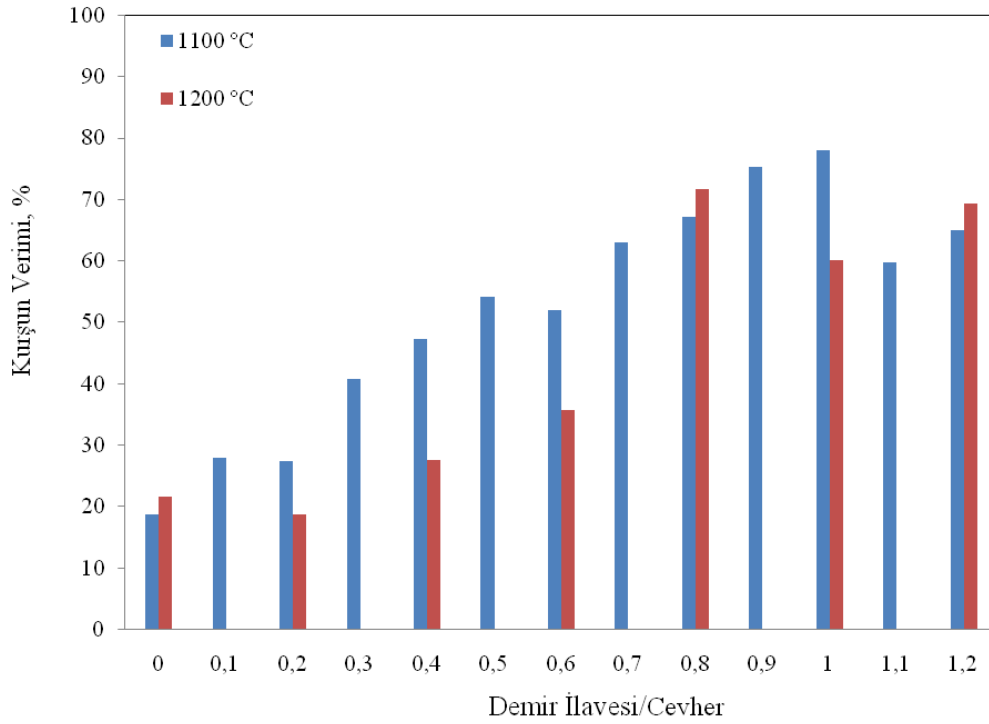
Şekil 5.4 : 1100 °C’de şarjdaki demir ağırlığının artışı ile mat fazı içerisinde toplanan Fe ve Pb miktarlarının değişimi.



Şekil 5.5 : 1100 °C’de yapılan deneyler için kurşun düğme içerisindeki bileşenlerin şarjdaki demir ağırlığının artışı ile değişimi



**Şekil 5.6** : 1200 °C’de yapılan deneyler için kurşun düğme içerisindeki bileşenlerin şarjdaki demir ağırlığının artışı ile değişimi.

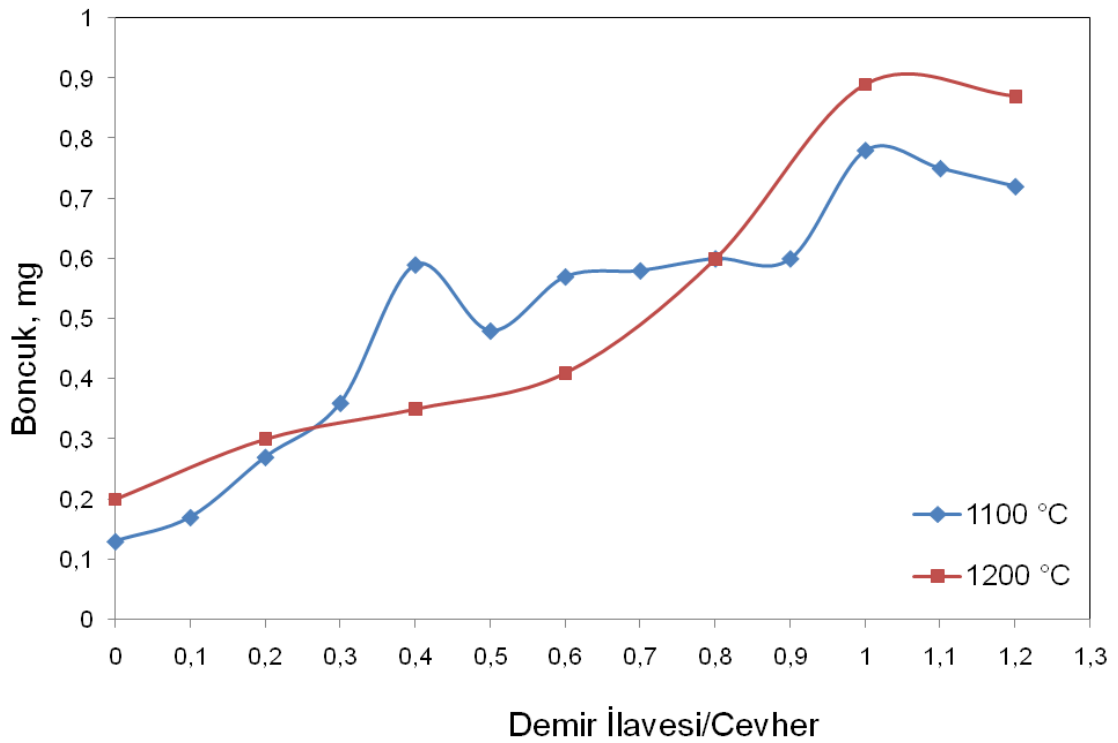


**Şekil 5.7** : 1100 ve 1200 °C’de yapılan ergitme işlemlerinin sonucunda kurşun kazanım verimleri.

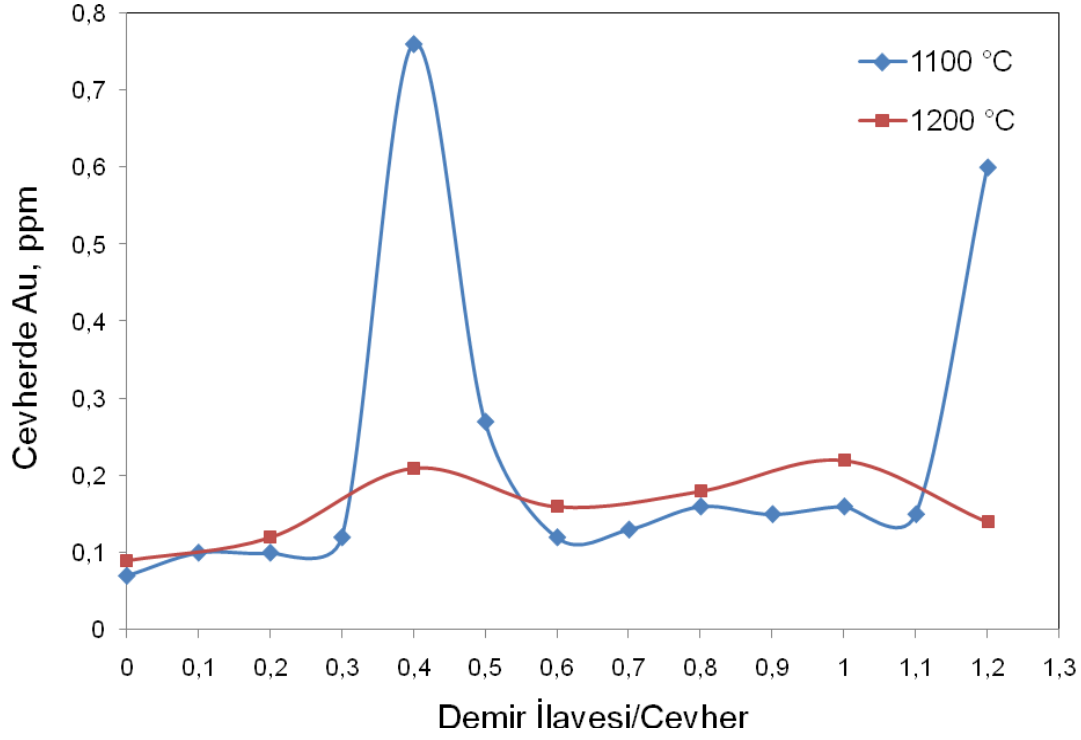
50 gram demir ilavesine kadar 1100 °C’de yapılan deneylerden daha yüksek kurşun kazanımı elde edilmiş, ancak 60 gram demir ilavesi için kurşun kazanım verimleri hem bir miktar düşmüş hem de birbirlerine yaklaşmıştır.

Yüksek oranda kurşun içeren metalik fazların küpelasyonundan sonra geride kalan altın-gümüş alaşımı boncuklar tartılmış ve değerler Şekil 5.8’te verilmiştir. 10 g demir ilavesinden 40 g demir ilavesine kadar 1100 °C’de yapılan deneylerden elde edilen boncuk ağırlıkları daha fazla olmasına rağmen, 40 g demir ilavesinden sonraki ilave miktarları için 1200 °C’de yapılan deneylerden elde edilen boncuk ağırlıklarının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

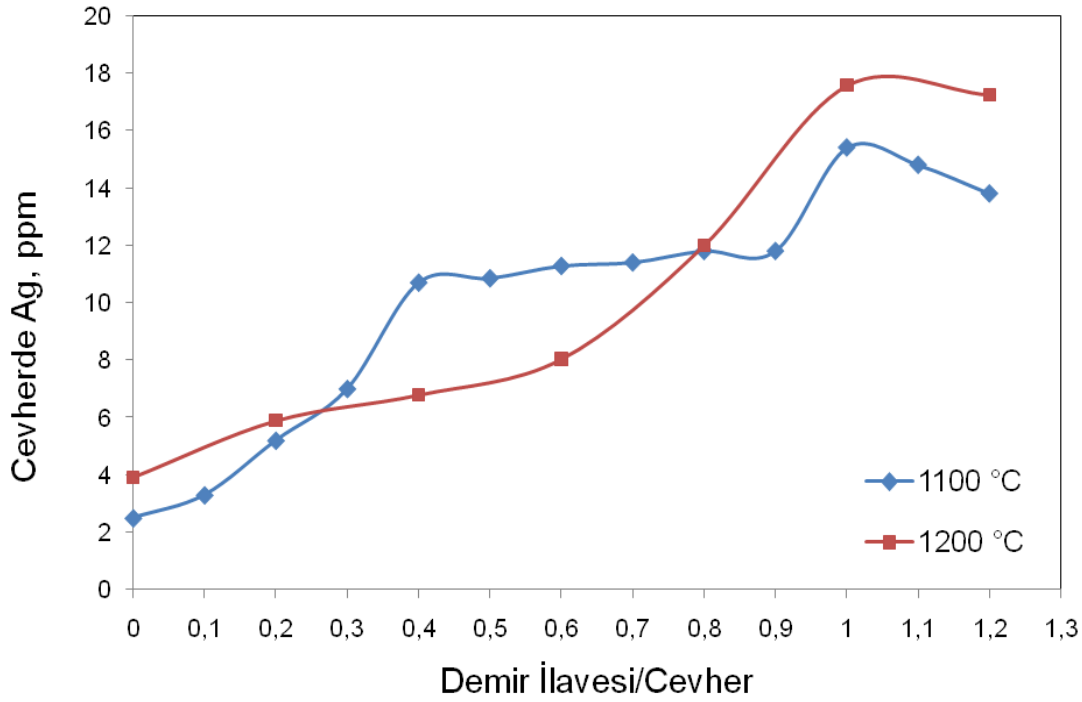
HNO<sub>3</sub> liçi ile boncukların gümüş içerikleri çözeltilere alınmıştır. Çözeltiler filtre edildikten sonra kalıntılar kral suyu liçi ile çözeltilere alınmış ve çözeltiler ICP ile analiz edilmiştir. Analiz sonucu HNO<sub>3</sub> çözeltilerinden okunan Ag değerleri ve kral suyu çözeltilerinden okunan Au değerleri cevherdeki tenörleri olarak hesaplanmıştır. Demir ilavesi ile değişen Au değerleri Şekil 5.9’da, gümüş değerleri Şekil 5.10’de gösterilmektedir.



**Şekil 5.8 :** 1100 ve 1200 °C’ler için şarjdaki demir ağırlığının artışı ile küpelasyon sonrası elde edilen boncuk ağırlıklarının değişimi.



**Şekil 5.9 :** 1100 ve 1200 °C'ler için şarjdaki demir ağırlığının artışı ile cevherin ölçülen altın içeriğinin değişimi.



**Şekil 5.10 :** 1100 ve 1200 °C'ler için şarjdaki demir ağırlığının artışı ile cevherin ölçülen gümüş içeriğinin değişimi.

En yüksek Au değerlerine 1100 °C için sırasıyla 20 g (0,76 ppm) ve 60 g (0,6 ppm) demir ilavelerinde ulaşılmıştır. Ayrıca 10 ve 20 demir ilaveleri için deneyler tekrar

edilmiş ve yine benzer sonuçlara ulaşılmıştır. 1200 °C için ölçülen Au değerleri, tüm demir ilavesi miktarları için ölçülen en düşük değer olan 0,09 ppm ile en yüksek değer olan 0,2 ppm arasındadır.

Ölçülen en yüksek Ag değeri 1200 °C’de 17,57 ppm’dir (50 g demir ilavesi). 1100 °C’de ki deneyler için en yüksek Ag değeri 15,4 ppm olarak belirlenmiştir. Au değerlerinin aksine, hem 1100 °C’de hem de 1200 °C’de Ag değerlerinin ergitme sistemine ilave edilen demir ile doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir.

### 5.3 Ateş Analizinin Ergitme Aşamasında Şarj Farklı Miktarlarda Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> İlavesinin Etkisi

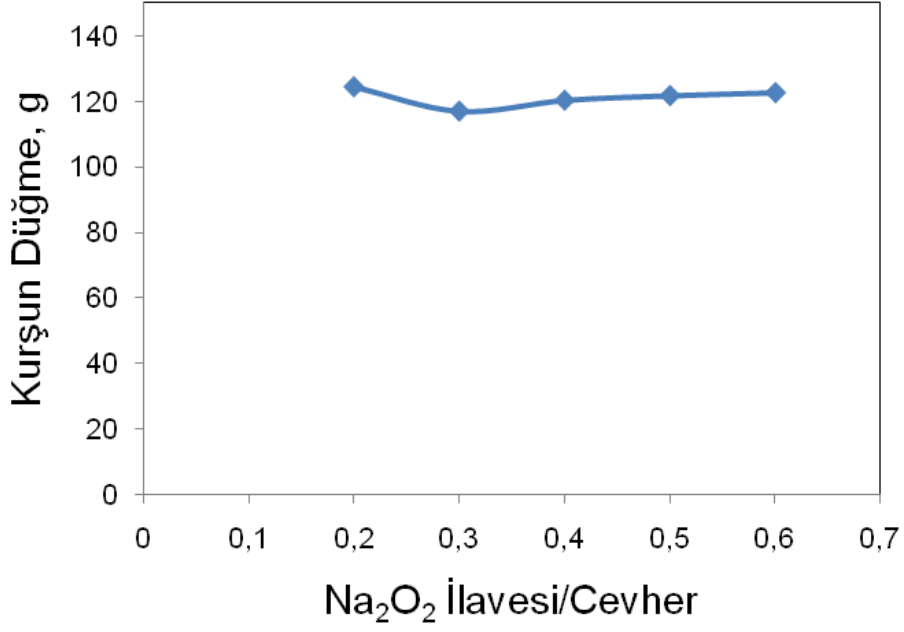
#### 5.3.1 20 g demir içeren şarj karışımına farklı miktarlarda Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin etkisi

Cevher örneklerinin 1100 °C’de ve 20 g demir ilavesi ile ergitilmesi esnasında kullanılan şarj bileşimine, sırasıyla 10, 15, 20, 25 ve 30 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiş ve hazırlanan şarj bileşimleri birer saat süre ile ergitilmiştir. Ergitme sonucu elde edilen metal fazı ve küpelasyon sonucu elde boncuk ağırlıkları ile boncukların çözeltiye alınması sonucu ölçülüp cevherdeki tenörleri olarak hesap edilen Au ve Ag miktarlarının, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile değişimleri Çizelge 5.4’te gösterilmektedir.

**Çizelge 5.4 :** 1100 °C’de, şarj karışımına 20 g demir ve farklı miktarlarda Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilaveleri ile yapılan deneylerin sonuçları.

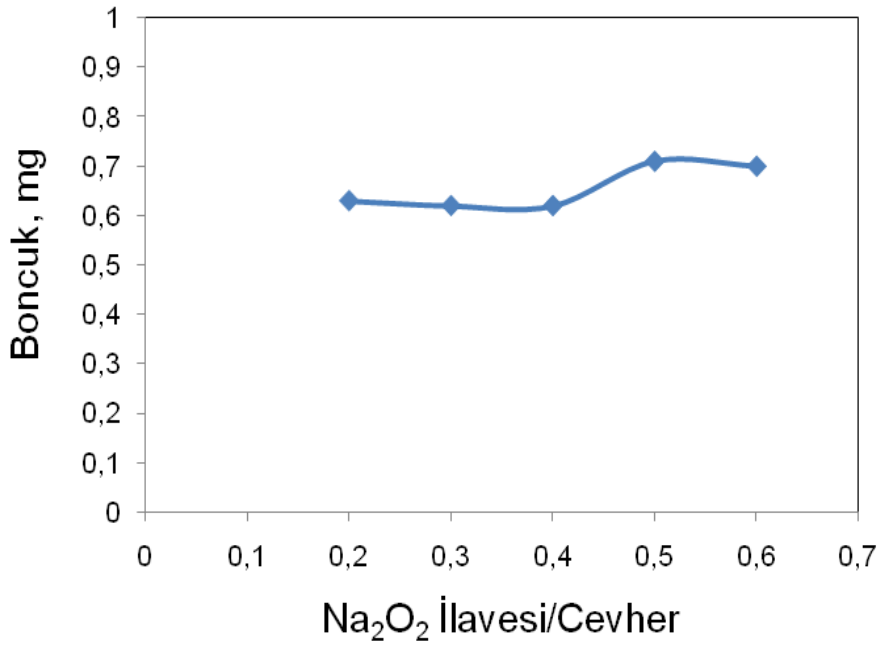
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesi (g)	Kurşun Düşme (g)	Au-Ag Alaşımı Boncuk (mg)	Cevherin Ölçülen Au İçeriği (ppm)	Cevherin Ölçülen Ag İçeriği (ppm)
10	124,31	0,63	0,778	11,82
15	116,88	0,62	0,736	11,66
20	120,20	0,62	0,722	11,67
25	121,63	0,71	0,920	13,28
30	122,53	0,70	0,834	13,16

Ergitme sonucu kazanılan kurşun düşme ağırlıkları, tüm Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi miktarları için birbirlerine yakın miktarlardadır (Şekil 5.11).

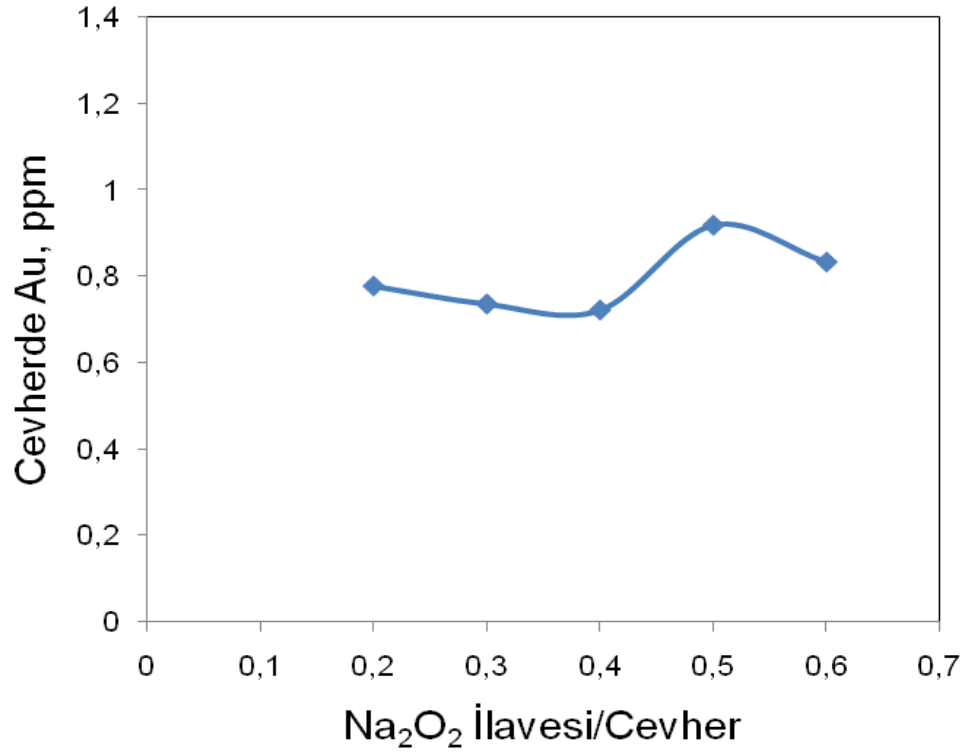


**Şekil 5.11 :** 1100 °C’de 20 g demir içeren şarjdaki Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ağırlığının artışı ile kazanılan kurşun düğme miktarlarının değişimi.

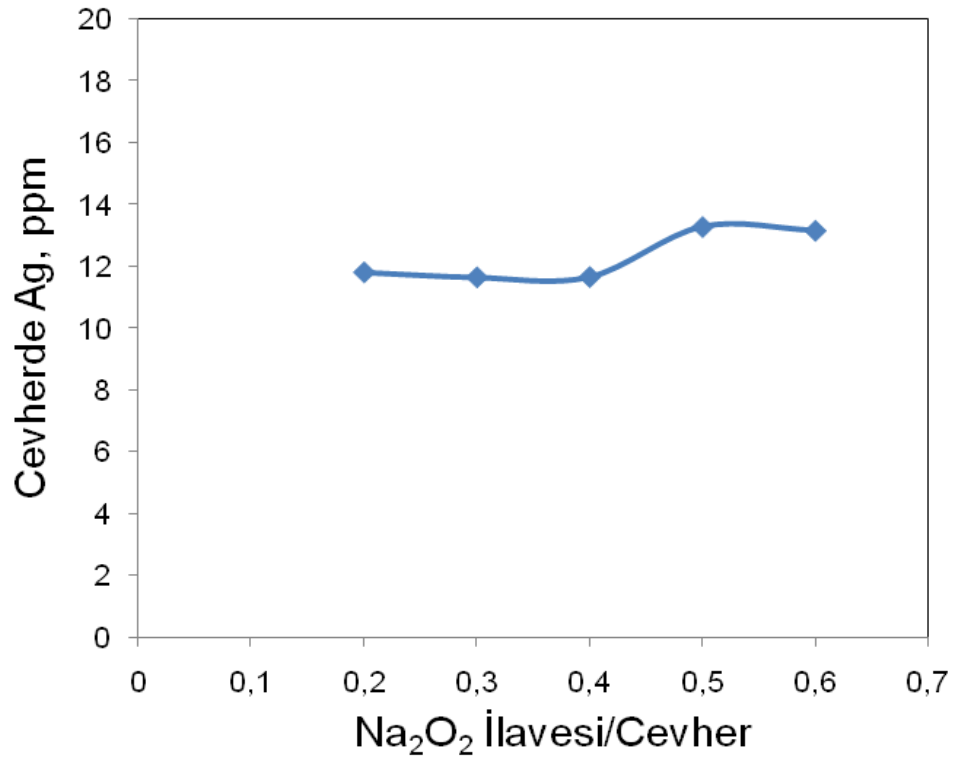
Küpelasyon sonrası elde edilen boncuk ağırlıklarının değişimi Şekil 5.12’de verilmiştir. Elde edilen tüm boncuk ağırlıklarının birbirine yakın ve 0,6 ile 0,7 mg arasında olduğu gözlemlenmiştir.



**Şekil 5.12 :** 1100 °C’de 20 g demir içeren şarjdaki Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ağırlığının artışı ile küpelasyon sonrası elde edilen boncuk ağırlıklarının değişimi.



**Şekil 5.13** : 1100 °C’de 20 g demir içeren şarjdaki Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ağırlığının artışı ile cevherin ölçülen altın içeriğinin değişimi.



**Şekil 5.14** : 1100 °C’de 20 g demir içeren şarjdaki Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ağırlığının artışı ile cevherin ölçülen gümüş içeriğinin değişimi.

Küpelasyon sonucu elde edilen boncuklar çözeltiye alınıp ICP ile analiz edilmiş ve sonuçlar altın ve gümüşün cevherdeki tenörü olarak hesaplanmıştır. Ergitme flaksına  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ilavesi ile cevherde ölçülen Au miktarları arasındaki ilişki Şekil 5.13’de, ölçülen Ag miktarları arasındaki ilişki ise Şekil 5.14’de verilmektedir.

En yüksek Au değeri 25 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ilavesinde 0,92 ppm, en yüksek Ag değeri ise yine 25 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ilavesinde ve 13,28 ppm olarak ölçülmüştür.

### 5.3.2 60 g demir içeren şarj karışımına farklı miktarlarda $\text{Na}_2\text{O}_2$ ilavesinin etkisi

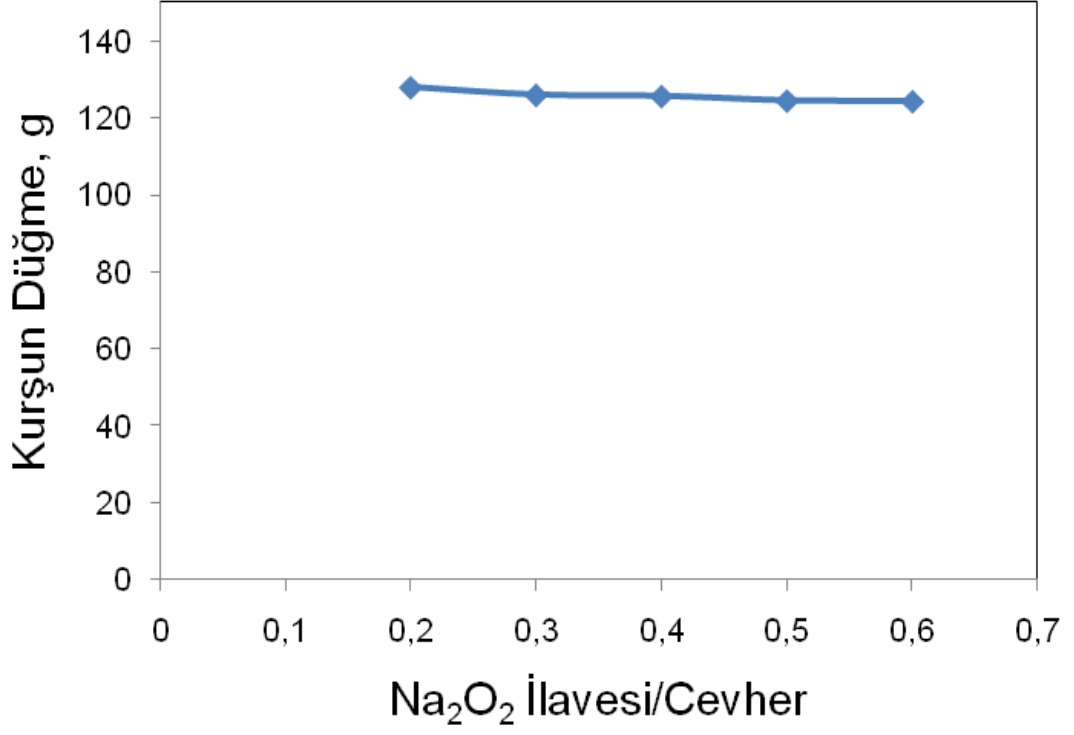
Cevher örneklerinin 1100 °C’de ve 60 g demir ilavesi ile ergitilmesi esnasında kullanılan şarj bileşimine, sırasıyla 10, 15, 20, 25 ve 30 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ilave edilmiş ve hazırlanan şarj bileşimleri birer saat süre ile ergitilmiştir. Ergitme sonucu elde edilen metal fazı ve küpelasyon sonucu elde boncuk ağırlıkları ile boncukların çözeltiye alınması sonucu ölçülüp cevherdeki tenörleri olarak hesap edilen Au ve Ag miktarlarının,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ilavesi ile değişimleri Çizelge 5.6’te gösterilmektedir.

**Çizelge 5.6 :** 1100 °C’de, şarja 60 g demir ve farklı miktarlarda  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ilaveleri ile yapılan deneylerin sonuçları.

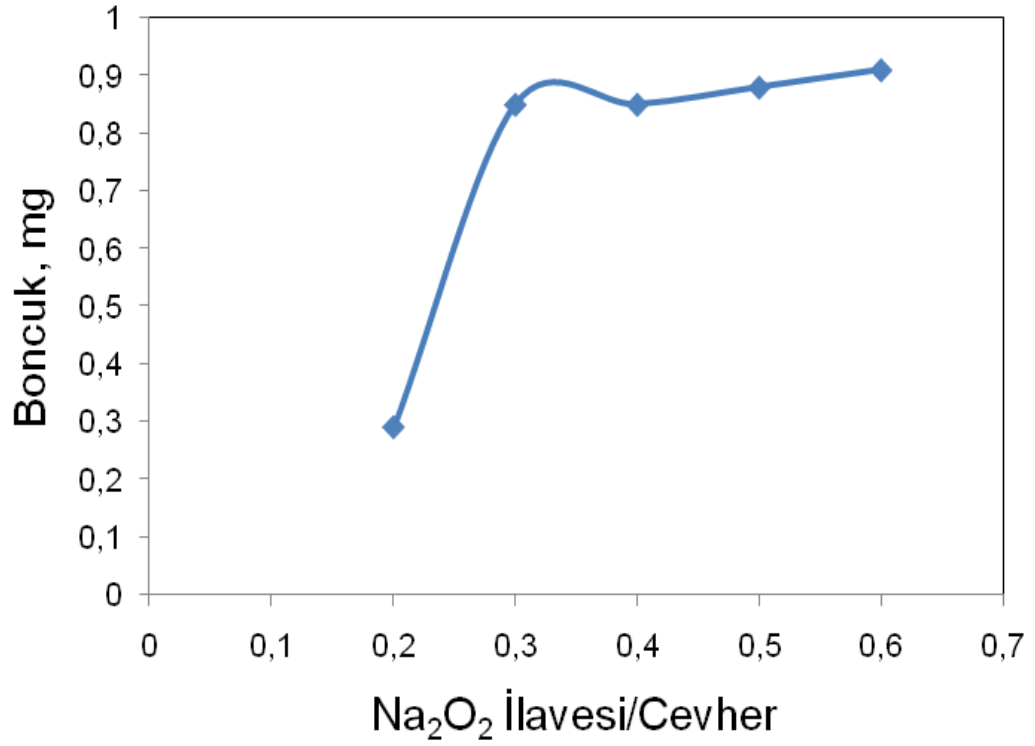
$\text{Na}_2\text{O}_2$ ilavesi (g)	Kurşun Düşme (g)	Au-Ag Alaşımı Boncuk (mg)	Cevherin Ölçülen Au İçeriği (ppm)	Cevherin Ölçülen Ag İçeriği (ppm)
10	127,93	0,29	0,362	5,4
15	125,91	0,85	0,804	16,1
20	125,59	0,85	1,240	16,7
25	124,38	0,88	0,800	16,8
30	124,22	0,91	0,882	17,3

Ergitme sonucu kazanılan metal düşme ağırlıkları, tüm  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ilavesi miktarları için neredeyse aynıdır. Ölçülen bütün ağırlıklarının en yükseği ve en düşüğü arasındaki fark yaklaşık olarak 3 g’dır (Şekil 5.15).

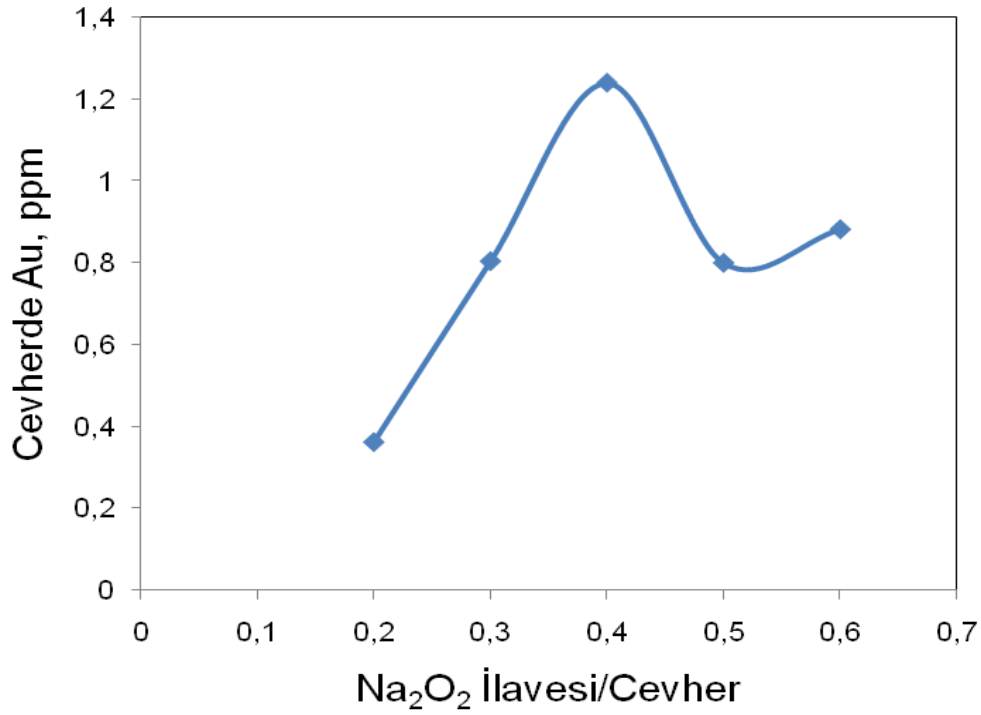
Küpelasyon sonrası elde edilen boncuk ağırlıkları 10g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ilavesi (0,29 mg) hariç birbirine benzer olarak yaklaşık 0,9 mg civarında ölçülmüştür (Şekil 5.16).



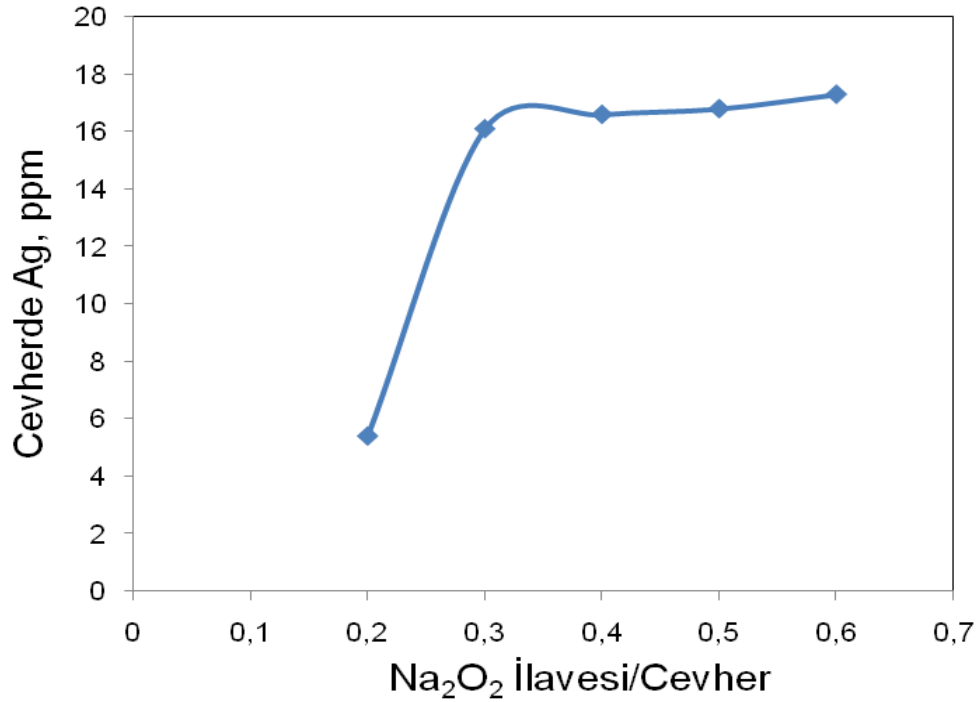
**Şekil 5.15 :** 1100 °C’de 60 g demir içeren şarjdaki Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ağırlığının artışı ile kazanılan kurşun düğme miktarlarının değişimi.



**Şekil 5.16 :** 1100 °C’de 60 g demir içeren şarjdaki Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ağırlığının artışı ile küpelasyon sonrası elde edilen boncuk ağırlıklarının değişimi.



**Şekil 5.17 :** 1100 °C'de 60 g demir içeren şarjdaki Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ağırlığının artışı ile cevherin ölçülen altın içeriğinin değişimi.



**Şekil 5.18 :** 1100 °C'de 60 g demir içeren şarjdaki Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ağırlığının artışı ile cevherin ölçülen gümüş içeriğinin değişimi.

Küpelasyon sonucu elde edilen boncuklar çözeltiye alınıp ICP ile analiz edilmiş ve sonuçlar altın ve gümüşün cevherdeki tenörü olarak hesaplanmıştır. Ergitme flaksına

$\text{Na}_2\text{O}_2$  ilavesi ile cevherde ölçülen Au miktarları arasındaki ilişki Şekil 5.17’de, ölçülen Ag miktarları arasındaki ilişki ise Şekil 5.18’de verilmektedir.

Au değerleri içerisinde ölçülen en yüksek değer 20 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ilavesinde 1,24 ppm olarak tespit edilmiştir. Bu değer aynı zamanda yapılan tüm çalışmalardaki en yüksek değerdir.

Ölçülen Ag miktarları 10 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ilavesi haricinde (5,4 ppm) birbirine yakın değerlere sahiptir ve ölçülen en yüksek değer 30 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ilavesinde 17,3 ppm olarak tespit edilmiştir.



## 6. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışma, altın cevherlerinin soy metal içeriklerini analiz etmek için kullanılan yöntemlerden biri olan ateş analizinin, piritik refrakter altın cevherlerinin Au ve Ag analizleri için optimize edilmesi amacı ile yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda hem total oksitleyici kavurma, redükleyici ergitme ve küpelasyon hem de doğrudan ergimiş fazlarda redüksiyon (Çökeltme, Niederschlag) ergitmesi ve küpelasyon yöntemleri kullanılmıştır. Sonuçların birbirleri ile kıyaslanmalarının yanı sıra optimum sonuçların hangi yöntem ve koşullarda elde edildiği araştırılmıştır.
2. Çeneli ve merdaneli kırıcıdan geçirilen cevher numuneleri halkalı öğütücü ile ortalama 158,5 µm'lik tane boyutuna indirilmiş ve elek analizi yapıp, XRD, XRF, AAS ve ICP teknikleri ile karakterize edilmiştir.
3. Cevher kamara tipi fırında, şamot pota kullanılarak 950 °C'de ve 2 saat süre ile kavrulmuştur. Elde edilen kavrulmuş cevher şamot potada PbO, flakslar ve redükleyici olarak un kullanarak ergitilmiş, elde edilen metalik düğmenin soy metal içeriği küpelasyon ile ayrılmıştır. Soy metal içeren boncuk HNO<sub>3</sub> ile liç kalıntısı ise kral suyu ile çözülüp ICP'de analiz edilmiştir. Cevherde Au değeri 1,18 ppm ve Ag değeri 16,85 ppm olarak belirlenmiştir.
4. Kavurma sonrası kalsinenin ateş analizine alternatif bir yöntem olan çivi metodu cevhere uygulanmış ve cevher numuneleri 1100 °C ve 1200 °C'de PbO, flakslar ve 0'dan 60 grama kadar değişen miktarda demir çivi ilaveleri ile ergitilmiştir. Elde edilen metal düğmelere küpelasyon uygulanmış ve soy metal içeren boncukların Au ve Ag içerikleri ICP ile analiz edilmiştir.
5. Ergitme sonrası metal düğme kazanımlarında en yüksek miktar 1100 °C'de yürütülen deneyler için 60 demir ilavesinde 131,86 g olarak ve 1200 °C'de yürütülen deneyler için 60 g demir ilavesinde 120,33 g olarak ölçülmüştür. Hem 1100 °C hem de 1200 °C için yürütülen deneylerde şarj bileşimlerine ilave edilen demir miktarlarının artışına paralel olarak metal düğme kazanımlarının arttığı

gözlemlenmektedir. Cevherden ve ergitme şarjına ilave edilen PbO'dan gelen toplam kurşun miktarları, ergitme sonucu elde edilen metal düğmelerin içeriklerindeki kurşun miktarlarına oranlanarak kurşun kazanım verimleri hesaplanmıştır. Kurşun kazanımlarında en yüksek verimler 1100 °C için 50 g demir ilavesinde % 78 olduğu ve 1200 °C için 40 g demir ilavesinde % 70 olarak tespit edilmiştir.

6. Küpelasyon sonucu elde edilen soy metal içeren boncuk ağırlıklarının demir ilavesi ile arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek boncuk ağırlığı 1200 °C'de 50 g demir ilavesinde 0,89 mg olarak ölçülmüştür. 1100 °C'de yürütülen deneyler için en yüksek boncuk ağırlığı 50 g demir ilavesinde 0,78 mg'dir.

7. Soy metal içeren boncukların ICP ile gerçekleştirilen analizlerinin sonuçlarına göre en yüksek Au konsantrasyonu 1100 °C'de ve 20 g demir ilavesinde 0,76 ppm olarak elde edilmiştir. İkinci yüksek Au değeri ise 1100 °C'de ve 60 g demir ilavesinde 0,6 ppm olarak tespit edilmiştir. 1200 °C'de yürütülen deneylerdeki Au konsantrasyonlarının 0,09 ppm ve 0,22 ppm arasında değiştiği gözlemlenmiştir. En yüksek Ag konsantrasyonu 1200 °C'de 50 g demir ilavesinde 17,57 ppm olduğu, ikinci en yüksek Ag konsantrasyonu ise yine aynı sıcaklık olan 1200 °C'de yapılan deneylerde, 60 g demir ilavesinde 17,25 ppm olduğu gözlemlenmiştir. 1100 °C'de yürütülen deneyler için en yüksek Ag değeri 50 g demir ilavesinde 15,4 ppm olarak ölçülmüştür.

8. 1100 °C'de 20 g demir ilavesi içeren şarj karışımına da 10, 15, 20 ,25 ve 30 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilaveleri ile ateş analizi uygulanmıştır. En yüksek kurşun düğme ağırlığı 10 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde 124,31 g olarak, en yüksek boncuk ağırlığı ise 30 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde 0,71 mg olarak elde edilmiştir. En yüksek Au değeri 25 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde 0,92 ppm, en yüksek Ag değeri ise yine 25 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde ve 13,28 ppm olarak ölçülmüştür.

9. Çivi metodundan elde edilen sonuçların geliştirilmesi amacıyla 1100 °C'de 60 g demir ilavesi ile yapılan ateş analizinin ergitme şarjına 10, 15, 20, 25 ve 30 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilaveleri yapılmıştır. En yüksek metal düğme ağırlığı 10 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde 127,93 g olarak elde edilmiştir. Ancak tüm deneyler için metal düğme ağırlıklarının birbirine çok yakın olduğu gözlemlenmiştir (Ortalama: 125,32 g). Küpelasyon sonucu en yüksek boncuk ağırlıkları 20 ve 30 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavelerinde 0,91 mg olarak ölçülmüştür. 10 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi haricindeki tüm boncuk ağırlıklarının birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir.

10. En yüksek Au konsantrasyonu 20 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde 1,24 ppm olarak ölçülmüştür. En yüksek Ag konsantrasyonu ise 30 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde 17,3 ppm olarak ölçülmüş ve Ag kazanımlarının ergitme şarjına Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesindeki artışa paralel olarak arttığı gözlemlenmiştir.

11. Bu tez çalışmasında geliştirilen yöntem ile piritik refrakter altın cevherlerinin kavurma sonrası yapılan ateş analizlerinden daha yüksek değerler elde edilmiştir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Shepard, O. C., Dietrich, W. F.**, 1940: Fire Assaying, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, A.B.D.
- [2] **Yannopoulos, J. C.**, 1991: The Extractive Metallurgy of Gold, Van Nostrand Reinhold, New York, A.B.D.
- [3] **Bachmann, H.G.**, 1993. Gold Analysis: From Fire Assay to Spectroscopy – A Review, *NATO Advanced Research Workshop on Prehistoric Gold in Europe*, Seon, Almanya, Eylül 27 – Ekim 1.
- [4] **Yarar, B., Pine, G.**, 1988. Precious Metal Content of Arizona Cinder Cones, *Precious and Rare Metal Technologies, Proceedings of A Symposium and Rare Metals*, Albuquerque, N.M., A.B.D., Nisan 6 – 8.
- [5] **Brits, W. H.**, 2006. Method and Apparatus for Preparing A Sample for Analysis of Precious Metal Content, *United States Patent*, No: 7025936 dated 11.04.2006.
- [6] **Shubert, R. H.**, 1993. Method for the assay and recovery of precious metals, *United States Patent*, No: 5328485 dated 24.08.1993.
- [7] **Angola Platinum Limited**, 2006. Fire Assay Flux Composition, *Republic of South Africa Patent*, No: 2005/07157 dated 18.10.2006.
- [8] **Oygün, V.**, 1996: Dünya Altın Madenciliği ve Türkiye'nin Altın Potansiyeli. *Jeoloji Mühendisliği*. Sayı **49**, sayfa 55-62.
- [9] **Lee, K. L., Russell, A. M.**, 2005: Structure-Property Relations in Nonferrous Metals, Wiley-Interscience, A.B.D.
- [10] **Url-1** < <http://www.sciencehelpdesk.com> > alındığı tarih 02.04.2009

- [11] **Url-2** <<http://www.taxfreegold.co.uk>> alındığı tarih 02.04.2009
- [12] **National Mining Association**, 2001. The History of Gold, Gold Publications, Washington DC, A.B.D.
- [13] **Habashi, F.**, 1997: Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 3, Wiley-VCH, Almanya.
- [14] **Kırkoğlu, M. S.**, 1990: Epitermal Altın Yataklarının Oluşumu ve Özellikleri. *Madencilik*, Sayı 1, sayfa 41-50.
- [15] **Url-3** <<http://www.indiana.edu>> alındığı tarih 01.06.09
- [16] **Baba, A., Dinçer, A. R.**, 1997. Türkiye'deki Altın Potansiyeli, Çevresel Etkileri ve Arıtma Yöntemleri, *TMMOB Çevre Mühendisleri Odası 2. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 4-5 Aralık.
- [17] **Url-4** <<http://www.altinmadencileri.org.tr>> alındığı tarih 06.04.09
- [18] **Olson, D. W.**, 2009: Mineral Commodity Summaries: Gold. *U.S. Geological Survey*, sayfa 68-69.
- [19] **Url-5** <<http://www.goldprice.org>> alındığı tarih 25.05.09
- [20] **Gupta, C. K.**, 2003: Chemical Metallurgy – Principles and Practice, Wiley-VCH, Almanya.
- [21] **Arslan, F., Arslan, C., Açma, E.**, 1992: Türkiye'deki Altın Cevherlerinin Değerlendirilme Olanaklarına Genel Bakış. *Metalurji Dergisi*, Sayı 79, sayfa 43-52.
- [22] **Url-6** <<http://en.gtk.fi>> alındığı tarih 06.04.09
- [23] **Sisson, Jr., R. D., Biederman, R. R.**, 2006: Metal Removal via Slag Attack of the Steel Building 7 of the World Trade Center-Some Observations. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, Sayı 5, sayfa 17-21.
- [24] **Url-7** <<http://www.civilization.ca>> alındığı tarih 15.04.09

- [25] **Altınay, A., B.**, 2008. Managing Partner of AuRic Metallurgical Laboratories Utah, A.B.D., kişisel görüşme.
- [26] **Url-8** <<http://www.flickr.com>> alındığı tarih 15.04.09
- [27] **Url-9** <<http://www.prescottlab.com>> alındığı tarih 15.04.09
- [28] **Bor, F. Y.**, 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri (Kısım 2), İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul, Türkiye.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad** : Ahmet TURAN

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Hayrabolu, 18.11.1982

**Eğitim** : **M.Sc.** Met. ve Malz. Müh., İTÜ (Devam ediyor)

**B.Sc.** Met. ve Malz. Müh., Sakarya Üniversitesi

**Lise**, Kezirtepe Anadolu Öğretmen Lisesi

**Yayınlar** :

### *Uluslararası Bildiriler*

- **Turan A.**, Morcali H., Yucel O., 2009: The Role of Iron Addition on the Fire Assay of Pyritic Ores. *TMS 2009, 138<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition*, February 15-19, 2009, San Francisco, California, USA.

### *Uluslararası Özetler*

- **Turan A.**, Yucel O., Kalleci S., 2009: Optimization of the Nail Method for the Fire Assay of Low Grade Pyritic Gold Ores. *GOLD 2009, The 5th international conference on gold science, technology and its applications*, July 26-29, 2009, Heidelberg, Germany. *Yayın aşamasında*

