

**REFRAKTER KARAKTERLİ ALTIN CEVHERLERİNİN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

EVALUATION OF REFRACTORY GOLD ORES

DUYGU İPEK

PROF. DR. İSMAİL GİRGİN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2017

DUYGU İPEK' in hazırladığı "**Refrakter Karakterli Altın Cevherlerinin Değerlendirilmesi**" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Müşerref Önal

Başkan



Prof. Dr. İsmail Girgin

Danışman



Prof. Dr. Abdullah Obut

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- Tezimin 28/03/2019 tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

28 / 03 / 2017

Duygu İPEK

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada:

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

23.03.2017

DUYGU İPEK

ÖZET

REFRAKTER KARAKTERLİ ALTIN CEVHERLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Duygu İPEK

Yüksek Lisans, Maden Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail GİRGİN

Mart 2017, 54 sayfa

Siyanür liçi, 19. yüzyıldan günümüze kadar kullanılan en yaygın altın kazanım yöntemidir. Çok ince taneli ve düşük tenörlü cevherlerde bile ekonomik olarak altın kazanımı sağlayabilen bu yöntem refrakter altın cevherlerinde tek başına etkili olamamaktadır. Refrakter cevherler, altını yapısında kenetli tutarak, alkali siyanür çözeltisinde çözünerek siyanür ve/veya oksijen tüketimine neden olarak ya da altının yüzeyini pasifleştirerek altın kazanımını engelleyen yapılardır. Bünyesinde yüksek oranda sülfür (>%2) ve karbonlu yapı bulunduran, altının çok ince tane boylarında mineral yapılarında kenetli kaldığı oluşumlar refrakter cevherlerin en güzel örnekleridir. Bu durumda alternatif altın kazanım yöntemlerine ve/veya oksitleyici ön-işlemlere başvurulmaktadır. Bu ön işlemlerden bir tanesi de kavurma olup, bu yöntemin amacı yüksek sıcaklıklarda refrakter özellikteki sülfürlü ve karbonlu yapıları oksijen ortamında gözenekli demir oksite dönüştürerek siyanür liçiyle altın kazanımına uygun hale getirmektir.

Bu çalışmada, dolomit içeriğine sahip yüksek sülfür ve karbon içeren cevherin öncelikli olarak siyanür liçindeki davranımı incelenmiştir. 2ⁿ deney tasarımı ile ilk aşamada 8 test gerçekleştirilerek liç işeminde siyanür derişimi (500-1000 ppm), tane boyu (38-150 µm) ve liç süresinin (48-96 saat) etkileri incelenmiştir. Altın kazanımı %42.96-63.01 aralığında değişirken, çözeltiye geçen altını %45.33'den %58.79'a yükselten liç süresinin en etkin parametre olduğu görülmüştür. Araştırma sonuçlarından yola çıkılarak tane boyunun altın kazanımına önemli bir etkisi olduğu

bilindiği için çok ince öğütmeyi takiben siyanürleme testleri 2. aşamaya taşınmıştır. Liç süresi (48-196 saat) ve tane boyunun (20-38 µm) etkisi incelenen 4 siyanürleme testinde uzun liç süresi ve çok ince tane boyuna rağmen hedeflenen altın kazanımı sağlanamamıştır. Çözeltiye geçen altın %44.10-81.88 aralığında değişirken, kireç tüketimi ortalama 5.01 kg/ton, siyanür tüketimi ise ortalama 2.39 kg/ton gibi çok yüksek değerlere ulaşmıştır. Düşük altın kazanımı ve yüksek kimyasal tüketimleri nedeniyle XRD analizinde belirlenen dolomit yapısını bozmak üzere kavurma ön işlemleri uygulanmıştır. TG/DTA analizinden elde edilen sonuca bağlı olarak, kavurma işleminin 800°C'de 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Kavurma işlemleri sonrasında ikinci aşama siyanürleme testleri tekrarlanmış ve %92.51-94.09 aralığında altın kazanımı mümkün olmuştur. Kavurma işlemleri sonucunda oluşan CaO ve MgO siyanürleme işlemleri için gerekli olan alkaliniteyi sağladığı için ilaveten kireç kullanımı gereksinimi ortadan kalkmış ve siyanür tüketimi de ortalama 0.98 kg/ton dolaylarına inmiştir.

Ekonomik ve teknik açıdan yeterli altın kazanımı ve düşük kimyasal tüketimi sağlanan test programının daha iri tane boyları ve daha kısa liç süreleri denenerek devam ettirilebileceği öngörülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kavurma, Refrakter Altın Cevherleri, Siyanür Liç, Pirometallurjik Ön-işlem

ABSTRACT

EVALUATION OF REFRACTORY GOLD ORES

Duygu İPEK

Master of Science, Department of Mining Engineering

Supervisor: Prof. Dr. İsmail GİRĞİN

March 2017, 54 pages

Cyanidation of the gold ores is the most commonly used gold extraction process since 19th century. Although cyanidation can economically be applied for low grade and fine sized ores, it does not give good results for refractory ores. Encapsulated fine gold particles in refractory gold ores consume high cyanide and/or oxygen during dissolution and also cause passivation on the gold surfaces. Gold ores which include high grade sulphide (>2%) and carbonaceous constituents and fine gold encapsulating in the mineral structure can be called as "refractory". These ores require alternative processing techniques and/or pre-oxidation treatments. One of these pre-treatment methods is roasting aimed at decomposing refractory sulphide and carbonaceous constituents at high temperatures in oxygen medium to produce a porous iron oxide calcine and thus prepare the material for suitable application of cyanidation.

In this study, a composite sample with high sulphide and carbon contents and containing dolomite was subjected to direct cyanidation. 2ⁿ experimental design was used in the direct cyanidation tests of 8 samples and the effects of cyanide concentration (500-1000 ppm), particle size (38-150 µm) and reaction time (48-96 hour) were examined. The results showed that gold recoveries differed between % 42.96-63.01 and reaction time which increased gold recovery from % 45.33 to %58.79 was found to be the most effective parameter. Considering the literature findings which impose that ultra-fine grinding effects gold recovery significantly, a series of 4 cyanidation tests were conducted. Although fine sizing (20-38 µm) and

longer reaction times (48-196 hour), the results obtained were not in acceptable levels. Gold recoveries changed between % 44.10-81.88, lime consumption and cyanide consumptions increased to 5.01 kg/ton and 2.39 kg/ton, respectively. Because of low gold recoveries and high chemical consumptions, composite sample was roasted to decompose the dolomite structure verified by XRD analysis. Roasting was performed at 800°C for 1 hour considering the TG/DTA analysis result. After roasting, cyanidation tests were repeated and it was observed that gold recoveries were reached to % 92.51-94.09. Since CaO and MgO formed during roasting were enough to create the required alkalinity for cyanidation, no additional lime was required and cyanide consumption was decreased to 0.98 kg/ton.

Although reasonable gold recoveries and chemical consumptions were figured out, it was suggested that the test program could further be improved for coarser particle sizes and shorter reaction times.

Keywords: Roasting, Refractory Gold Ores, Cyanide Leaching, Pyro Metallurgical Oxidation

TEŞEKKÜR

Öncelikli olarak tez çalışmamın her aşamasında değerli katkıları ve sonsuz sabrıyla beni her zaman çalıőmaya teővik eden danışmanım Sayın Prof. Dr. İsmail Girgin'e, tez çalıőmama baőlamama yardımcı olan Prof. Dr. Hakan BENZER'e, ders döneminde anlayıő gösteren ve katkılarını esirgemeyen bütün Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Anabilim Dalı öğretim üyelerine, tez çalıőmamı her daim onaylayan Koza Altın İşletmelerine, bana olan inancını asla yitirmeyen aileme ve manevi desteklerinden dolayı arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER.....	viii
ŞEKİLLER.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Altının Tanımı Ve Özellikleri.....	1
1.2. Altının Tarihçesi.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Elemental Altın	4
2.2. Altın Alaşımları	4
2.3. Refrakter Altın Cevherlerinde Karşılaşılan Mineraller.....	6
2.3.1. Demir Sülfür Mineralleri.....	6
2.3.2. Arsenik Sülfür Mineralleri	8
2.3.3. Bakır Sülfür Mineralleri	8
2.3.4. Antimovan Sülfürler.....	9
2.3.5. Karbon İçeren Cevherler	10
2.4. Altın Kazanım Yöntemleri.....	10
2.4.1. Siyanür Liçi.....	11
2.4.2. Klor Liçi	14
2.4.3. Tiyosülfat Liçi	15
2.4.4. Tiyoüre Liçi.....	16
2.4.5. Tiyosiyanat Liçi.....	16

2.5. Oksitleyici Ön İşlemler	17
2.5.1. Düşük Basıncılı Oksidasyon.....	17
2.5.2. Yüksek Basıncılı Asidik Oksidasyon.....	18
2.5.3. Yüksek Basıncılı Alkali Oksidasyon.....	20
2.5.4. Nitrik Asit Oksidasyonu	20
2.5.5. Klor Oksidasyonu	22
2.5.6. Biyolojik Oksidasyon	23
2.5.7. Kavurma.....	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
3.1. Cevherin Tanımlanması.....	29
3.2. Cevherin Siyanür Liçindeki Davranımı.....	37
3.2.1. Test ve Değerlendirme Yöntemi	37
3.2.2. Doğrudan Siyanürleme Testleri	38
3.2.3. Kavurmayı Takiben Siyanürleme Testleri	45
4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME.....	50
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ.....	54

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 1 Ülkelerin Altın Üretimleri (2014)	2
Çizelge 2 Altın Tellürlerin Özellikleri.....	5
Çizelge 3 Bazı Altın Alaşımlarının Özellikleri	5
Çizelge 4 Arsenik Sülfür Minerallerinin Özellikleri	8
Çizelge 5 %0.1 NaCN Çözeltisinde Bakır Minerallerinin Çözünürlükleri	9
Çizelge 6 Çeşitli Siyanür Bileşiklerinin Özellikleri.....	11
Çizelge 7 Çeşitli Nitrik Asit Oksidasyon İşlemlerinin İşletim Koşulları	21
Çizelge 8 Numunenin Nem İçeriği.....	29
Çizelge 9 Kuru Eleme Tane Boyu Dağılımı.....	29
Çizelge 10 Yaş Eleme Tane Boyu Dağılımı	30
Çizelge 11 Numunenin Tane Boyu Dağılımı	31
Çizelge 12 Mastersizer Tane Boyu Analizi Sonuçları.....	32
Çizelge 13 Numunenin Elementel Besleme Analizi	33
Çizelge 14 Besleme – Hesaplanmış Besleme Tenör Karşılaştırması	33
Çizelge 15 2 ³ için Deney Düzenlemesi	37
Çizelge 16 Minimum ve Maksimum Değişken Değerleri	38
Çizelge 17 2 ³ Siyanürleme Test Programı	39
Çizelge 18 2 ³ Deney Tasarımı Siyanürleme BRT Sonuçları	40
Çizelge 19 2 ² Siyanürleme Test Programı	42
Çizelge 20 2 ² Deney Tasarımı Siyanürleme BRT Sonuçları	43
Çizelge 21 Kavurma Ardından Gerçekleştirilen Siyanürleme Test Sonuçları.....	46
Çizelge 22 Siyanür Tüketimi karşılaştırması	48
Çizelge 23 Kireç Tüketimi Karşılaştırması	49

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 1 2005-2014 Yılları Arasında Yıllık Altın Üretimi Grafiği.....	2
Şekil 2 2005-2014 Yılları Arasında Türkiye Yıllık Altın Üretimi.....	3
Şekil 3 Altın-Sülfür Birlikteliklerinin Şematik Gösterimi.....	7
Şekil 4 Sulu Çözeltide pH'a Bağlı Olarak CN^-HCN Oluşumu	12
Şekil 5 $CN-H_2O$ için $E_h - pH$ Diagramı ($25^\circ C$).....	13
Şekil 6 Altın Çözünmesinin Elektrokimyasal Mekanizmasının Şematik Gösterimi	14
Şekil 7 Altının Amonyaklı Tiyosülfat Liçi Elektrokimyasal-Katalitik Mekanizması ..	15
Şekil 8 $Au-SCN-H_2O$ E_h-pH Diagramı ($25^\circ C$).....	17
Şekil 9 pH'a Bağlı Olarak Altın Kazanımı	23
Şekil 10 Bakteriyel Sülfür Oksidasyonu Mekanizması	24
Şekil 11 Yaş Eleme Cihazı.....	30
Şekil 12 Tane Boyu Dağılımı Grafiği.....	31
Şekil 13 Mastersizer Tane Boyu Analizi Grafiği	32
Şekil 14 XRD Analiz Grafiği	33
Şekil 15 XRD Analiz Değerlendirmesi.....	35
Şekil 16 Dolomitin Bozunma Termogramı.....	36
Şekil 17 Taguchi Grafiği.....	38
Şekil 18 BRT Düzenegi.....	39
Şekil 19 Taguchi Metoduyla Altın Kazanımının Değerlendirilmesi	41
Şekil 20 Taguchi Metoduyla Gümüş ve Bakır Kazanımlarının Değerlendirilmesi..	42
Şekil 21 Taguchi Metoduyla Altın Kazanımının Tane Boyu ve Liç Süresine Bağlı Olarak Değerlendirilmesi.....	44
Şekil 22 Taguchi Metoduyla Metal Kazanımlarının Değerlendirilmesi.....	45
Şekil 23 Kavurma + Siyanürleme Testlerinin Taguchi Grafiği	47
Şekil 24 Taguchi Yöntemi ile Altın ve Gümüş Karşılaştırması	48

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

μm	Mikrometre
°	Derece

Kısaltmalar

M.Ö.	Milattan Önce
P80	Malzemenin %80'inin geçtiği tane boyu
XRD	X Işını Kırınımı
TG/DTA	Termo gravimetrik ve diferansiyel termal analizler
ICDD	Uluslararası Difraksiyon Data Merkezi
BRT	Şişe Çevirme Testi

1. GİRİŞ

1.1. Altının Tanımı Ve Özellikleri

Altın, doğada serbest halde bulunan, yumuşak, parlak sarı renkli bir elementtir. Kimyada sembolü Au'dur. Au sembolü Latince ışıldayan-parlayan anlamındaki "Aurum" kelimesinden gelmektedir. Atom numarası 79 olan, periyodik tabloda geçiş metalleri arasında bulunan altının mol kütlesi 196.97 gr/mol'dür [1].

Doğada katı halde bulunan altının yoğunluğu 19.3 g/cm^3 , ergime noktası 1064.18°C ve kaynama noktası 2856°C 'dir. Mohs sertlik derecesinin 2.5 olması kolay işlenebilir olmasını sağlamaktadır.

Altının ışıltılı parlak sarı rengi, asitlere karşı dayanıklılığı, kolay tepkimeye girmeyen çok kararlı bir element oluşu, havadan ve sudan etkilenmemesi dolayısıyla hiçbir zaman paslanma, kararma ve donuklaşma yapmayışı, doğada serbest halde bulunabilmesi, yumuşak olması nedeniyle kolay biçimlendirilebilirliği, altının en kıymetli metallerden sayılmasını sağlamıştır.

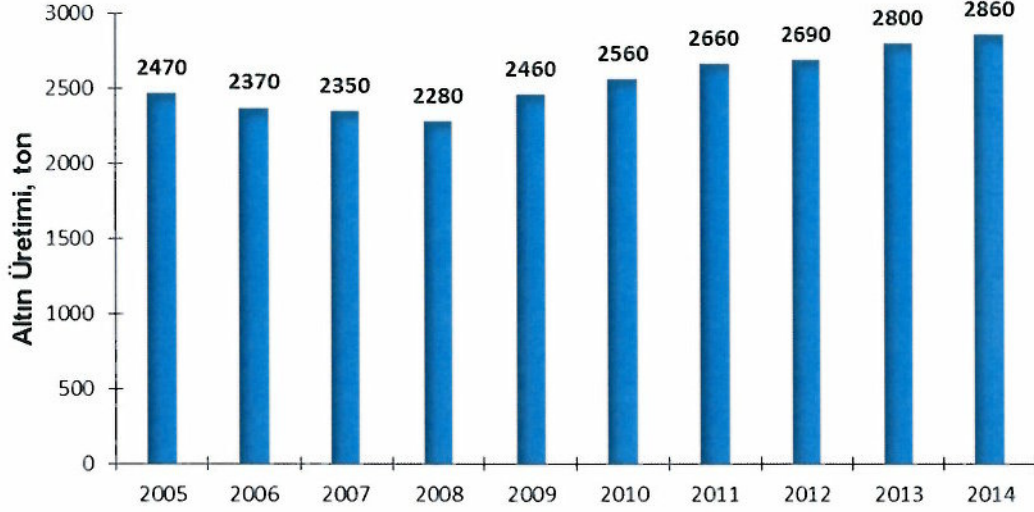
Altın; kuyumculuk, resmi para, külçe stoğu, madalyon yapımı, dekoratif kullanım, tıp alanında (diş), tekstil alanlarında kullanıldığı gibi, elektrik iletkenliğinin yüksek olması sebebiyle elektrik/elektronik alanında, kimya endüstrisinde paslanmaya dayanıklı alet yapımında kullanılmaktadır. Gümüş paladyum ve platin gibi metallerle yaptığı alaşımlarla uzay sanayisinde de kullanılan bir elementtir [2].

1.2. Altının Tarihi

Altın ilk çağlarda süs eşyası olarak kullanılmaya başlamış, orta çağda tıp alanında ve ödeme aracı (para) olarak kullanılmıştır. M.Ö. 3200 yıllarında altının darphanelerde eşit boyda çubuklar haline getirilerek para olarak kullanıldığı bilinmektedir. M.Ö. 550 yıllarında Lidya Kralı Krezosun altını para olarak bastırarak, ticareti artırdığı bilinmektedir. Bu sayede şehirler zenginleşmiş ve dünya yeni bir refah dönemine girmiştir

2005 yılında dünya altın üretimi 2470 ton iken 2008 yılından itibaren altın üretimi yükselen bir ivme izlemiş ve 2014 yılında 2860 ton altın üretilmiştir. Şekil 1'de 2005-2014 yılları arası dünya altın üretimi özetlenmiştir [3]. Dünya altın üretiminin ortalama %15'ini Çin gerçekleştirmektedir. Çin'i %9 oranıyla Avustralya, onu da %8

oranıyla Rusya takip etmektedir. 2014 yılı altın üretim dağılımı Çizelge 1'de verilmiştir [4].



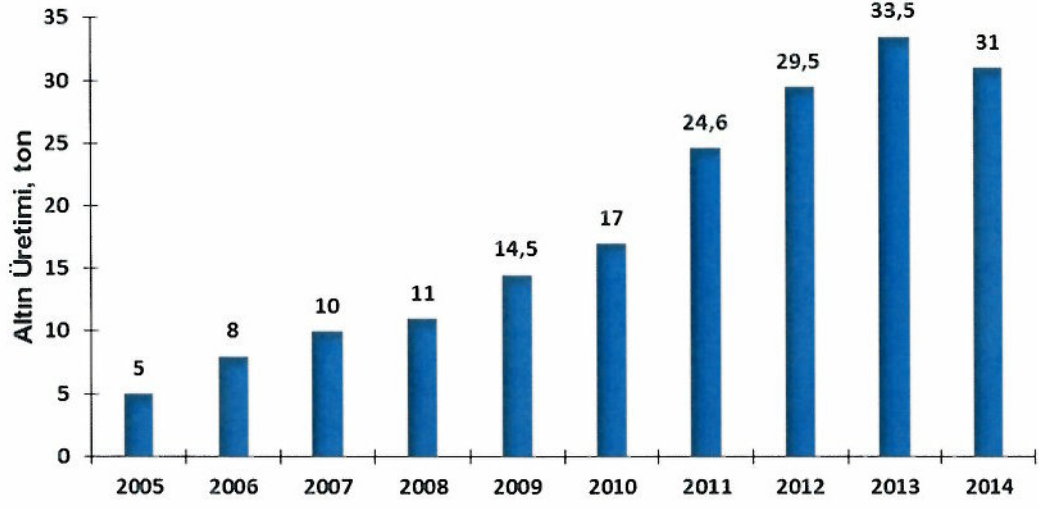
Şekil 1 2005-2014 Yılları Arasında Yıllık Altın Üretimi Grafiği

Çizelge 1 Ülkelerin Altın Üretimleri (2014)

Ülke	Altın Üretimi (ton)
Çin	450
Avustralya	270
Rusya	245
ABD	211
Kanada	160
Peru	150
Güney Afrika	150
Özbekistan	102
Meksika	92
Gana	90
Brezilya	70
Endonezya	65
Papua Yeni Gine	60
Şili	50
Diğer Ülkeler	695
Toplam	2860

Türkiye'de altın üretimi yapan başlıca şirketler TÜPRAG (Kışladağ-Efemçukuru madenleri), Koza Altın (Ovacı-Kaymaz-Himmetdede madenleri), Anagold (Çöpler madeni)'dir. Türkiye 2005 yılından bu yana altın üretimini her geçen yıl artırmıştır

(Şekil 2). 2015 yılında 50 ton altın üreterek dünyadaki en iyi 15 altın üreticisi ülkenin arasına girmeyi hedeflemiştir [5].



Şekil 2 2005-2014 Yılları Arasında Türkiye Yıllık Altın Üretimi

2. GENEL BİLGİLER

Altın doğada elemental halde (Au) ya da çeşitli elementlerle oluşturduğu alaşımlar; elektrum (Au-Ag), kustelit (Ag (\pm Au)), auroküpşit (Au₂Cu₃), aurostibit (AuSb₂), rodit (Au(Pt, Rh, Fr, Pd)), kalaverit (AuTe₂), silvanit ((Au,Ag)₂Te₄), tetsit ((Au,Ag)₂Te), nagyazit (Au(Pb, Sb, Fe)₈(S,Te)₁₁), krennerit (AuTe₂) ve petzit (Ag₃AuTe₂) hallerinde bulunmaktadır [6].

2.1. Elemental Altın

Elemental (nabit) altın taneleri %99.8 oranına kadar altın içermektedir. Büyük bir çoğunluğu %85-95 altın içeriğine sahiptir. Nabit altın tanelerinin safsızlığını genellikle gümüş bozmaktadır. Saf altının yoğunluğu 19.3 iken gümüş içeriğine bağlı olarak 19-15 gr/cm³ aralığında değişebilmektedir.

Parlak ve metalik sarı renkli nabit altın taneleri gümüş ve bakır içeriklerine bağlı olarak açık sarı, turuncu-sarı renk alabilmektedir. Nabit altının Mohs sertlik derecesi 2.5-3'tür ve kübik kristal sistemine sahiptir. Tel, yapraksı, pul pul, süngersi ve ağaçsı şekilde kristalleşmiş olarak bulunabilmektedir. Nadiren oktaedr kristaller halinde de bulunmaktadır [7].

Öncelikli olarak kuvars damarlarında pirit ve arsenopiritle birlikte bulunan nabit altın, ikincil olarak alüvyonlar ve lateritlerde bulunmaktadır. Altının 10µm'den iri tane boyunda, serbestleşmiş halde bulunması durumunda yer çekimi ile zenginleştirme yöntemiyle kazanımı sağlanabilmektedir. Atık mineralin kuvars ve diğer silikatlar gibi yoğunluğu düşük (2.7-3.5 gr/cm³) minerallerden olması durumunda yer çekimi ile zenginleştirme daha seçici ve başarılı bir yöntem olmaktadır.

2.2. Altın Alaşımları

Gümüş içeriği %25-55 arasında olan altın-gümüş alaşımları elektrum (Au-Ag) olarak isimlendirilmektedir. Gümüş içeriğine bağlı olarak yoğunluğu 13-16 gr/cm³ aralığında değişmektedir ve açık sarı renktedirler. Kübik kristal yapıya sahip olan elektrumun Mohs skalasına göre sertliği 2-2.5'dur [7]. Küstelit, %10-30 aralığında altın içeren gümüş-altın alaşımı olup kübik kristal yapıya sahiptir [8].

Altın tellürlerin en yaygın olanları silvanit ((Au,Ag)₂Te₄), kalaverit (AuTe₂) ve petzit (Ag₃AuTe₂)'dir. Bunun yanı sıra krennerit (AuTe₂), montbrayit (Au₂Te₃) ve kostovit (CuAuTe₄)'le de daha az sıklıkla karşılaşılmaktadır. Altın tellürlerin yoğunlukları 8-10 gr/cm³ aralığında değişmektedir. Gümüş-tellür olan hessit (Ag₂Te) ise genellikle

altın mineralleri ile birlikte bulunmaktadır. Altın tellürler hafif gölgeli beyaz, gri ve siyah renklerindedirler. Altın tellürlerin özellikleri Çizelge 2'de özetlenmiştir [9]. Altın-tellür minerallerinin alkali siyanür çözeltilerindeki çözünme hızı nabit altın ve elektrumun çözünme hızından daha düşüktür.

Çizelge 2 Altın Tellürlerin Özellikleri

	Kalaverit	Krennerit	Silvanit	Montbrayit
Kimyasal Formül	AuTe ₂	AuTe ₂	(Au,Ag) ₂ Te ₄	Au ₂ Te ₃
Altın içeriği (%)	39.2-42.8	30.7-43.9	24.2-29.9	38.6-44.3
Kristal sistemi	Monoklinik	Ortorombik	Monoklinik	Triklinik
Yoğunluk (gr/cm³)	9.2	8.6	8.1	9.9
Mohs Sertlik Derecesi	2.5-3	2.5	1.5-2	2.5
	Petzit	Hessit	Nagyazit	Kostovit
Kimyasal Formül	Ag ₃ AuTe ₂	Ag ₂ Te	Au(Pb, Sb, Fe) ₈ (S,Te) ₁₁	CuAuTe ₄
Altın içeriği (%)	19.0-25.2	4.7	7.4-10.2	25.2
Kristal sistemi	Kübik	Monoklinik	Tetrahedral / Ortorombik	Ortorombik / Pramidal
Yoğunluk (gr/cm³)	9.1	8.4	7.5	7.94
Mohs Sertlik Derecesi	2.5	2.5-3.0	1.5	2-2.5

Bazı altın alaşımlarının özellikleri Çizelge 3'de özetlenmiştir [9-10]. Bu alaşımlardan maldonit siyanür çözeltilerinde düşük çözünürlüğe sahiptir. Auroküpşit (Cu₃Au) ve tetra-auroküpşit (AuCu) ise altının bakırla yaptığı ve az raslanır alaşımlardır. Aurostibitin siyanür çözeltilerinde zor çözünmesi ve düşük amalgamasyona sahip olmasına rağmen çözüldüğü durumlarda çözeltiler antimonatlar bırakarak altın kazanımında problem yarattığı bilinmektedir.

Çizelge 3 Bazı Altın Alaşımlarının Özellikleri

	Maldonit	Auroküpşit	Tetra-auroküpşit	Aurostibit
Kimyasal Formül	Au ₂ Bi	Cu ₃ Au	AuCu	AuSb ₂
Altın içeriği (%)	64.5-65.1	40	75.8	44.1
Kristal sistemi	İzometrik	Kübik	Tetragonal	İzometrik
Yoğunluk (gr/cm³)	15.5	11.5	14.8	9.98
Mohs Sertlik Derecesi	1.5-2.0	3.5	1.6	3

2.3. Refrakter Altın Cevherlerinde Karşılaşılan Mineraller

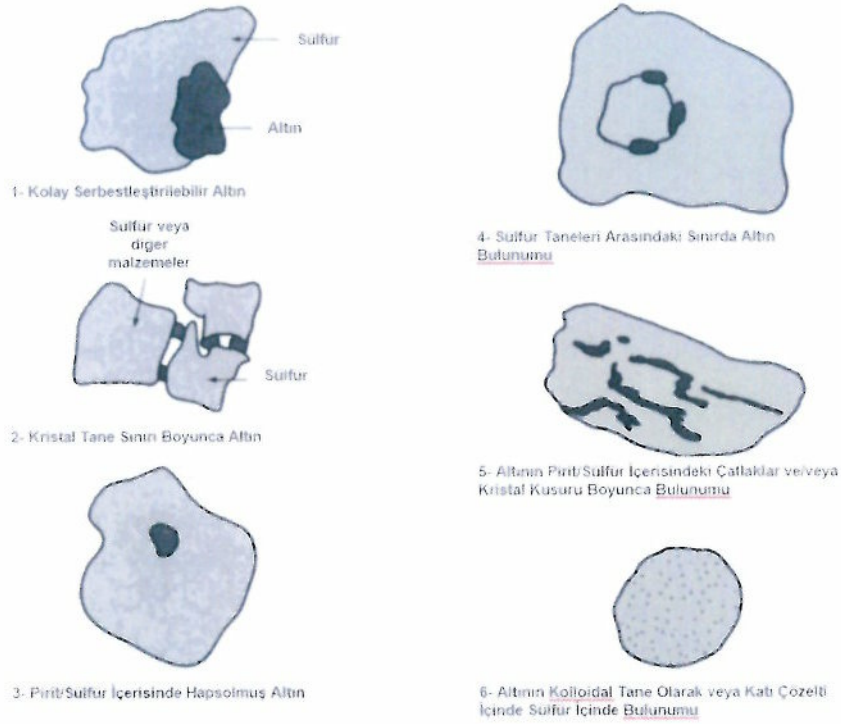
Refrakter cevherler, altını yapısında kenetli tutarak, alkali siyanür çözeltilisinde çözünerek siyanür ve/veya oksijen tüketimine neden olarak ya da altının yüzeyini pasifleştirerek altın kazanımını engelleyen yapılardır. Bu bölümde altının birlikte bulunduğu başlıca sülfür birlikteliklerinin ve karbon yapılarının altın kazanımına etkisine değinilmiştir.

2.3.1. Demir Sülfür Mineralleri

En önemli demir sülfür mineralleri pirit (FeS_2), markazit (FeS_2) ve pirotin (FeS)'dir. Altın, demir sülfür yapılarının içinde genellikle kenetli halde bulunmaktadır. Demir-sülfür minerallerinin siyanürlü altın çözeltilisindeki çözünme hızları pirit < markazit << pirotin şeklindedir ve alkali siyanür çözeltilisinde demir siyanür bileşikleri oluşturarak siyanür tüketimine neden olmaktadır [11].

Siyanür liçi işleminde çok fazla olumsuz etki yapmayan piritin içerisinde altın çeşitli dokusal birliktelikler şeklinde bulunabilmektedir (Şekil 3). 1-2 ve 3 numaralı gösterimlerdeki altın kolaylıkla serbestleştirilebilirken, 4-5-6 numaralı gösterimlerdeki oluşum şekillerinde ince tane boyuna inildiğinde bile altını serbestleştirmek mümkün olamamakta ve refrakter davranım görülmektedir [11].

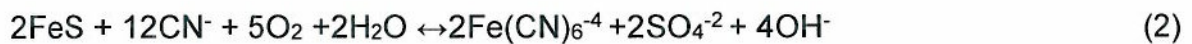
Pirit altının yan ürünü olarak flotasyon işlemi ile de kazanılabilmektedir. Bu konsantre kavru olarak hem sülfürik asit üretimi gerçekleştirilebilmekte hem de içerdiği altın serbestleştirilebilmektedir.



Şekil 3 Altın-Sülfür Birlikteliklerinin Şematik Gösterimi

Markazit pirit ile aynı kimyasal formüle sahiptir. Kübik kristal yapıya sahip olan piritten farklı olarak ortorombik kristal yapıdadır. Markazit az rastlanan bir demir sülfür minerali olmasına rağmen, piritik altın cevherlerinde piritin içine yerleşik olarak bulunmakta ve toplam demir sülfür minerallerinin %30'unu oluşturabilmektedir. Markazit siyanür ile tepkimeye girerek demir-siyanür kompleksleri ve sülfür iyonları oluşturmasından dolayı, ana sülfür minerali olduğu durumlarda, önemli miktarda siyanür ve oksijen tüketerek altın kazanımına olumsuz etki etmektedir. Markazit piritte göre daha reaktif ve oksitlenmeye daha yatkındır. Ön havalandırma ile yüzeyi kolayca pasifleştirilerek kimyasal tüketmesinin önüne geçilebilmektedir.

Pirotin $Fe_{(1-x)}S$ kimyasal formülüne sahip demir sülfür mineralidir. X değeri 0 ile 0.2 arasında değişiklik göstermektedir. Hegzagonal (Fe_9S_{10} , FeS) ve monoklinik (Fe_7S_8) kristal yapıda bulunabilmektedir. Alkali siyanür çözeltisinde en reaktif demir sülfür minerali olan pirotin, siyanür ve oksijen tükettiği için, (Tepkime 1-2) altın kazanımına olumsuz etki etmektedir [11].



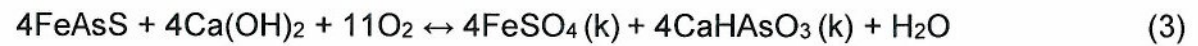
2.3.2. Arsenik Sülfür Mineralleri

Arsenik sülfür mineralleri altın kazanımını olumsuz yönde etkileyerek proses seçimini ve işletme koşullarının değişmesine neden olabilmektedirler. En önemli arsenik sülfür mineralleri arsenopirit (FeAsS), orpiment (As₂S₃) ve realgar (AsS)'dir. Arsenik-sülfür minerallerinin siyanürlü altın çözeltilisindeki çözünme hızları realgar < arsenopirit < orpiment sıralamasındadır [11]. Arsenik sülfür minerallerinin özellikleri Çizelge 4'de özetlenmiştir [9].

Çizelge 4 Arsenik Sülfür Minerallerinin Özellikleri

	Arsenopirit	Orpiment	Realgar
Kimyasal Formül	FeAsS	As ₂ S ₃	AsS
Arsenik İçeriği (%)	44.34	60.90	70.03
Kristal Sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Yoğunluk (gr/cm ³)	5.9-6.2	3.49	3.5
Mohs Sertlik Derecesi	5.5-6	1.5-2	1.5-2

Yüksek sıcaklıkta oluşmuş arsenikli cevherlerde altın, arsenopiritin kristal kafesinde katı çözeltili şeklinde toplanarak veya kristal yüzeyinde genişleyerek bulunmaktadır. Katı çözeltili fazdaki altın içeriği piritte olduğundan daha fazla olabilmektedir. Bunun sebebi altın ve arsenopiritin daha uyumlu atomik aralığa, kristal kimyasına sahip olması ve benzer oluşum sıcaklığına sahip olmalarıdır. Altın arsenopirit içerisinde kapanım halinde olmadığında siyanür liçinde önemli bir probleme neden olmamaktadır. Ancak, arsenopirit siyanür liçi işleminde, ortamda bulunan kireçle reaksiyona girerek (Tepkime 3) arsenitler oluşturabilmekte ve oksijen tüketerek altın kazanımını olumsuz etkileyebilmektedir [12].



Orpiment alkali koşullarda (pH≥10) çözünmeye yatkın olduğu için, altın siyanürleme işlemi sırasında da solüsyona geçmektedir. Bu da siyanür tüketimine ve toksik arsenik türlerinin solüsyonda bulunmasına neden olmaktadır [11]. Genellikle orpiment ile birlikte bulunan realgar, siyanür çözeltilisinde daha zor çözünmektedir.

2.3.3. Bakır Sülfür Mineralleri

Bakır minerallerinin önemli bir kısmı siyanürlü çözeltilerde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Çözünürken siyanür ve oksijen tüketip; altının çözünme hızını düşürerek altın kazanımını olumsuz etkilemektedirler. Bunun yanı sıra bakır bütün

aşamalardan geçip külçe altına karışarak altının safsızlığını bozabilmektedir. Altının yalnızca bakır mineralleri ile birlikte bulunması sık rastlanan bir durum değildir. Genellikle pirit ile birlikte bulunmaktadır [13].

Kalkopirit (CuFeS_2) %34.5 oranında bakır içermekte olup genellikle pirit ve diğer bakır sülfür mineralleri ile birlikte bulunmaktadır. Yeşilimsi gri renkte, tetragonal kristal yapıya sahip olan kalkopirit, 3.5-4 Mohs sertlik derecesindedir ve yoğunluğu 4.2 gr/cm^3 'tür [9]. Siyanür çözeltisinde çözünürlüğü en düşük bakır sülfür minerali olmasına karşın miktarı arttığı zaman okijen ve siyanür tüketerek altın kazanımını olumsuz yönde etkileyebilmektedir.

%79.8 oranında bakır içeren kalkosin (Cu_2S), koyu gri renkte, ortorombik kristal yapıda, 2.5-3 Mohs sertlik derecesinde ve yoğunluğu da 5.7 gr/cm^3 'tür [9]. Kalkosin siyanür ile tepkimeye girdiğinde bakır-siyanür kompleksleri ve sülfür iyonuna dönüşmektedir (Tepkime 4). Oluşan sülfür iyonu siyanürle tepkimeye girip tiyosiyanat iyonları oluşturarak veya altının yüzeyini kaplayarak pasivasyona neden olmakta, altının çözeltiliye geçmesini engellemektedir [14].



Kalkosinin yanı sıra bornit (Cu_5FeS_4), energit (Cu_3AsS_4) ve kovelin (CuS) de siyanürlü çözeltide çözünerek altın lıçını olumsuz yönde etkilemektedir. Bakır minerallerinin siyanür çözeltisindeki çözünürlükleri Çizelge 5'de özetlenmiştir [13].

Çizelge 5 %0.1 NaCN Çözeltisinde Bakır Minerallerinin Çözünürlükleri

Mineral	Formülü	Çözünen Toplam Bakır Yüzdesi	
		23°C	45°C
Kalkopirit	CuFeS_2	5.6	8.2
Kalkozin	Cu_2S	90.2	100.0
Bornit	Cu_5FeS_4	70.0	100.0
Energit	Cu_3AsS_4	65.8	75.1
Kovelin	CuS	-	-

2.3.4. Antimuvan Sülfürler

Stibnit (Sb_2S_3) koyu gri renkte ve ortorombik kristal yapıya sahip bir mineraldir. Mohs skalasına göre sertliği 2, yoğunluğu da 4.6 gr/cm^3 'tür [9].

Altın-stibnit birlikteliklerine nadir olarak rastlamasına rağmen, stibnit siyanür tüketerek altın kazanımında sorun yaratacak kadar yeterli konsantrasyonlarda bulunabilmektedir. Stibnitin çözünürlüğü arsenik mineralleri ile karşılaştırılacak olduğunda realgar < arsenopirit < orpiment <<< stibnit şeklindedir [11].

2.3.5. Karbon İçeren Cevherler

Altın cevherlerinde; organik karbon (hümik asit), grafitik karbon, kömür ve karbonatlı bileşikler gibi karbon içeren bileşenler bulunabilmektedir. Karbonlu cevherler, liç esnasında altının yüzeyine soğrularak altının aktif karbon üzerine soğrulmasını engellemektedirler. Karbonun üzerinden altın tekrar solüsyona çözündürülemezdir.

Organik karbon yapıları aktif karbon kadar büyük spesifik yüzey alanına sahip olmamasına rağmen karbon içeriğinin ortalama olarak %5'i geçtiği durumlarda liçi olumsuz etkileyebilecek kadar yeterli soğurma özelliğine sahip olabilmektedir [11].

2.4. Altın Kazanım Yöntemleri

Altın kazanım yöntemlerinin doğrudan cevherlere uygulanmasında bazı durumlarda yeterli verimlere ulaşılamamaktadır. Bu gibi durumlarda, cevherin uygun olması koşulunda zenginleştirme yapılması yoluna gidilebilmektedir. En yaygın olarak başvurulan zenginleştirme yöntemleri yerçekimi ile zenginleştirme ve flotasyondur.

Yerçekimi ile zenginleştirme, altının serbest ve iri taneli olduğu durumlarda ana kayacı ile altın arasındaki özgül ağırlık farkından faydalanarak yapılabilmektedir. İri altın tanelerinin siyanürle çözünmesi uzun işlem süresine ihtiyaç duymaktadır. Uzun liç süreleri tercih edilmediği için iri altın tanelerinin kazanımında yerçekimi ile zenginleştirme tercih edilmektedir [15]. Yerçekimi ile zenginleştirme, ana zenginleştirme yöntemi olarak kullanılabilirdiği gibi flotasyon ve siyanürleme gibi diğer altın kazanım işlemlerine ön işlem olarak da kullanılabilir. Yerçekimi ile zenginleştirme ünitesinin ön işlem olarak kullanıldığı durumlarda toplam altın kazanımı %1-5 aralığında arttığı gibi, kimyasal ve aktif karbon maliyeti düşmekte, işlem görme süresi azalmakta ve böylece ekonomik açıdan da fayda sağlanmaktadır [16].

Flotasyon uygulamaları ile altın içeren sülfürlü, tellürlü minerallerin konsantreleri elde edilebilmektedir. Altının sülfürlü minerallerle birlikte olmaması durumlarında, altın kazanımı devrelerinde reaktif tüketimine neden olan sülfürlü minerallerin

(antimüvan ve/veya arsenik sülfürler gibi) ortamdan uzaklaştırılması amacıyla flotasyon uygulanabilmektedir.

Flotasyon, yaygın olarak serbest altının kazanılması amacıyla kullanılmamasına rağmen, altının yerçekimi ile zenginleştirme yöntemiyle kazanılamayacağı durumlarda tercih edilebilmektedir. Altının sülfürlü yapı içerisinde hapsoldüğü durumlarda siyanürleme ile kazanımı çok düşüktür. Refrakter cevher muamelesi gereken durumlarda, tüm cevhere uygulama yapmak yerine flotasyon işlemi ile elde edilen minimum miktardaki konsantre muameleye tabi tutularak maliyet düşürülebilmektedir [16].

2.4.1. Siyanür Liçi

19. Yüzyılda Elsner tarafından bulunan siyanür çözeltisi kullanılarak altın çözündürme işlemi ana altın kazanım yöntemidir. Siyanürün düşük maliyetli oluşu ve altının çözündürülmesindeki önemli etkisi bu yöntemin dünya çapında en yaygın yöntem olarak (dünya altın üretiminin %90'dan fazlası) kullanılmasını sağlamıştır [17].

Siyanür kaynağı olarak genellikle sodyum siyanür (NaCN), potasyum siyanür (KCN) ve kalsiyum siyanür (Ca(CN₂)) kullanılmaktadır (Çizelge 6). Sodyum ve potasyum siyanürler, kalsiyum siyanüre göre çözünmeye daha yatkın olduğu ve genellikle daha saf halde bulunabildikleri için daha çok tercih edilmektedirler [11].

Çizelge 6 Çeşitli Siyanür Bileşiklerinin Özellikleri

Siyanür Kaynağı	Siyanür İçeriği (%)	25°C'de Suda Çözünürlüğü (g/100cc)
NaCN	53.1	48
KCN	40.0	50
Ca(CN ₂)	56.5	Bozular

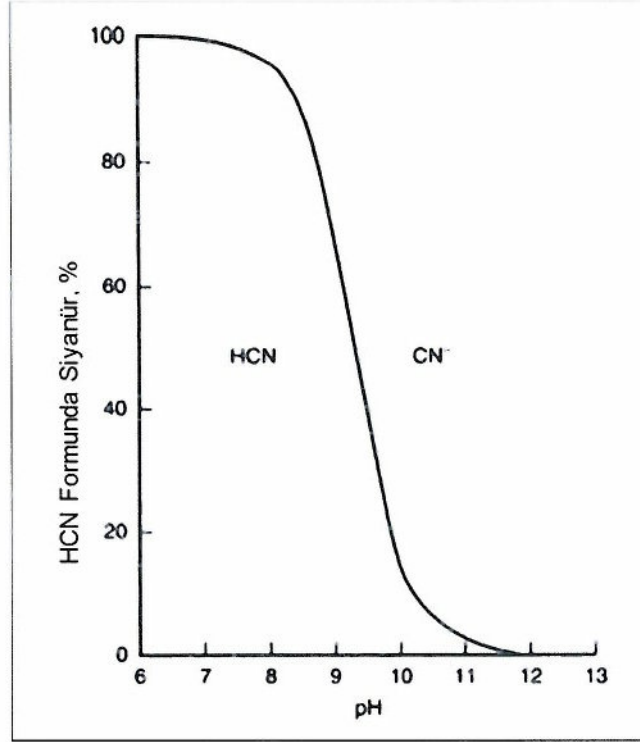
Siyanür kaynakları suda çözünerek Tepkime 5 uyarınca serbest siyanür iyonları oluşturmaktadırlar [17].



Serbest siyanür iyonları suda hidrolize olarak hidrojen siyanür (HCN) ve hidroksil iyonları (OH⁻) oluşturmakta ve pH'ın yükselmesine neden olmaktadır (Tepkime 6).

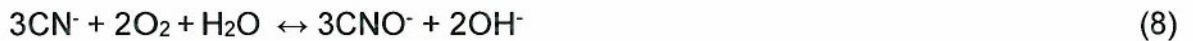


pH 9.3'de toplam siyanürün yarısı hidrojen siyanür, yarısı serbest siyanür olarak bulunmaktadır. pH'ın artmasıyla serbest siyanür iyon miktarı artmaktadır. pH 10.2'de %90'dan fazlası serbest siyanür halindeyken, pH 8.4'de %90'dan fazlası hidrojen siyanür formunda bulunmaktadır. Son derece toksik HCN gazının oluşmasını ve siyanür kaybını engellemek için siyanür liçi işlemleri 10.5 pH'ın üzerinde gerçekleştirilmektedir. Şekil 4'de sulu çözeltilerde pH'a bağlı olarak HCN/CN⁻ oranları verilmiştir.

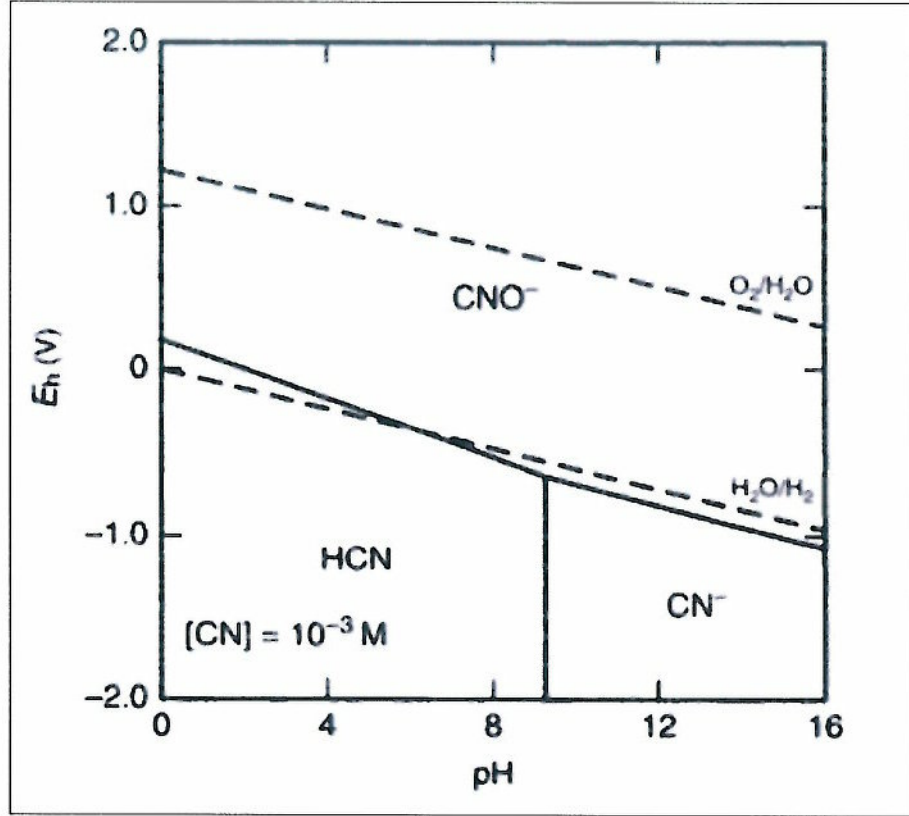


Şekil 4 Sulu Çözeltide pH'a Bağlı Olarak CN-HCN Oluşumu

Hem HCN hem de CN⁻, oksijen varlığından, siyanata (CNO⁻) oksitlenebilmektedir. Siyanat, hem altının çözünmesini sağlayamayarak hem de siyanür tüketerek altın kazanımını engellemektedir (Tepkime 7-8).

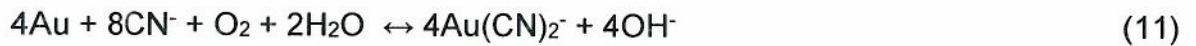
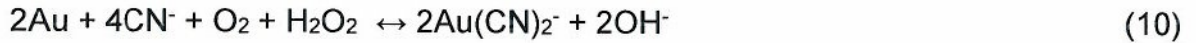
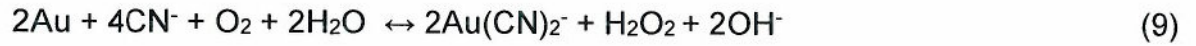


Şekil 5'deki E_h-pH diagramı oksijen varlığında siyanürün siyanata kendiliğinden oksitlendiğini göstermektedir. Fakat uygulamada yavaş gerçekleştiği bilinen bu reaksiyon, kuvvetli oksitleyiciler (ozon (O₃), hidrojen peroksit (H₂O₂), hipokloröz asit (HClO)) varlığında hızlanmaktadır. Bu tepkimenin gerçekleşmesi siyanürün detoksifikasyonunda önem arz etmektedir [11].

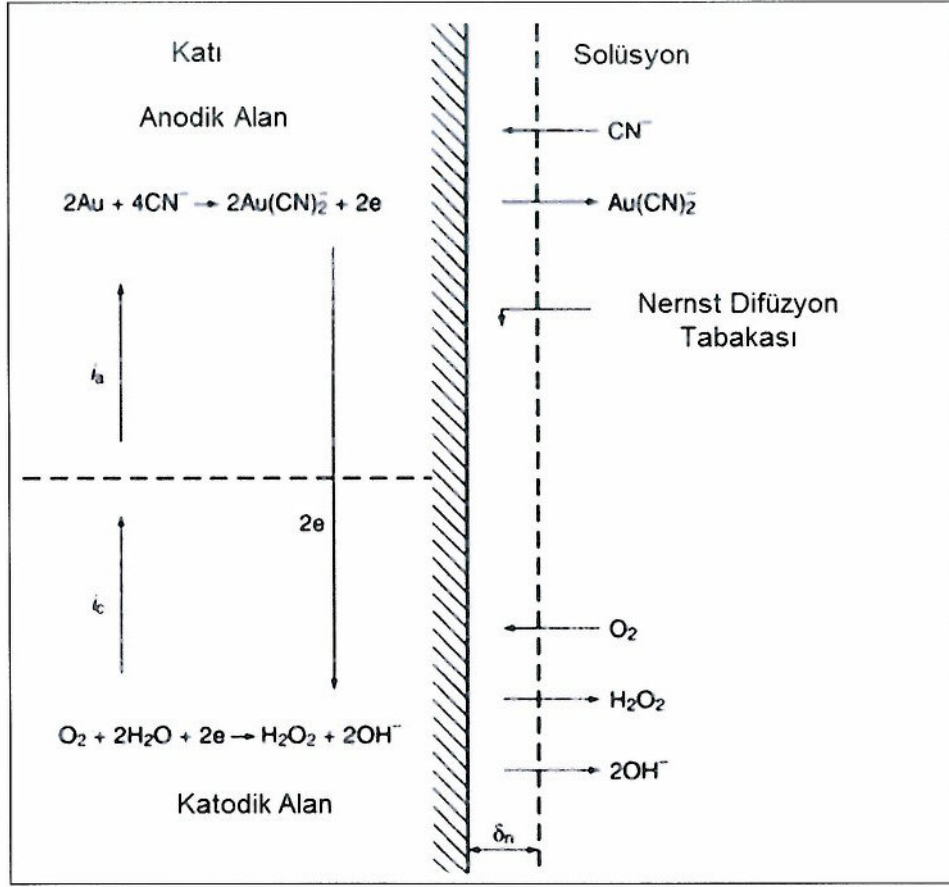


Şekil 5 CN-H₂O için E_h – pH Diagramı (25°C)

Alkali siyanür çözeltisinde altın oksitlenmekte ve çözünerek duraylı altın siyanür bileşiği (Au(CN)₂⁻) oluşturmaktadır. Reaksiyon iki aşamada meydana gelmektedir. İlk aşamada oksijen indirgenerek ara ürün olarak hidrojen peroksit (H₂O₂) oluşturmakta; ikinci aşamada oksitleyici ajan H₂O₂ olup altını oksitlemektedir. Bu reaksiyonların oluşturduğu toplam denklem ise Elsner denklemi olarak adlandırılmaktadır (Tepkime 9-11).



Şekil 6'da gösterildiği gibi altın anodik bir tepkimeyle elektron vererek çözünmekte ve bu elektronlar çözülmüş oksijeni katodik bir tepkimeyle hidroksil iyonuna dönüştürmektedir. Siyanür ve oksijen Nernst'ün sınır tabakası içinde altın yüzeyine soğrulmaktadır. Altının çözünme oranı, oksijen ve siyanürün sınır tabakasındaki difüzyonuna bağlı olmaktadır [18] [19].



Şekil 6 Altın Çözünmesinin Elektrokimyasal Mekanizmasının Şematik Gösterimi

Siyanür liçi çok ince taneli ve düşük tenörlü cevherlerde bile başarılı olan ekonomik bir yöntem olmasından dolayı dünya çapında standart bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Fakat altın içeren cevherlerin mineralojik yapısında yer alan bazı metal ve mineraller de alkali siyanür çözeltisinde çözünüp siyanür ve oksijen tüketerek ve/veya altının yüzeyini kaplayarak altın kazanımını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durumda alternatif yöntemlere ve/veya oksitleyici ön işlemlere başvurulmaktadır.

2.4.2. Klor Liçi

Klor liçi 1800'lü yıllarda, siyanürden önce, yaygın olarak kullanılan ince ve sülfürlü cevherlerin kazanılmasında tercih edilen bir yöntemdir.

Klor liçinin en büyük dezavantajı klorun aşındırıcı etkisinden dolayı ilk yatırım maliyetinin yüksek oluşudur. Ayrıca ortamda mevcut olan metal sülfürlerle (özellikle pirit) etkileşiminden dolayı Tepkime 12 uyarınca önemli miktarda kimyasal tüketimi gerçekleşmektedir [20].

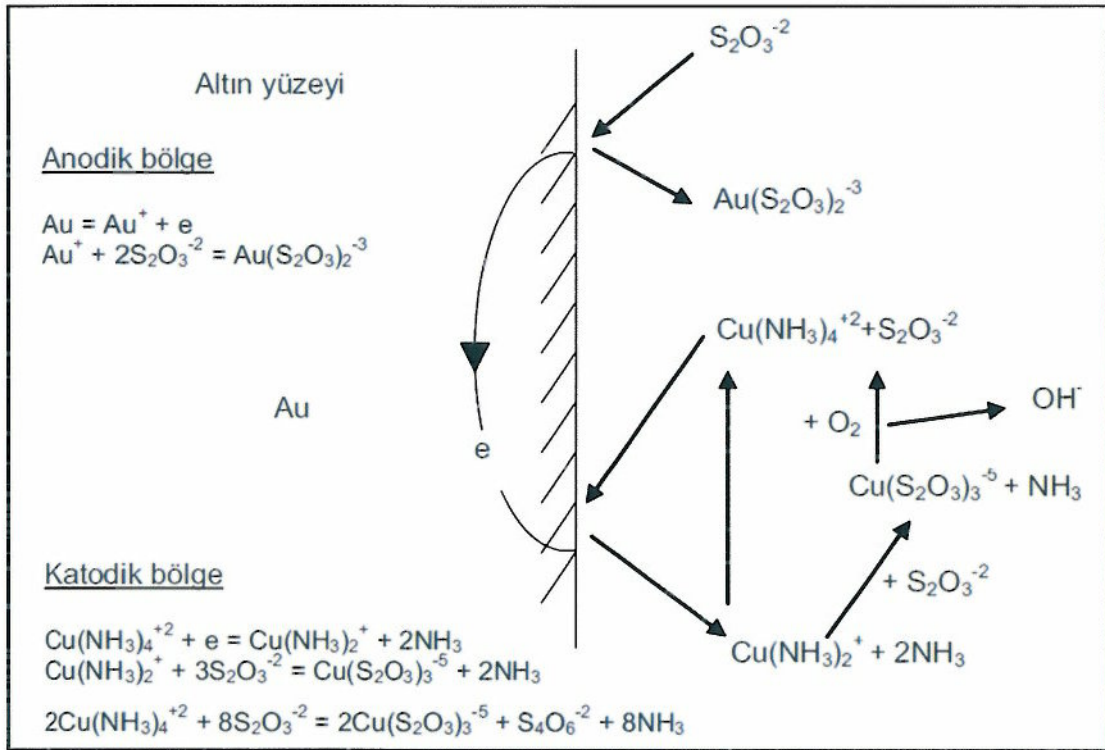


Ekonomik dezavantajlarından dolayı çözündürme hızı siyanüre göre çok daha yüksek olmasına rağmen ana işlem olarak tercih edilmemektedir. Fakat özellikle karbonlu cevherlerde, oksitleyici ön işlem olarak kullanılmaktadır.

2.4.3. Tiyosülfat Liçi

Tiyosülfat liçi, siyanürle altın kazanımının düşük olduğu bakır-altın cevherlerinde ve karbonatlı cevherlerde tercih edilmektedir. Altın, amonyaklı bir ortamda Cu(II) iyonu varlığında tiyosülfat tarafından çözülerek, katı fazdan çözelti fazına geçmektedir. Cu(II) iyonu, oksijen varlığında liçin çok yavaş olmasından dolayı, katalizör olarak kullanılmaktadır. Tiyosülfat liçinin en büyük dezavantajı yüksek kimyasal tüketiminden dolayı işletme maliyetinin yüksek olmasıdır [21].

Tiyosülfat liçi, altın ve tiyosülfatin eş zamanlı oksidasyonu ile altın yüzeyi üzerinde karmaşık bir bakır(II)-amonyak-tiyosülfat bileşiği oluşturması ve adsorbsiyonundan meydana gelmektedir. Şekil 7'de altının amonyaklı tiyosülfat liçinin elektrokimyasal-katalitik mekanizması gösterilmiştir [22-23].

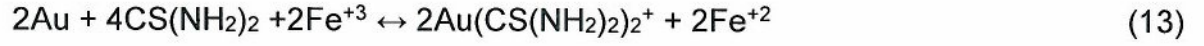


Şekil 7 Altının Amonyaklı Tiyosülfat Liçi Elektrokimyasal-Katalitik Mekanizması

2.4.4. Tiyöüre Liçi

Tiyöüre (NH₂CSNH₂) liçi, sülfürlü ve/veya siyanür tüketen cevherlerin kazanılmasında tercih edilen bir yöntemdir. Çok hızlı oksitlenmesi ve tüketilmesinden dolayı siyanürle karşılaştırıldığında yüksek kimyasal maliyetine sahiptir [24].

Altının asidik tiyöüre solüsyonunda çözünmesini sağlamak için gerekli oksidasyon potansiyeli oksijen ile sağlanamaktadır. Daha kuvvetli oksitleyiciler (Fe(III), hidrojen peroksit) kullanıldığı durumdaysa Fe⁺³ tiyöüreyi formamidin disüfüre yükseltgemekte (4CS(NH₂)₂) ve oluşan formamidin disülfür Tepkime 13'de verildiği şekilde altını katyonik kompleksler oluşturarak çözmektedir [20].

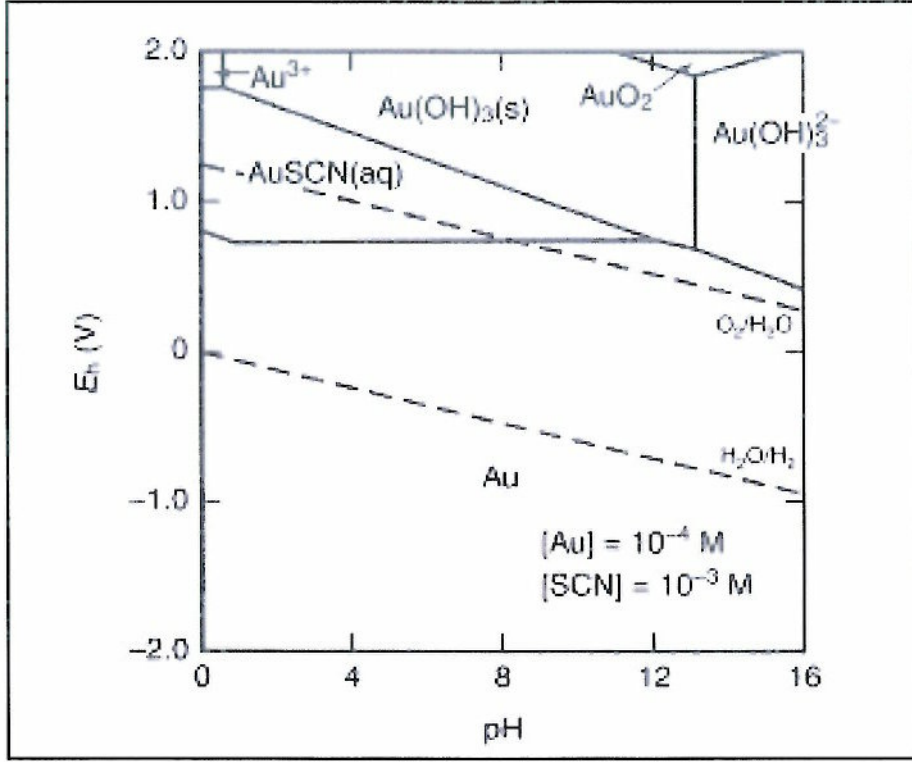


pH 3'ün üzerinde Fe(III) hidroksitin çökmesi ve pH 3.5-4.0'ın üzerinde tiyöüre oksidasyonunun ani bir şekilde atmasından dolayı tiyöüre liçi daha düşük pH'larda gerçekleştirilmektedir. Genellikle pH1.4-1.8 arasında tutulmaya çalışılmaktadır [11].

2.4.5. Tiyosiyanat Liçi

Altın, asidik tiyosiyanat (SCN⁻) çözeltisinde demir iyonu varlığında çözünmektedir. Demir iyonu (Fe⁺³) oksitleyici göreve sahip olduğu gibi, tiyosiyanat iyonunun duraylılığını da artırmaktadır. Bu yöntem, sülfürlü cevherlerin liçinde siyanüre göre daha yüksek altın kazanımı sağlamaktadır.

pH 3'ün üzerinde demir iyonları hidrolize olarak çöktüğü için, liç işlemi 1.5-2.5 pH aralığında tutulmaktadır. Sulu çözeltideki altın-tiyosiyanat E_h-pH diagramı da (Şekil 8) altın tiyosülfat bileşiğinin asidik pH'larda oluştuğunu göstermektedir [11].



Şekil 8 Au-SCN-H₂O E_h-pH Diagramı (25°C)

Tiyosiyanat konsantrasyonu arttıkça tiyosiyanat tüketimi de arttığı için, tiyosiyanat konsantrasyonunu optimum düzeyde tutmak bu işlemde en önemli parametrelerdendir. 40°C'nin üzerinde tiyosiyanatın oksidasyonu ciddi miktarda arttığı için, altın kazanımı da ani bir artış göstermektedir [11].

2.5. Oksitleyici Ön İşlemler

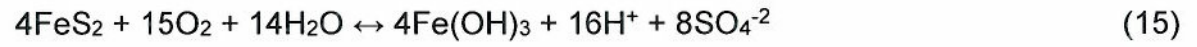
Altının, sülfür yapısında kenetli olduğu ve öğütmeye serbestleştirilemediği, yüksek miktarda oksijen ve siyanür tüketen minerallerle birlikte bulunduğu ve altını yüzeyine soğuran karbonlu minerallerle birlikte bulunduğu durumlarda oksitleyici ön işlemlerin uygulanmasının ardından gerçekleştirilen siyanür liçi işleminde altın kazanımı yükselmektedir.

2.5.1. Düşük Basıncılı Oksidasyon

En basit ve ekonomik ön oksidasyon işlemi olan düşük basınçlı oksidasyon yöntemi altının sülfür yapısına kenetli olmadığı durumlarda tercih edilmektedir. Solüsyondaki çözülmüş oksijenle altından daha aktif olan ve/veya oksijen ve siyanür tüketen minerallerin yüzey oksidasyonu sağlanarak tepkimeye girmeleri engellenmektedir. Uygulama genellikle karıştırılmalı tanklara 4-24 saat süreyle oksijen veya hava

verilerek gerçekleştirilmektedir. Düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir oluşu en büyük avantajıdır [16].

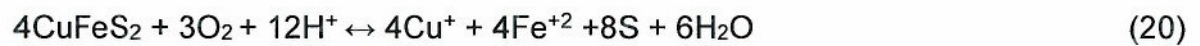
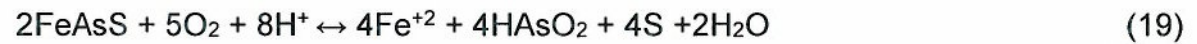
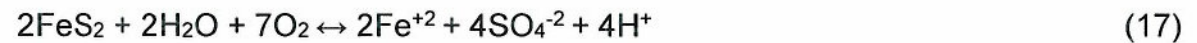
Oksijenli solüsyonda pirit, arsenopirit, kalkopirit gibi sülfürlü mineraller duraylı iken, pirotin ve markazit daha az duraylı olup kolayca yüzeyleri oksitlenebilmektedir (Tepkime 14-15). Oksidasyon işlemleri 8-11 pH aralığında gerçekleşebilmektedir. Fakat siyanürleme için gerekli pH'a yakın tutulması amacıyla genellikle 10-11 pH'da oksidasyon gerçekleştirilmektedir [11]. Sülfür oksidasyon derecesini ve hızını artırması sebebiyle, ön oksidasyon işlemlerinde genellikle hava yerine saf oksijen tercih edilmektedir.



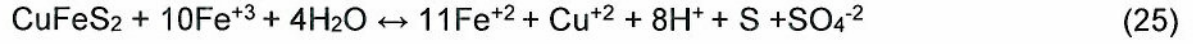
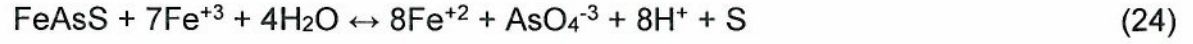
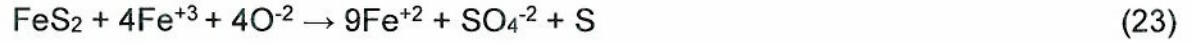
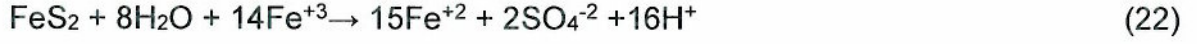
2.5.2. Yüksek Basıncılı Asidik Oksidasyon

Asidik ortam, basınçlı oksidasyonda en çok tercih edilen yöntemdir. Kuvvetli asidik ortamda, yüksek sıcaklıkta ve çözünmüş oksijen varlığında sülfür yapısı kolaylıkla bozunabilmektedir. Serbest hale gelen altın ise oksidasyonun ardından siyanür liçi ile kazanılabilmektedir. Sülfür oranı >%4 olduğunda proses otojen olarak gerçekleşebilmekte, daha düşük oranlarda ise gerekli enerjinin sağlanması gerekmektedir [25].

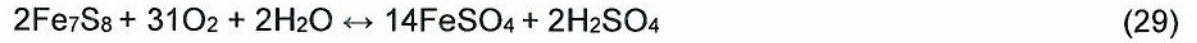
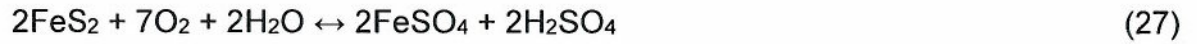
Yüksek basınçlı asidik oksidasyon (pH=2), 100-170°C aralığında gerçekleştiğinde, pirit, pirotin, arsenopirit ve kalkopiritin oksidasyon reaksiyonları Tepkime 16-20'de verildiği gibidir [25-11].



Oksidasyon sonucunda açığa çıkan Fe(II) iyonu, daha sonra oksitlenerek Fe(III) iyonu oluşturmaktadır. Fe(III) iyonunun da kuvvetli oksitleyici özelliği olduğu için sülfür yapılarının oksidasyonuna katkıda bulunmaktadır (Tepkime 21-25).



Sülfür oksidasyonlarında açığa çıkan elementel sülfür (S), sülfürlü mineral tanelerinin yüzeyini kaplayarak oksidasyonu engelleyebilmekte, altının yüzeyini kaplayarak altın kazanımını olumsuz yönde etkileyebilmekte ve liç esnasında siyanür ve oksijen tüketimine sebep olabilmektedir (Tepkime 26). Yüksek sıcaklıklarda, geri döndürülemez bir şekilde sülfürün sülfata oksidasyonu sağlanabildiği için de basınçlı oksidasyon işlemi genellikle 170°C'nin üzerinde gerçekleştirilmektedir. 180-225°C arasında gerçekleşen oksidasyon tepkimeleri Tepkime 27-31'de verilmiştir.



Pirit reaksiyonlarında (Tepkime 27 ve 28) sıcaklık artışı ile Tepkime 28 daha baskın olmaktadır.

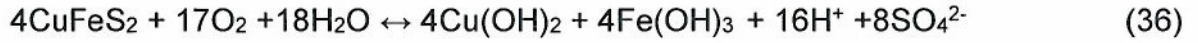
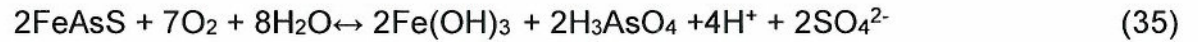
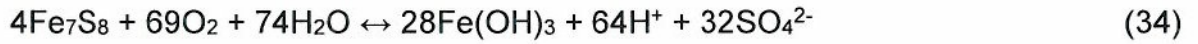
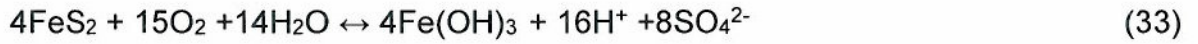
Cevherde bulunan karbonatlar ise sülfürik asitle tepkimeye girerek karbondioksit oluşumuna neden olmaktadır (Tepkime 32). Oluşan karbondioksit ise oksidasyon verimini düşürmektedir. Bu yüzden karbonatların oksidasyon işleminden önce bozundurulması veya flotasyon gibi bir ön işlemle uzaklaştırılması gerekmektedir.



2.5.3. Yüksek Basıncılı Alkali Oksidasyon

Alkali ortamda basınçlı oksidasyon, yüksek miktarda asit tüketen karbonat içeren ve altının sülfürlü yapı içerisinde kenetli olduğu refrakter cevherlerde uygulanmaktadır. İşlem koşulları sıcaklık, basınç ve oksijen açısından asidik basınçlı oksidasyona benzerdir [11-16].

Alkali oksidasyonda; pirit, pirotin, arsenopirit ve kalkopiritin oksidasyon davranımları Tepkime 33-36'da verilmiştir.



Alkali oksidasyonda, oluşan asitler karbonatlar tarafından nötralize edilmektedir. Diğer bir avantajı ise alkali solüsyonların aşındırıcılığının düşük olması sayesinde yatırım maliyetinin de düşük olmasıdır [26].

Alkaliteyi sağlamak için genellikle kalsit kullanılmaktadır. Fakat kalsitin işlem esnasında anhidrit oluşturarak pirit yüzeyini kaplamasından dolayı kalsit yerine soda külü (Na_2CO_3) kullanımı tercih edilmektedir. pH düzenleyicilerin işletim maliyetinin yüksek oluşu ise alkali basınçlı oksidasyonun dezavantajıdır.

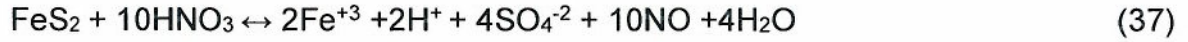
2.5.4. Nitrik Asit Oksidasyonu

Nitrik asit (HNO_3) oksidasyonu, altının sülfür yapısında kenetli olduğu, piritik ve arsenopiritik cevherlerde tercih edilen bir ön oksidasyon yöntemidir. Çok hızlı kinetiğe sahip olması en önemli avantajıdır. Arseno, Nitrox, NSC ve Redox olmak üzere (Çizelge 7) 4 farklı patente sahip bu işlemlerden, endüstriyel alanda sadece NSC yer edinebilmiştir. Nitrik asit oksidasyonu gümüş kazanımının düşük olduğu durumlarda gümüşü de kazanmak için tercih edilen bir yöntemdir. Sunshine Idaho Madeninde kullanılan NSC yöntemi ile de gümüş kazanımı sağlanmaktadır. Diğer yöntemler kompleks yapıları ve yüksek kimyasal maliyetleri dolayısıyla tercih sebebi olmamaktadırlar [11].

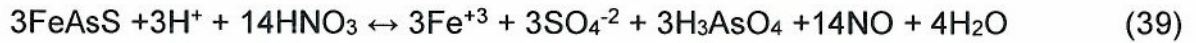
Çizelge 7 Çeşitli Nitrik Asit Oksidasyon İşlemlerinin İşletim Koşulları

İşlem	Sıcaklık (°C)	Oksijen Kısmi Basıncı (atm)	HNO ₃ konsantrasyonu
Arseno	60-80	1-1.7	140-180 g/L
Nitrox	85-95	1	Ağırlıkça %10
Redox	195-210	3.4	70-110 g/L
NSC (Sunshine)	50-170	2-3	2 g/L

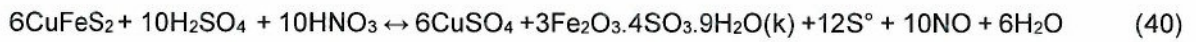
Pirit ve arsenopirit mineralleri çok ince altın tanelerini bünyelerinde kenetli bulundurabilmektedir. Pirit oksidasyonu 60°C'nin üstünde, 1.7 pH'ın altında gerçekleşebilirken, arsenopirit daha reaktif olduğundan asit konsantrasyonuna bağlı olarak daha düşük sıcaklıklarda kolayca oksitlenebilmektedir. Pirit ve arsenopiritin nitrik asit oksidasyon tepkimeleri Tepkime 37 ve 38'de verilmiştir [27].



Arsenopiritin oksidasyonu sırasında elementel sülfür oluşmaktadır. Elementel sülfür oluşumu, serbest asit konsantrasyonu artırılarak (sülfürik asit eklenerek) ya da sıcaklık 160°C'nin üzerine çıkartılarak kontrol altına alınabilmektedir. Asit konsantrasyonu artırıldığında Tepkime 39 gerçekleşmektedir.



Elementel sülfür oluşumu azaltılsa bile tamamen engellenememektedir. Bu da altının yüzeyini kaplayarak ve siyanür tüketimini artırarak altın kazanımının düşmesine neden olmaktadır. Kalkopirit, pirotin ve sfalerit de nitrik asitle okside edilebilmektedir fakat bu tepkimeler sonucunda da çok miktarda elementel sülfür oluşmaktadır (Tepkime 40).



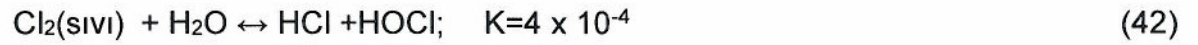
Nitrik asit oksidasyonundan sonra gerçekleştirilen siyanürleme işlemlerinde %85-95 aralığında altın kazanımı beklenmektedir.

2.5.5. Klor Oksidasyonu

Klor içinin yüksek maliyetli olduğuna fakat klorun oksitleyici ön işlem olarak karbonlu cevherlerde kullanıldığına 2.4.2.'de değinilmişti. Klor oksidasyonu ile altın soğuran karbonlu minerallerin etkisizleştirilmesi amaçlanmaktadır.

Klorlama sırasında, oluşan klorhidrokarbonlar veya karbonil yapılar tarafından organik karbonun yüzeyi pasivize edilmektedir. Bu yüzey tabakaları aktif soğurma alanlarını kapatarak karbonu etkisizleştirmektedirler. Alkali solüsyonda yüzey gruplarının (örneğin COOH) iyonizasyonu organik karbonun üzerinde eksi bir yük oluşturmakta, böylece negatif yüklü Au(I)siyanür iyonunu itmekte ve karbon yüzeyine soğrulması engellenmektedir [28].

Klor gazı suda çözünerek hidroklorik ve hipokloroz asit oluşturmaktadır (Tepkime 41-42).



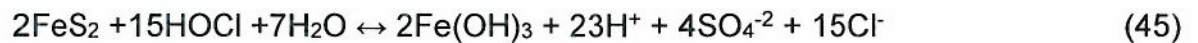
Hidroklorik asit kuvvetli bir asittir ve seyreltilmiş sulu solüsyonda kolaylık iyonlarına ayrışmaktadır (Tepkime 43).

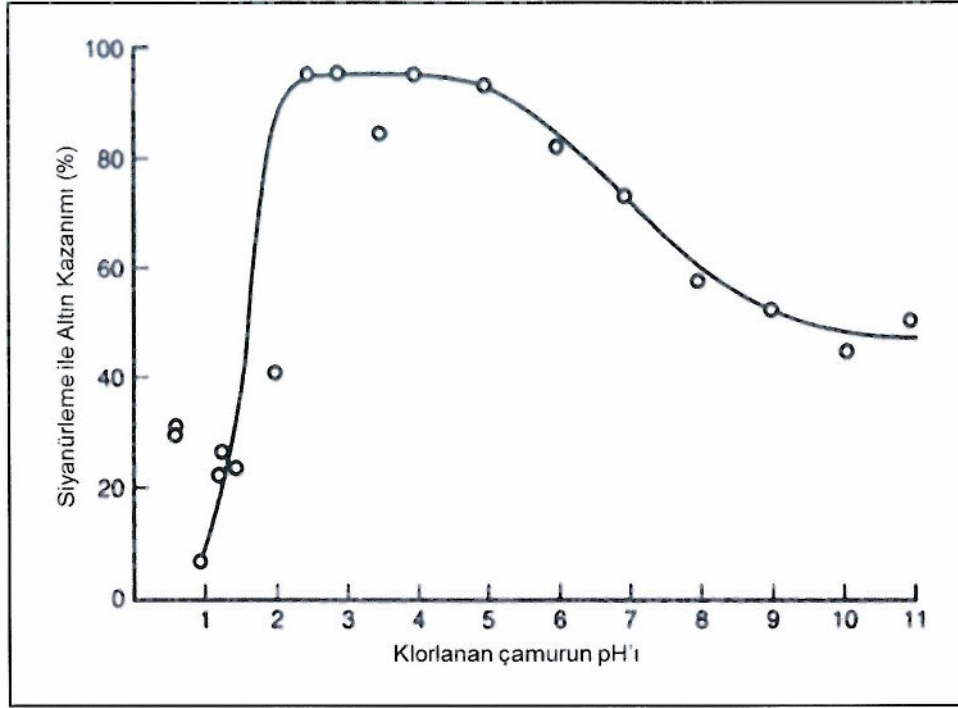


Hipokloroz asit ise zayıf bir asittir ve Tepkime 44 uyarınca iyonlarına ayrışmaktadır.



Klor, altınla birlikte bulunan sülfür yapılarını Tepkime 45'de verildiği gibi kolaylıkla oksitleyebilmektedir [28]. Klor oksidasyonu, en çok hipokloroz türlerin baskın olduğu pH 3-5 aralığında etkili olmaktadır (Şekil 9). Bu da hipokloroz türlerin diğer klor türlerine göre daha iyi oksitleyici olduklarını göstermektedir. Fakat klorlama, kimyasal tüketimi fazla olduğu için ekonomik bir yöntem değildir. Bu yüzden sülfür içeriğinin %1'in altında olduğu durumlarda tercih edilmektedir.





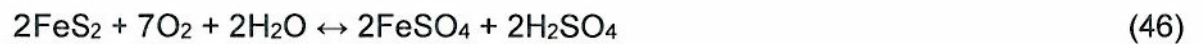
Şekil 9 pH'a Bağlı Olarak Altın Kazanımı

2.5.6. Biyolojik Oksidasyon

Biyolojik oksidasyon belirli bakterilerin, altın içeren sülfür minerallerinin oksidasyonunda kullanıldığı yöntemdir. Kavurma ve basınçlı oksidasyon yöntemlerine göre daha düşük yatırım maliyetine sahip olması ve çevresel zararlarının daha az olması avantajlarıdır.

Bakteriyel oksidasyon özellikle tiyobasil, tiyooksidanlar ve tiyobasil demir oksidanlar (mezofiller) türü bakterilerin faaliyetlerinden meydana gelmektedir. Bu bakterilerin uygun olmasının en önemli sebebi 35-45°C'de başarılı olmalarıdır. Fakat ticari faaliyetlerde daha hızlı oksidasyon kinetiğine sahip olmak için daha yüksek sıcaklıklarda aktif olan bakteriler de tercih edilebilmektedir. 45-65°C'de aktif olan orta termofiller (sülfobasiller, asidofiller) veya 65-85°C'de aktif olan aşırı termofiller (sulfolobus) kullanılan bakteri türleridir.

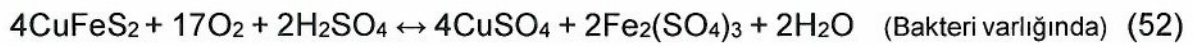
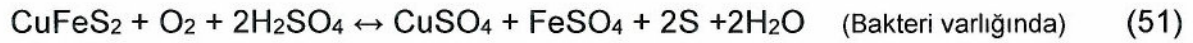
Bakteriler tarafından katalizlenen oksidasyon tepkimeleri pirit ve elementel sülfür için Tepkime 46 ve 47'de verilmiştir.



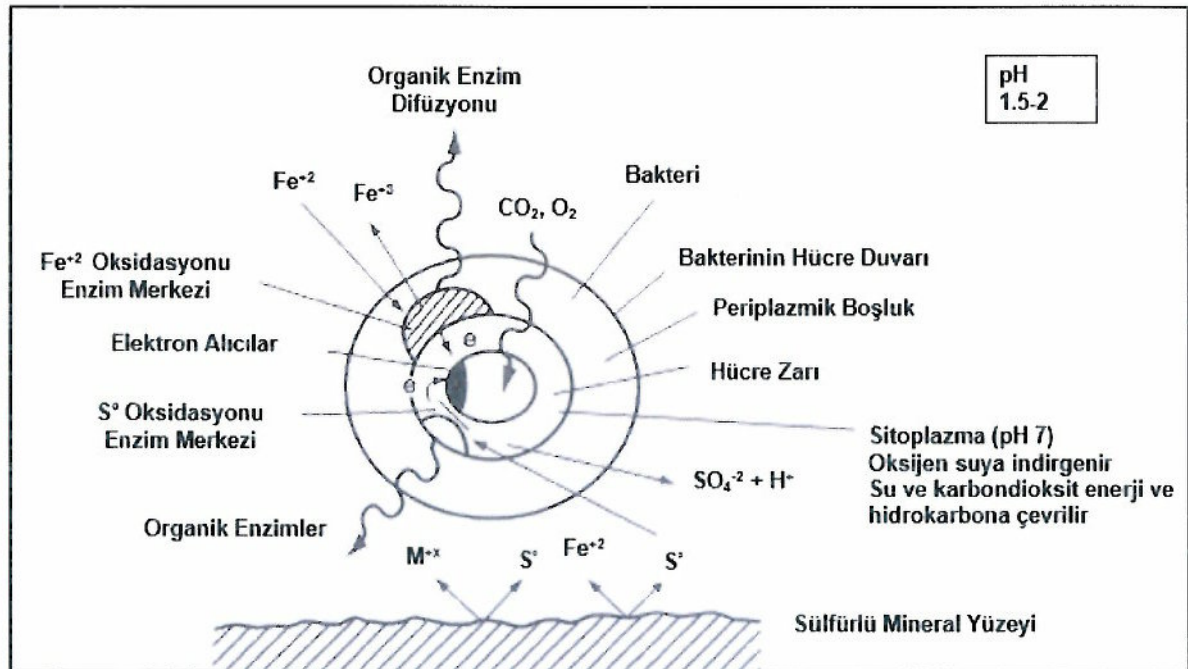
Arsenopiritin bakteriyel oksidasyon tepkimeleri Tepkime 48-50'de verilmiştir. İki aşamalı olarak ilerleyen bu dönüşümlerde Tepkime 48 ve 49 bakterisi varlığında gerçekleşmektedir [11].



Benzer reaksiyonlar kalkopiritin oksidasyonunda da (Tepkime 51-53) geçerlidir.



Bakteriler enerjilerini sülfür ve demir türlerinin oksidasyonundan sağlamaktadırlar. Fakat oksidasyon tepkimelerini desteklemek ve hücre büyümesini sağlamak için oksijen, karbon ve azota da ihtiyaç duymaktadırlar. En uygun pH aralığı ise 1.0-1.8'dir. Basitleştirilmiş bakteriyel sülfür oksidasyonu mekanizması Şekil 10'da gösterilmektedir. Oksidasyon sonucunda oluşan elementel sülfür bakteriler tarafından oksitlenerek sülfata çevirmektedir. Oksidasyon hızını artıran bakteriler ayrıca Fe^{+2} 'yi Fe^{+3} 'e oksitleyerek kuvvetli oksitleyici oluşturmaktadırlar [11].



Şekil 10 Bakteriyel Sülfür Oksidasyonu Mekanizması

Başlıca altın içeren sülfür minerallerinin bakteriyel oksidasyona olan hassasiyeti pirotin > arsenopirit > pirit > markazit > kalkosin > Kalkopirit sıralamasındadır. Bu yüzden her mineral için oksidasyon hızı birbirinden farklıdır ve kristal yapılarında olan farklılıktan dolayı kesin bir reaksiyon hızı belirlenmesi zordur [11].

2.5.7. Kavurma

Kavurma, yüksek sıcaklıklarda refrakter yapıdaki sülfürlü ve karbonatlı yapıları oksijen varlığında gözenekli demir oksite dönüştürerek siyanür liçiyile altın kazanımına uygun hale getiren pirometalurjik bir oksidasyon yöntemidir [21]. Kavurma esnasında sülfürlü ve karbonlu yapılar, SO₂ ve CO₂'ye oksitlenirken arsenik de As₂O₃ haline dönüşmektedir (Tepkime 54-56). As₂O₃ gaz halde atık gaz temizleme sisteminde tutulmaktadır [11].



Yaklaşık 600°C sıcaklıkta oksitleyici koşullarda ve gaz fazındaki SO₂ içeriğinin de düşük olması koşullarında pirit (FeS₂), markazit (FeS₂) ve pirotin (FeS) oksitlenerek manyetit ve daha sonra da hematite dönüşürler (Tepkime 57-59). Bu tepkimeler ekzotermik karakterdedir [29].



İndirgeyici koşullarda, yani sülfür ve sülfür dioksit bakımından zengin ortamlarda pirit parçalanarak pirotin ve elementel sülfüre dönüşür (desülfürizasyon) ve bu tepkime (Tepkime 60) endotermik karakterdedir. Oluşan elementel sülfür mineral yüzeylerinde buharlaşırken pirotinin poröz bir yapı kazanmasına neden olur. Bu olay özellikle sıcaklığın 550°C'in üzerinde olması koşullarında şiddet kazanır ve taneciklerin parçalanmasına neden olur. Bu da siyanürleme aşamasında istenilen bir durumdur. Buharlaşan elementel sülfür, oksijenli ortamda hızlı bir şekilde SO₂'ye dönüşür ve bu dönüşüm ekzotermik karakterdedir. Sonuç olarak, kavurma işlemi sırasındaki dönüşümler; pirit →pirotin→manyetit→hematit şeklindedir [11].



Cevherin mineralojisine bağılı olarak kavurma işlemi tek veya çift aşamalı olarak gerçekleştirilebilmektedir [16]. Tek aşamalı kavurmada, sıcaklık ve gaz bileşimleri kontrol edilerek 550-700°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Gereğinden fazla oksijen (% 6-8) kullanılarak sinterlenme olmayacak koşullarda işlem yapılır. İki aşamalı kavurmada ise ilk aşamada, SO₂ bakımından zengin indirgeyici ortamda 500-575°C arasındaki sıcaklıklarda poröz yapıda pirotin oluşumu sağlanır. İkinci aşamada ise 450-700°C arasındaki sıcaklıklarda oksijen zengin koşullarda işlem yapılır.

Örneğin arsenik oranının yüksek olduğu durumda 2 aşamalı oksidasyon gerçekleştirilerek önce arsenik uzaklaştırılıp ardından sülfür ve karbon türleri oksitlenebilmektedir. Arseniğin tek aşamada kavrulması durumunda manyetit direk oluşumu (Tepkime 61) arseniğin yüzeye difüzyonunu engelleyerek arseniğin mineral yapısında kalmasına neden olmaktadır [29].



2 aşamada kavurma yapılması durumunda ise arsenopirit indirgeyici koşullarda pirotin ve arseniğe bozundurulur (Tepkime 62). Arsenik yüzeyde buharlaşarak gözenekli pirotini bırakmakta; pirotinse manyetite (Tepkime 63) daha sonra da aşamalı olarak hematite (Tepkime 64) oksitlenmektedir [29].



Buharlaşan arsenik ise oksijen varlığında As₂O₃'e dönüşür (Tepkime 65). Fakat fazla oksijen varlığın As₂O₃'ün As₂O₅'e oksitlenmesi (Tepkime 66) durumunda As₂O₅'in hematitle tepkimesinden meydana gelen ferrik arsenat (Tepkime 67) altın yüzeyini kaplayarak altın kazanımını engelleyebilmektedir.



Realgar (AsS) ve orpiment (As₂O₃) gibi arsenik mineralleri ise kavurma işlemi sırasında kolaylıkla As₂O₃'e dönüşebilmektedir (Tepkime 68 ve 69). Arsenopirit için kavurma sırasındaki dönüşümler; arsenopirit→pirotin→manyetit→hematit şeklindedir [11].



Altın içeren cevherlerde antimüvan mineralleri de bulunabilir. Örneğin stibnit (Sb₂S₃) bunlardan birisidir ve oksitleyici kavurma sırasında kolaylıkla parçalanarak Sb₂O₃'e dönüşür (Tepkime 70). Oluşan Sb₂O₃ ortamdaki taneciklerin aglomerasyonuna neden olarak (klinkerleşme) sistem içerisinde birikme ve tıkanıklıklara neden olabilmektedir. Ayrıca, antimon çeşitli metallere alaşım yapma özelliğindedir. Örneğin, gümüş içeren cevherlerde Ag-Sb alaşımı oluşur. Bu alaşım altın yüzeylerini kaplayarak liç çözeltisi ile teması engellemektedir. Bu gibi durumlarda, kavurma işleminden sonra NaOH çözeltisi ile alaşımın kısmen çözeltilmesi alınmasından sonra siyanürleme yapılmaktadır. Ciddi çevre ve sağlık sorunlarına neden olduğu için baca gazlarındaki antimon buharlarının da tutulması gerekir [30].



Altın cevherlerinde; organik karbon (hümik asit), grafitik karbon, kömür ve karbonatlı bileşikler gibi karbon içeren bileşenler bulunabilmektedir. Karbonlu bileşikler siyanürleme aşamasında çözünen altını adsorbe etme eğiliminde oldukları için altın kaybına neden olmaktadır. Karbonlu bileşenler kavurma esnasında oksijen varlığında Tepkime 71 uyarınca karbondioksit oksitlenmektedirler. Fakat oksitlenme hızları sülfürlü yapılara göre daha yavaştır. Karbonatlar ise metal oksit ve karbon dioksit bozunmaktadır (Tepkime 72 ve 73) [16].



Karbonat içeriğinin %2den fazla olduğu durumlarda oluşan CO₂ kavurma yatağının üstünü örterek mineral oksidasyonunu engelleyebilmektedir. Ayrıca, SO₂ varlığında hızla parçalanmaktadır ve oluşan metal oksitler ileri bir reaksiyonla sülfatlı bileşiklere

dönüşebilmektedirler. Bu nedenle ortamdaki SO₂ gazı miktarının denetim altında tutulması gerekir.

Altın tellür bileşiklerı kavurma yoluyla kolaylıkla parçalanabilir. Örneğın, kalaverit (AuTe₂) 464°C gibi oldukça düşük sıcaklıklarda ayrışmaya başlamaktadır. Oksitlenmesi ise 600°C'de başlamakta ve daha yüksek sıcaklıklarda hızla parçalanmaktadır (Tepkime 74). Altın tellür içeren cevher ve konsantrelerin değerlendirilmesinde kavurma işlemi oldukça başarılı olarak uygulanmaktadır [11].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Cevherin Tanımlanması

Refrakter karakterli altın cevherlerinin değerlendirilmesi amacıyla yüksek altın ve sülfür içeriğine sahip, -2mm tane boyunda bir numune hazırlanmıştır. Numune 50°C'deki fırında 2 gün süreyle bekletildikten sonra nem içeriği belirlenmiştir (Çizelge 8).

Çizelge 8 Numunenin Nem İçeriği

Numunenin Ağırlığı (kg)	Numunenin Fırından Sonraki Ağırlığı (kg)	Cevherin Nem Yüzdesi
40.30	38.26	5.07

Tane boyu dağılımına karar verilebilmesi için ayırma ızgarası ile malzeme yaklaşık 4'er kg olacak şekilde ayrıldıktan sonra 355 µm boyuna kadar kuru elekte eleme yapılmıştır (Çizelge 9).

Çizelge 9 Kuru Eleme Tane Boyu Dağılımı

Tane Boyu (µm)	Malzeme Ağırlığı (gr)	Kısmi % Kütle Dağılımı
+2360	361.58	8.54
-2360 +1180	887.83	20.97
-1180 +710	569.31	13.45
-710 +500	354.52	8.37
-500 +355	230.04	5.43
-355	1830.00	43.23
TOPLAM	4233.28	100.00

-355 µm malzemedan yaklaşık olarak 500 gr ayrılarak 38 µm'ye kadar yaş eleme analizi yapılmıştır (Çizelge 10). Yaş eleme işlemi için Retsch AS200 yaş eleme cihazı (Şekil 11) kullanılmıştır.



Şekil 11 Yaş Eleme Cihazı

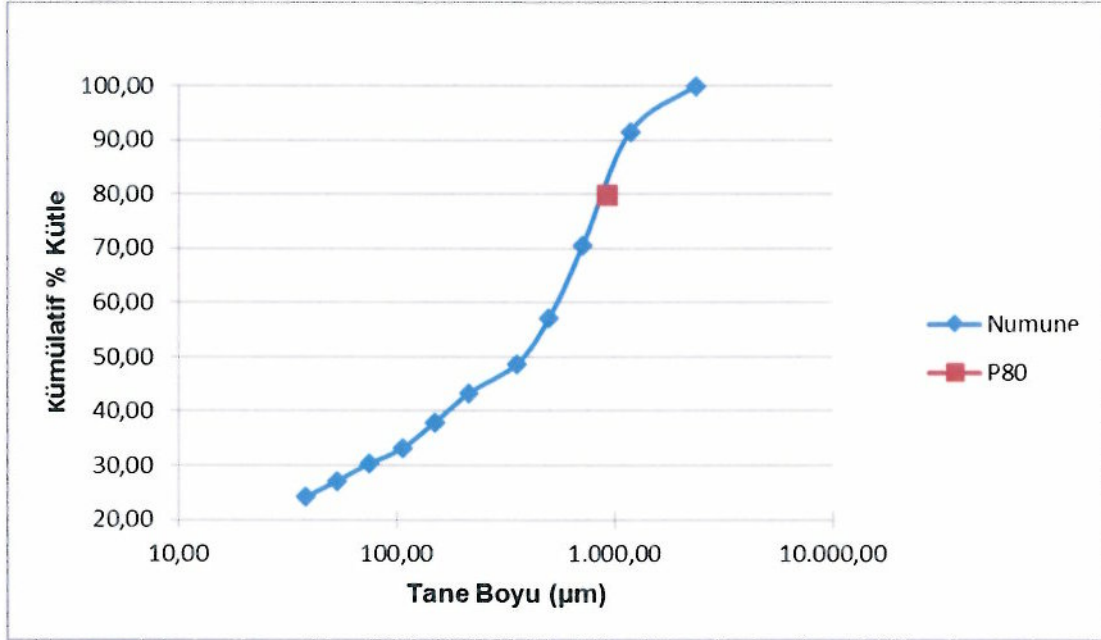
Çizelge 10 Yaş Eleme Tane Boyu Dağılımı

Tane Boyu (μm)	Malzeme Ağırlığı (gr)	Kısmi % Kütle Dağılımı
-355 +212	71.51	12.23
-212 +150	65.32	11.17
-150 +106	38.16	6.53
-106 +75	42.67	7.30
-75 +53	40.52	6.93
-53 +38	25.64	4.39
-38	300.78	51.45
TOPLAM	584.60	100.00

Numunenin tane boyu dağılımı Çizelge 11 ve Şekil 12'de özetlenmiştir. %80'inin geçtiği tane boyu (P80) 923µm olarak belirlenmiştir.

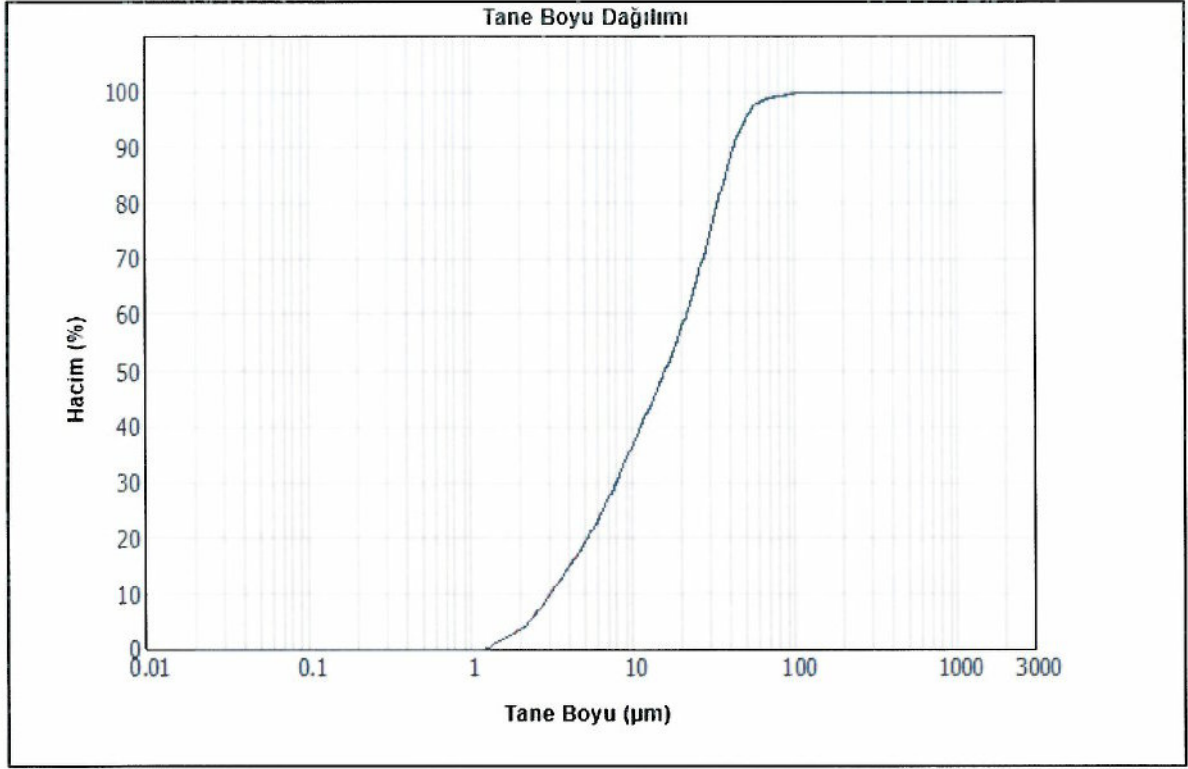
Çizelge 11 Numunenin Tane Boyu Dağılımı

Tane Boyu (µm)	%Kütle Dağılımı	Kümülatif % Dağılım
+2360	8.54	100.00
-2360 +1180	20.97	91.46
-1180 +710	13.45	70.49
-710 +500	8.37	57.04
-500 +355	5.43	48.66
-355 +212	5.29	43.23
-212 +150	4.83	37.94
-150 +106	2.82	33.11
-106 +75	3.16	30.29
-75 +53	3.00	27.13
-53 +38	1.90	24.14
-38	22.24	22.24
TOTAL	100.00	



Şekil 12 Tane Boyu Dağılımı Grafiği

-38 µm malzemeye Malvern Mastersizer 2000 ekipmanı ile tane boyu analizi yapılmıştır. Malzemenin %80'inin 34.19 µm'nin altında olduğu saptanmıştır. Sonuçları Şekil 13 ve Çizelge 12 'de özetlenmiştir.



Şekil 13 Mastersizer Tane Boyu Analizi Grafiği

Çizelge 12 Mastersizer Tane Boyu Analizi Sonuçları

Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.10	11.482	3.92	120.226	0.03	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.83	13.183	4.07	138.038	0.00	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.95	15.136	4.30	158.489	0.00	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	1.05	17.378	4.65	181.970	0.00	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	1.37	19.953	5.11	208.930	0.00	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	1.96	22.909	5.70	239.883	0.00	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	2.40	26.303	6.26	275.423	0.00	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	2.40	30.200	6.26	316.228	0.00	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	2.50	34.674	6.53	363.078	0.00	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	2.44	39.811	5.20	416.869	0.00	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	2.44	45.709	5.20	478.630	0.00	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.00	5.012	2.62	52.481	3.67	549.541	0.00	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.00	5.754	2.97	60.256	2.07	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.00	6.607	3.36	69.183	0.89	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.00	7.586	3.66	79.433	0.37	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.00	8.710	3.80	91.201	0.32	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.00	10.000	3.82	104.713	0.39	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096	0.00	11.482	3.85	120.226	0.17	1258.925	0.00		

Her tane boyu fraksiyonuna ve beslemeye elementel analiz yapılmış (Çizelge 13); fraksiyon tenörleri ve ağırlıklarından yola çıkılarak besleme tenörleri geri hesaplanmıştır (Çizelge 14).

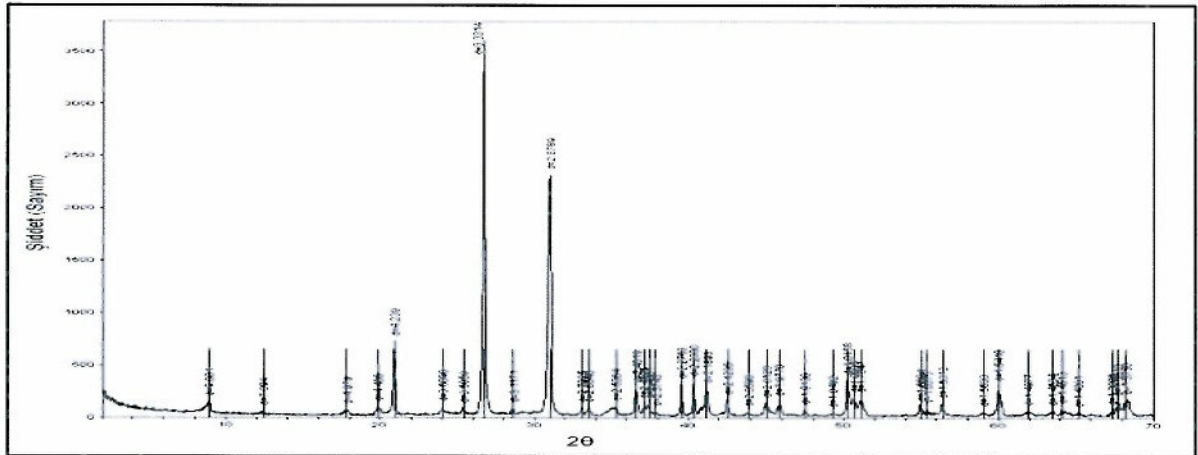
Çizelge 13 Numunenin Elementel Besleme Analizi

Tane Boyu (mikron)	Au (g/t)	Ag (g/t)	S (%)	C (%)	Cu (g/t)	As (g/t)	Fe (g/t)
Besleme	13.94	2.76	4.55	3.96	39.64	1852.72	35153
+2360	6.02	2.20	4.36	3.88	37.43	1342.42	48753
-2360+1180	7.80	2.45	3.74	3.88	47.21	3498.75	44723
-1180 +710	12.69	2.30	4.01	3.67	30.99	2005.65	32049
-710 +500	8.10	2.54	3.48	3.68	46.27	1954.30	45919
-500 +355	6.72	2.32	4.36	3.70	20.26	1220.78	29358
-355 +212	13.32	2.24	5.89	3.74	52.51	1656.09	53378
-212 +150	23.09	2.27	6.16	3.70	45.69	1717.52	73401
-150 +106	30.88	2.64	6.91	3.69	47.86	1605.26	53843
-106 +75	38.00	3.11	8.82	3.52	60.41	1744.15	78899
-75 +53	35.68	3.43	8.49	3.64	77.67	1549.55	79619
-53 +38	33.09	3.23	7.18	4.34	73.12	1398.05	65456
-38	25.42	3.99	4.50	4.42	83.17	1128.15	50731

Çizelge 14 Besleme – Hesaplanmış Besleme Tenör Karşılaştırması

	Au (g/t)	Ag (g/t)	S(%)	C(%)	Cu (g/t)	As(g/t)	Fe(g/t)
Besleme	13.94	2.76	4.55	3.96	39.64	1,852.72	35,153
Hesaplanmış Bes.	16.14	2.80	4.70	3.91	52.69	1,942.89	48,581

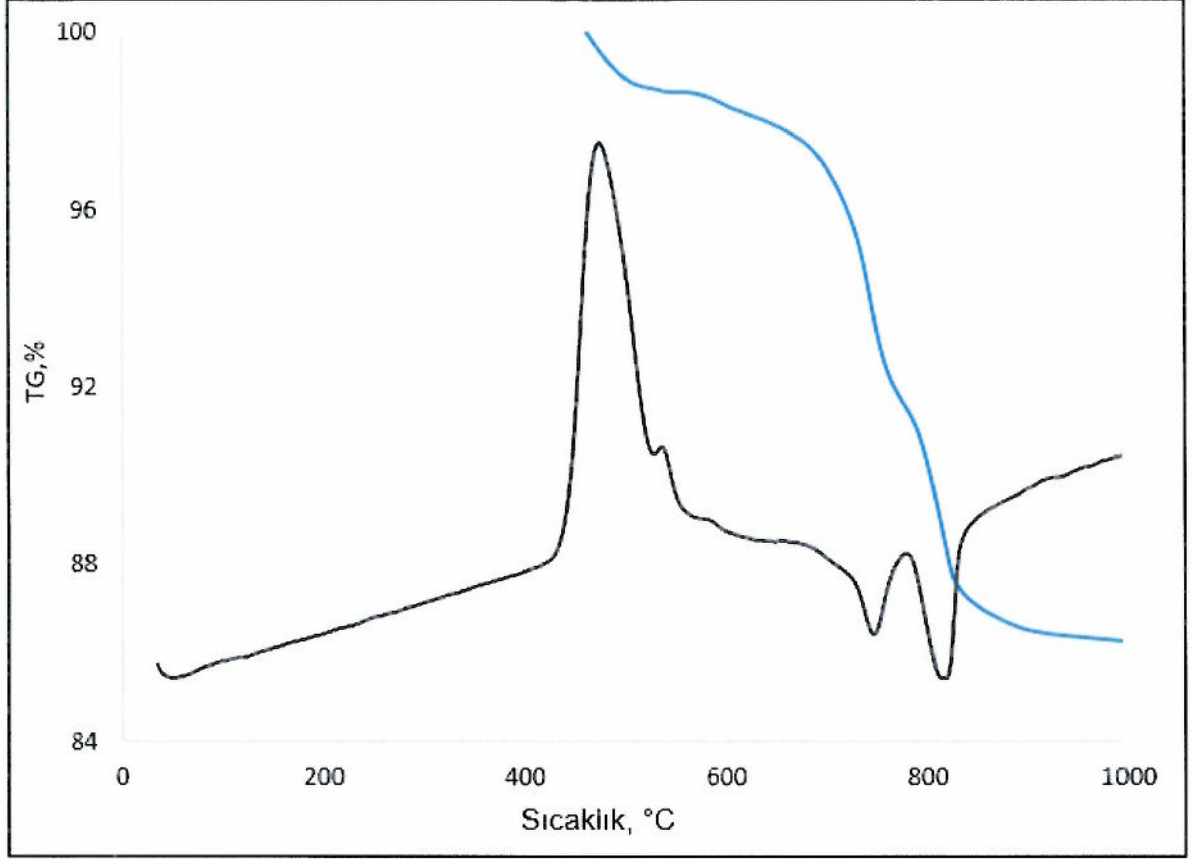
Cevherin yüksek altın tenörünün yanı sıra yüksek sülfür, karbon ve arsenik içeriği refrakter özellik sergileyebileceğini işaret etmiştir. Cevherin daha iyi tanımlanabilmesi amacıyla mineralojik analiz yapılmasına karar verilmiştir. XRD analizleri Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir. RIGAKU D/MAX 2200 PC XRD cihazında bakır kaynaklı X ışın tüpü kullanılmıştır. Şekil 14'de XRD grafiği ve d değerleri verilmiştir.



Şekil 14 XRD Analiz Grafiği

Pik noktalar ICDD veri tabanı ile karşılaştırıldığında cevherin pirit, dolomit ve kuvars içerdiği gözlenmiştir. Veri tabanında pirit 42-1340, dolomit 36-0426 ve kuvars 46-1045 numaralı kartlarla eşleşmişlerdir. Şekil 15'in üzerinde pikler işaretlenmiştir. P piriti, D dolomiti Q ise kuvarası ifade etmektedir.

Dolomitin altın kazanımını engelleyebileceği ön görülerek TG/DTA analizi yapılmıştır (Şekil 16).



Şekil 16 Dolomitin Bozunma Termogramı

480°C'de gerçekleşen keskin ekzotermik pik CO gazının oksijenle etkileşerek Tepkime 75 doğrultusunda karbon diokside dönüşümüne karşılık gelmektedir [16].



750°C'de oluşan endotermik pik dolomitin ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) bozularak kalsiyum karbonat ve magnezyum okside dönüşümünü (Tepkime 76) ve 819°C'de oluşan endotermik pik de oluşan kalsiyum karbonatın kalsiyum okside dönüşümüne karşılık gelmektedir (Tepkime 77) [31].



3.2. Cevherin Siyanür Liçindeki Davranımı

3.2.1. Test ve Değerlendirme Yöntemi

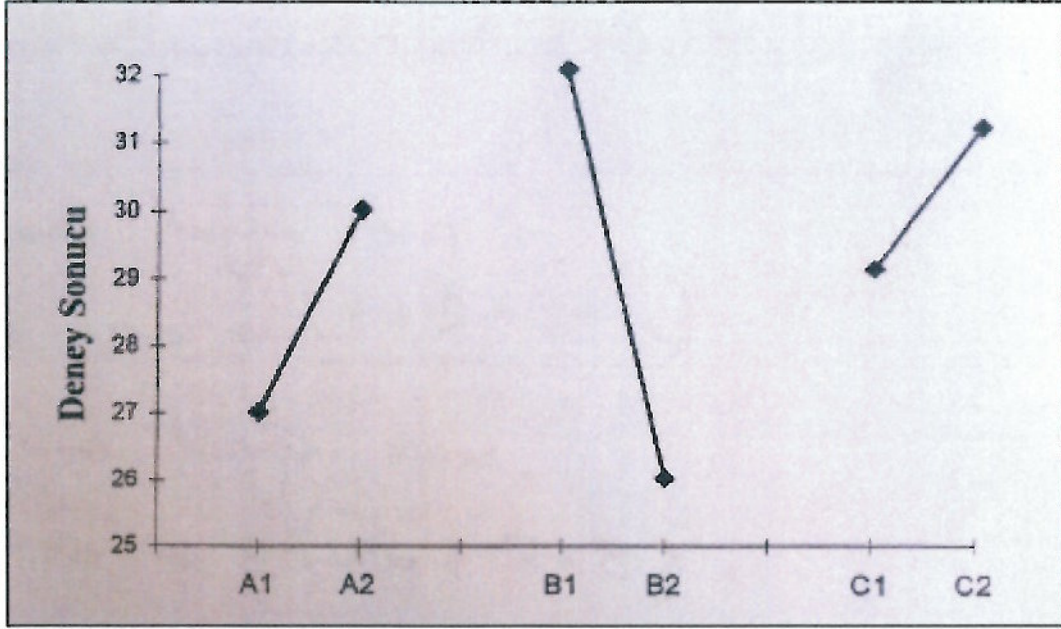
Siyanür liçi ile altın kazanımının incelenmesi amacıyla laboratuvar ortamında şişe çevirme testleri (BRT) yapılmıştır. Optimum test koşullarının belirlenmesi için “2ⁿ Faktöriyel Deney Tasarımı” uygulanıp, Taguchi grafiği çizilerek değişkenlerin verime etkisi incelenmiş, optimum test koşullarının en az test sayısı ile bulunması hedeflenmiştir.

Çizelge 15’de 3 değişkenli deney düzenlemesi gösterilmektedir. Çizelgedeki +’lar değişkenin alabileceği en yüksek değeri, -’ler ise en düşük değeri ifade etmektedir. Test programı her parametrenin en yüksek ve en düşük değeri alabildiği 8 farklı kombinasyonla belirlenmiştir.

Çizelge 15 2³ için Deney Düzenlemesi

Deney sıralaması	A	B	C
(1)	-	-	-
a	+	-	-
b	-	+	-
ab	+	+	-
c	-	-	+
ac	+	-	+
bc	-	+	+
abc	+	+	+

Elde edilen deney sonuçları Taguchi metoduna uygun olarak Şekil 17’de verilen grafiksel gösterimle değerlendirilmiştir. Taguchi grafiği test edilen parametrelerin en yüksek ve en düşük olduğu test sonuçlarının ortalamasını alarak bir doğru elde edilmesini sağlamaktadır. Eğimin minimumdan maksimuma doğru artması parametrenin etkisinin bir ifadesi olmaktadır.



Şekil 17 Taguchi Grafiği

A1: "A" parametresinin minimum olduğu deney sonuçlarının ortalaması

A2: "A" parametresinin maksimum olduğu deney sonuçlarının ortalamasını ifade etmektedir.

3.2.2. Doğrudan Siyanürleme Testleri

Cevherin doğrudan siyanürlemeye yatkınlığı ve değişkenler karşısındaki davranımlarını incelemek amacıyla 2^n faktöriyel deney tasarımına uygun bir test programı gerçekleştirilmiştir.

2^n faktöriyel deney tasarımında n altın kazanım verimini etkileyen değişken parametreleri temsil etmektedir. Altın kazanımını en çok etkileyen parametreler olarak; siyanür derişimi, süre ve tane boyu birer değişken olarak ele alınmıştır. Benzer mineralojik yapıya sahip cevherlere uygulanmış test koşulları incelenerek belirlenmiş minimum maksimum değerler Çizelge 16'da belirtilmiştir.

Çizelge 16 Minimum ve Maksimum Değişken Değerleri

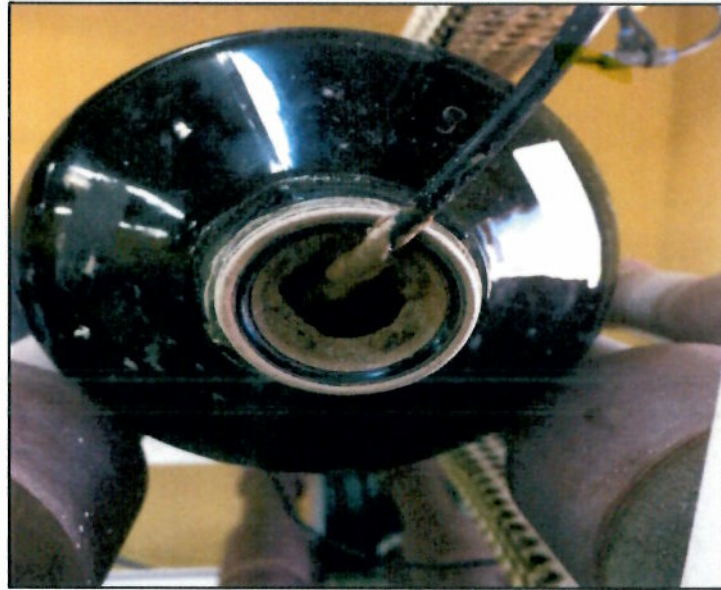
Siyanür derişimi	max	1000 g/t
	min	500 g/t
Test süresi	max	96 saat
	min	48 saat
Tane boyu (P80)	max	150 μm
	min	38 μm

Belirlenen 3 değişkenle gerçekleştirilecek test sayısını ve değişkenlerin minimum ve maksimum olacağı test programı Çizelge 17'de özetlemiştir.

Çizelge 17 2³ Siyanürleme Test Programı

Test No:	Siyanür Derişimi (g/t)	Süre (saat)	Tane Boyu (P80) (µm)
1	500	48	38
2	1000	48	38
3	500	96	38
4	1000	96	38
5	500	48	150
6	1000	48	150
7	500	96	150
8	1000	96	150

Şişe çevirme testlerine (Şekil 18) başlamadan önce hedeflenen tane boyutuna öğütülen cevherden örnek alınarak analiz edilmiştir. 400 gram hazırlanan cevher suyla karıştırılarak %45 katı oranına sahip bir çamur haline getirilmiş, kireç eklenerek pH'ı 10.5-11.00 aralığında ayarlanmış, belirlenen miktarda siyanür eklenerek çevirme rulolarının üzerine yerleştirilmiştir. Altının çözünme reaksiyonun başlamasını sağlamak amacıyla şişelere ince borular yardımıyla oksijen ilavesi yapılmıştır. 6-24-48-72 ve 96. saatlerde numune alınarak siyanür ve oksijen derişimleri ve pH'ları ölçülmüş, gerekli durumlarda ekleme yapılmıştır. Siyanürleme işlemi biten çamurun basınçlı filtre ile katı sıvı ayrımı gerçekleştirilerek hem atık katı hem de yüklü solüsyon analiz edilmiştir. Bu analizlerden yola çıkılarak besleme değeri tekrar hesaplanmış, ölçülen ve hesaplanan besleme değerleri arasında ciddi bir fark olmadığı görülmüştür (Çizelge 18).



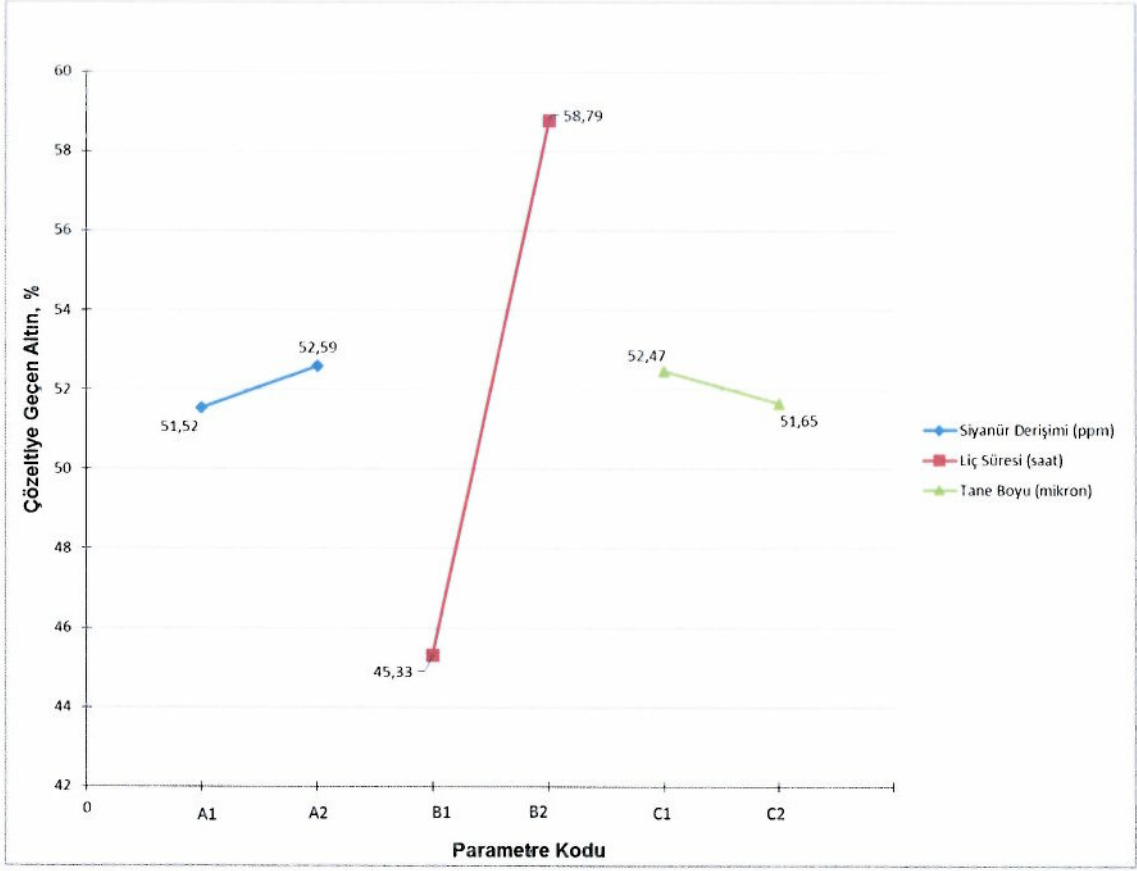
Şekil 18 BRT Düzeneği

Çizelge 18 2³ Deney Tasarımı Siyanürleme BRT Sonuçları

Test No:	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
Besleme Tane Boyu (µm)	38	38	38	38
Siyanür Derişimi (g/t)	500	1000	500	1000
Test Süresi (saat)	48	48	96	96
Altın Kazanımı, %	42.96	49.72	55.39	58.51
Atıkta Au Tenörü, g/t	10.05	8.86	7.86	7.31
Hesaplanmış Besleme Au Tenörü, g/t	17.86	18.74	18.56	18.65
Besleme Au Tenörü, g/t	17.62	17.62	17.62	17.62
Gümüş Kazanımı, %	9.90	14.38	19.49	23.96
Atıkta Ag tenörü, g/t	2.82	2.68	2.52	2.38
Hesaplanmış Besleme Ag Tenörü, g/t	3.31	3.28	3.16	3.10
Besleme Ag Tenörü, g/t	3.13	3.13	3.13	3.13
Eklenen Kireç Miktarı, kg/mt cevher	3.90	3.85	4.33	3.78
NaCN Tüketimi, kg/mt cevher	0.51	0.80	0.84	1.37
Başlangıç oksijen, ppm	0.20	0.20	0.20	0.20
Başlangıç pH	10.83	10.87	10.84	10.83
Final oksijen, ppm	28.00	31.00	32.00	32.00
Final pH	10.19	10.62	10.27	10.48
Final NaCN, ppm	90.00	350.00	40.00	170.00
Katı Beslemede S, %	3.28	3.28	3.28	3.28
Katı Beslemede Cu, g/t	59.04	59.04	59.04	59.04
Katı Beslemede Fe, %	4.90	4.90	4.90	4.90
Katı Beslemede Ni, g/t	127.27	127.27	127.27	127.27
Katı Beslemede Zn, g/t	64.90	64.90	64.90	64.90
Katı Beslemede Pb, g/t	39.58	39.58	39.58	39.58
Katı Beslemede C, %	3.01	3.01	3.01	3.01
Solüsyonda Cu, g/t	7.79	9.45	11.57	14.10
Solüsyonda Fe, g/t	7.40	9.86	11.66	22.55
Solüsyonda Ni, g/t	2.10	1.94	3.24	3.20
Solüsyonda Zn, g/t	1.59	2.24	1.86	2.84
Solüsyonda Pb, g/t	0.06	0.03	0.07	0.04
Test No:	Test 5	Test 6	Test 7	Test 8
Besleme Tane Boyu (µm)	150	150	150	150
Siyanür Derişimi (g/t)	500	1000	500	1000
Test Süresi (saat)	48	48	96	96
Altın Kazanımı, %	44.73	43.90	63.01	58.25
Atıkta Au Tenörü, g/t	9.28	9.42	6.21	7.01
Hesaplanmış Besleme Au Tenörü, g/t	15.01	15.88	13.45	16.12
Besleme Au Tenörü, g/t	16.79	16.79	16.79	16.79

Gümüş Kazanımı, %	16.45	12.90	26.45	23.55
Atıkta Ag tenörü, g/t	2.59	2.70	2.28	2.37
Hesaplanmış Besleme Ag Tenörü, g/t	2.98	3.13	2.75	2.91
Besleme Ag Tenörü, g/t	3.10	3.10	3.10	3.10
Eklenen Kireç Miktarı, kg/mt cevher	2.75	2.75	3.05	2.83
NaCN Tüketimi, kg/mt cevher	0.41	0.59	0.77	1.24
Başlangıç oksijen, ppm	2.20	2.20	2.10	2.20
Başlangıç pH	10.90	10.87	10.85	10.85
Final oksijen, ppm	30.00	32.00	32.00	31.00
Final pH	10.48	10.90	10.46	10.48
Final NaCN, ppm	170.00	550.00	90.00	260.00
Katı Beslemede S, %	3.32	3.32	3.32	3.32
Katı Beslemede Cu, g/t	55.97	55.97	55.97	55.97
Katı Beslemede Fe, %	4.99	4.99	4.99	4.99
Katı Beslemede Ni, g/t	136.34	136.34	136.34	136.34
Katı Beslemede Zn, g/t	56.30	56.30	56.30	56.30
Katı Beslemede Pb, g/t	34.21	34.21	34.21	34.21
Katı Beslemede C, %	2.95	2.95	2.95	2.95
Solüsyonda Cu, g/t	5.96	7.20	9.30	10.73
Solüsyonda Fe, g/t	4.23	6.19	8.00	14.32
Solüsyonda Ni, g/t	1.27	1.25	1.92	1.87
Solüsyonda Zn, g/t	1.55	1.89	1.99	2.37
Solüsyonda Pb, g/t	0.02	0.01	0.05	0.03

Parametrelerin siyanürleme ile altın kazanımına etkisini incelemek amacıyla Taguchi methoduna uygun olarak çizilen grafik Şekil 19'da verilmiştir.



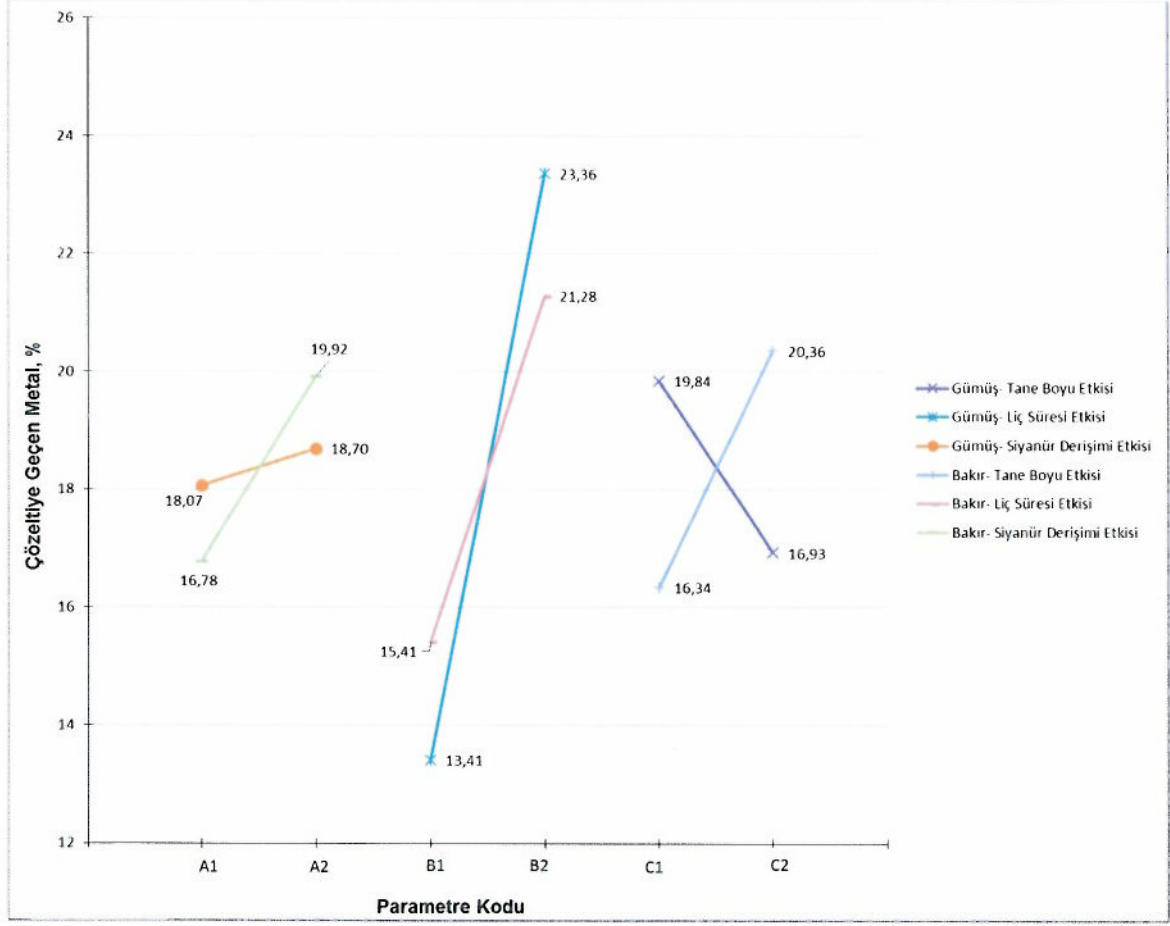
Şekil 19 Taguchi Metoduyla Altın Kazanımının Değerlendirilmesi

Bu grafikte;

- A1: Siyanür derişiminin minimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,
- A2: Siyanür derişiminin maksimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,
- B1: Liç süresinin minimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,
- B2: Liç süresinin maksimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,
- C1: Tane boyunun maksimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,
- C2: Tane boyunun minimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını temsil etmektedir.

Şekil 19 incelendiğinde altın kazanım verimini en çok etkileyen parametrenin “liç süresi” olduğu açıkça görülmektedir. Liç süresinin 48 saatten 96 saate uzatılması altın kazanımını %45.33’den %58.79’a yükseltmiştir. Liç süresi arttıkça altın kazanım veriminin artması, altın tanelerinin liç kinetiğinin düşük olduğunu göstermektedir. Kimyasal tüketimleri incelendiğinde ise siyanürleme süresi arttıkça siyanür tüketiminin arttığı gözlenmiştir. Değişkenlerin gümüş ve bakırın solüsyona geçmesine olan etkisi de grafik üzerinde değerlendirilmiştir (Şekil 20). Liç süresi arttıkça solüsyona geçen altın miktarıyla paralel olarak gümüş ve bakırın, derişim

artıkça da gümüşün paralel olarak arttığı; bakırın ise derişim artıkça ve tane boyu küçüldükçe solüsyona daha çok geçtiği görülmüştür.



Şekil 20 Taguchi Metoduyla Gümüş ve Bakır Kazanımlarının Değerlendirilmesi

Siyanürleme ile altın kazanımının 96 saatte bile kabul edilebilir bir değere ulaşamamasından dolayı siyanürleme testleri bir aşama ileriye taşınmıştır. Altın kazanımını en çok etkileyen parametre liç süresi olduğundan 1. parametre liç süresi olmuştur. Bunun yanı sıra literatür araştırmalarında tane boyunun altın kazanımına önemli bir etkisi olduğu görüldüğü için 2. parametre tane boyu olarak kabul edilip çok ince öğütmeye gidilmiş ve 2² faktöriyel deney tasarımına göre tekrar bir test programı oluşturulmuştur (Çizelge 19).

Çizelge 19 2² Siyanürleme Test Programı

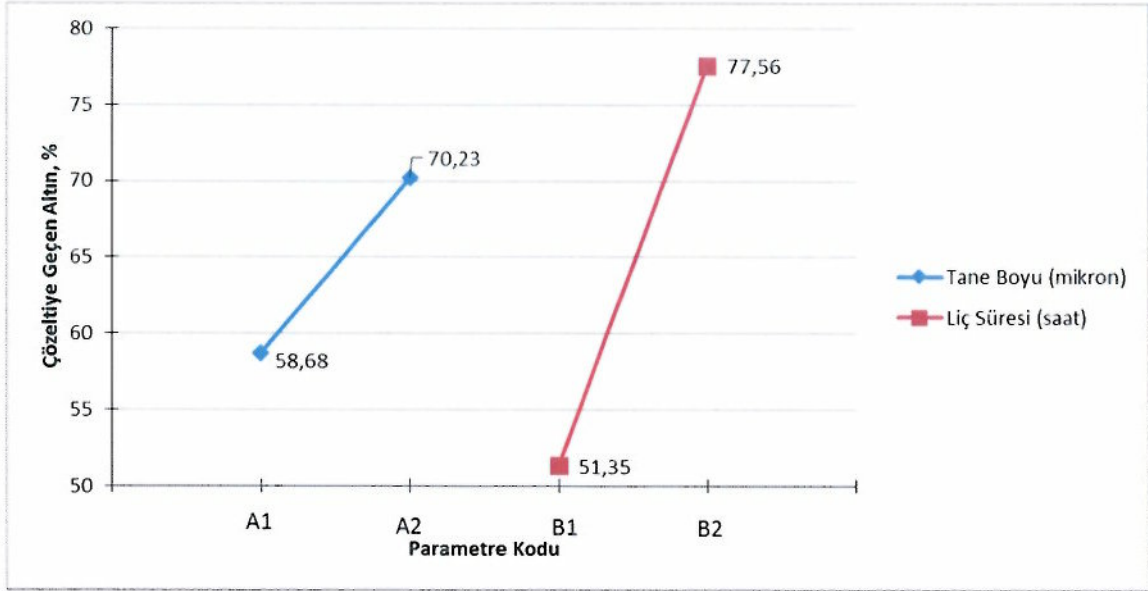
Test No:	Süre (saat)	Tane Boyu (P80) (µm)
1	48	20
2	48	38
3	192	20
4	192	38

1000 ppm siyanür derişiminde, %45 katı oranıyla (400g cevher + 489 g su) 10.5-11.0 pH aralığında gerçekleştirilen şişe çevirme testlerinin beslemeleri ve test sonrasında atık katı ve yüklü solüsyona kimyasal analizler yapılmış, yeni besleme değeri hesaplanmıştır. Test sonuçları izelge 20'de özetlenmiştir.

Çizelge 20 2² Deney Tasarımı Siyanürleme BRT Sonuçları

Test No:	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
Besleme Tane Boyu (µm)	20	38	20	38
Test Süresi (saat)	48	48	192	192
Altın Kazanımı, %	58.59	44.11	81.88	73.24
Atıkta Au tenörü, g/t	10.08	12.72	4.41	6.09
Hesaplanmış Besleme Au Tenörü, g/t	20.87	21.82	25.04	19.20
Besleme Au Tenörü, g/t	24.34	22.76	24.34	22.76
Gümüş Kazanımı, %	25.00	20.43	31.43	19.35
Atıkta Ag tenörü, g/t	2.10	2.22	1.92	2.25
Hesaplanmış Besleme Ag Tenörü, g/t	2.78	2.83	3.29	3.27
Besleme Ag Tenörü, g/t	2.80	2.79	2.80	2.79
Bakır Kazanımı, %	30.79	12.10	47.84	30.36
Demir Kazanımı, %	46.25	39.25	46.75	38.47
Arsenik Kazanımı, %	35.42	33.44	50.24	41.40
Eklene Kireç Miktarı, kg/mt cevher	5.13	3.23	8.55	3.15
NaCN Tüketimi, kg/mt cevher	1.11	0.92	4.68	2.84
Başlangıç oksijen, ppm	1.40	1.50	1.60	1.50
Başlangıç pH	10.65	10.73	10.69	10.64
Final oksijen, ppm	32.00	28.00	31.00	28.00
Final pH	9.93	10.25	10.75	10.90
Final NaCN, ppm	90.00	250.00	680.00	900.00
Katı Beslemede S, %	4.01	4.02	4.01	4.02
Katı Beslemede Cu, g/t	71.05	57.90	71.05	57.90
Katı Beslemede Fe, %	6.35	5.30	6.35	5.30
Katı Beslemede C, %	3.75	3.80	3.75	3.80
Katı Beslemede As, g/t	1916.46	2966.00	1900.17	2966.00
Solüsyonda Cu, g/t	11.52	10.06	17.00	12.42
Solüsyonda Fe, g/t	21.78	15.69	171.85	87.36
Solüsyonda As, g/t	-	-	186.64	115.92
Katı Atıkta S, %	3.81	3.82	3.77	3.84
Katı Atıkta Cu, g/t	49.42	51.41	161.18	93.76
Katı Atıkta Fe, %	3.43	3.25	3.42	3.34
Katı Atıkta C, %	3.75	3.72	3.70	3.69
Katı Atıkta As, g/t	1925	1994	2571	2638

Altın kazanımı Taguchi metoduyla değerlendirildiğinde (şekil 21) tane boyu 38µm'den 20µm'ye incelendiğinde altın kazanımı %58.68'den 70.23'e artmış; Liç süresi 48 saatten 192 saate uzatıldığındaysa %51.35'den 77.56'ya yükselmiştir.



Şekil 21 Taguchi Metoduyla Altın Kazanımının Tane Boyu ve Liç Süresine Bağlı Olarak Değerlendirilmesi

Bu grafikte;

A1: Tane boyunun maksimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,

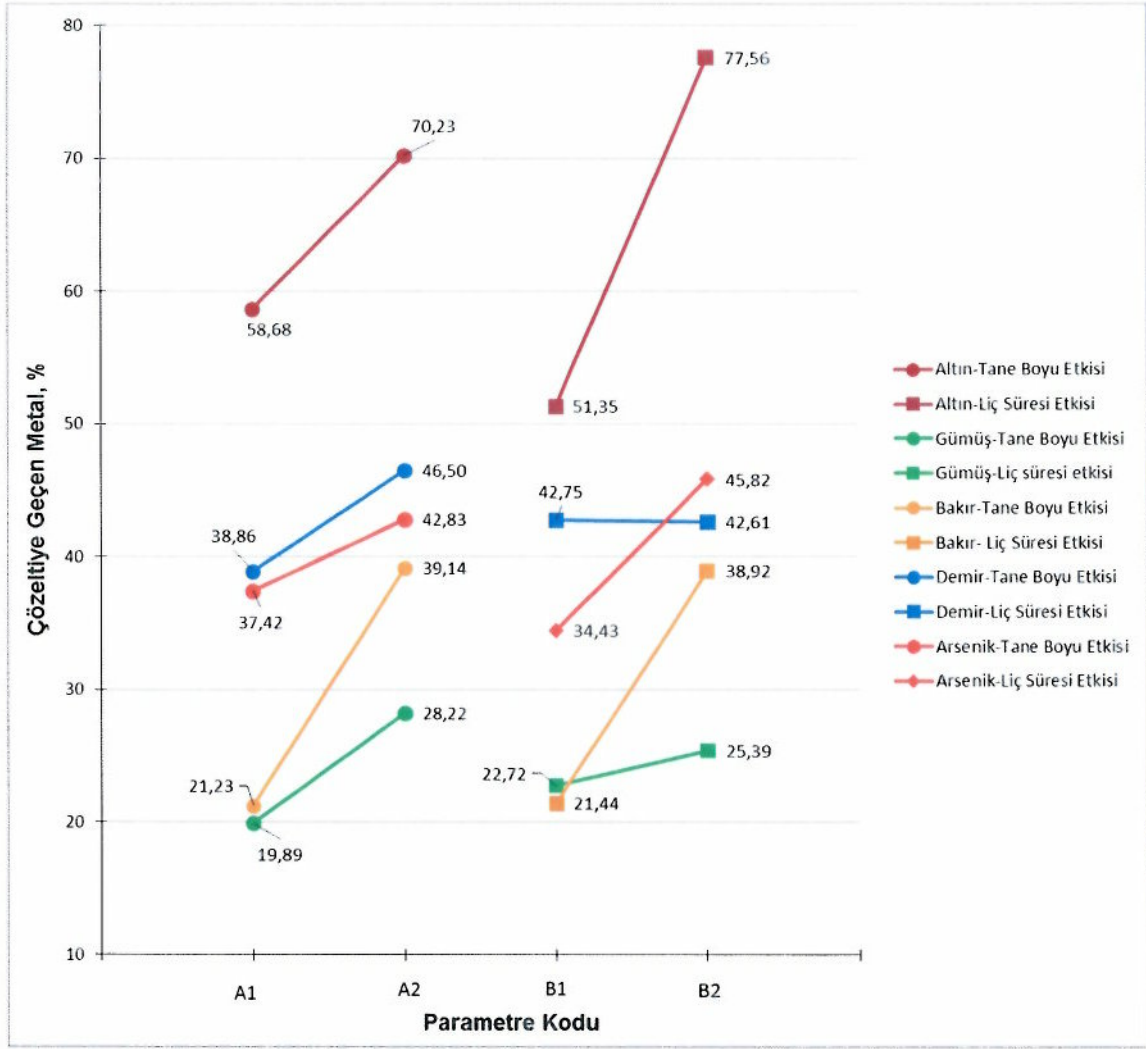
A2: Tane boyunun minimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,

B1: Liç süresinin minimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,

B2: Liç süresinin maksimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,

temsil etmektedir.

Değişkenlerin diğer metallerin de solüsyona geçmesine etkisi Taguchi metoduyla incelenmiştir (Şekil 22). Bakır ve arseniğin altına paralel bir şekilde solüsyona geçmesinden dolayı altının bakır ve arseniğe bağlı olabileceği düşünülmüştür. Tane boyuna bağlı olarak solüsyona geçen bakır %21.23'den %39.14'e artarken, arsenik %37.42'den %42.83'e artmıştır. Liç süresine bağlı olarak da bakır %21.44'den 38.92'ye, arsenik %34.43'den 45.82'ye yükselmiştir. Siyanür tüketimi liç süresi uzadıkça ortalama 1.01 kg/ton'dan 3.76 kg/ton'a; tane boyu incelidikçe de 1.88 kg/ton'dan 2.89 kg/ton'a artmıştır. Kireç tüketimi ise liç süresi uzadıkça ortalama 4.18 kg/ton'dan 5.85 kg/ton'a; tane boyu incelidikçe de 3.19 kg/ton'dan 6.84 kg/ton'a artmıştır. Uzun liç süresi nedeniyle zamana ve tane boyuna bağlı olarak kimyasal tüketimi ve solüsyona geçen diğer metal miktarlarındaki artış nedeniyle doğrudan siyanürleme işleminin hem ekonomik hem de teknik açıdan uygun olmadığı dikkate alınarak oksitleyici ön-işlem ardından siyanürleme ile test programına devam edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 22 Taguchi Metoduyla Metal Kazanımlarının Değerlendirilmesi

3.2.3. Kavurmayı Takiben Siyanürleme Testleri

Siyanürleme testlerindeki düşük altın kazanımı, cevherin yüksek sülfür ve karbon içeriği ve diğer metallerin de altınla birlikte çözünüyor olmasından yola çıkılarak oksitleyici ön işlem uygulanmasına, karbonlu bileşikleri rahatlıkla bozundurabilen kavurma işlemi yapılmasına karar verilmiştir.

TG/DTA analizi dikkate alınarak kavurma sıcaklığı 800°C olarak belirlenmiş ve 20 ve 38µm tane boyuna (P80) sahip numuneler kullanılarak 1 saat süreyle 800°C'de kavurma işlemi uygulanmıştır. Kavurma deneyleri MTA laboratuvarında Ruhstrat marka döner fırında çelik kroze içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sisteme dışardan oksijen beslenmemiştir.

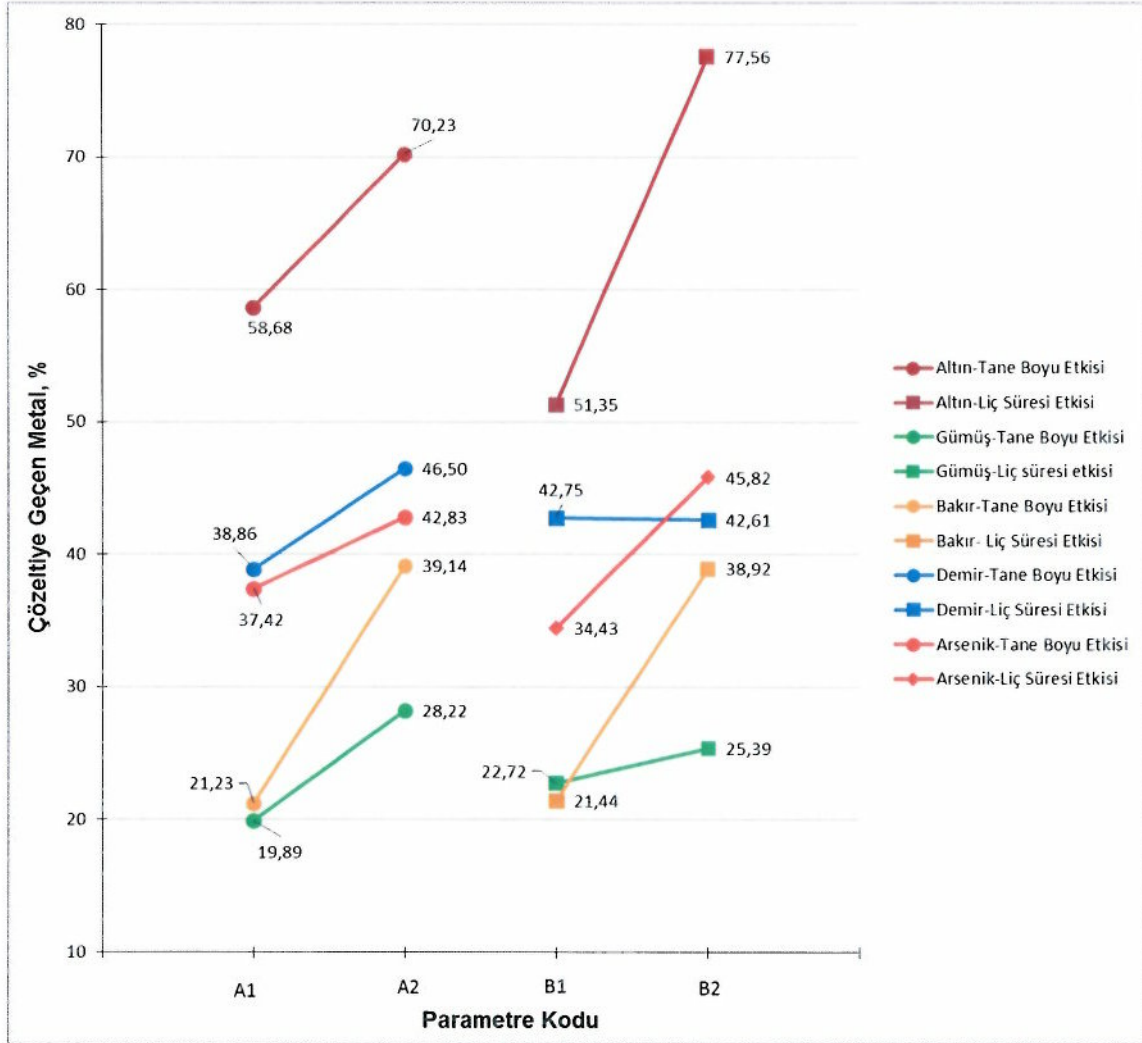
Kavurulmuş malzemelere 2² faktöriyel siyanürleme test programı tekrarlanarak altın ve diğer metallerin davranımları incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 21'de verilmiştir.

Çizelge 21 Kavurma Ardından Gerçekleştirilen Siyanürleme Test Sonuçları

Test No:	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
Besleme Tane Boyu (µm)	20	38	20	38
Test Süresi (saat)	48	48	192	192
Altın Kazanımı, %	92.51	94.09	93.09	93.77
Atıkta Au tenörü, g/t	1.78	1.29	1.64	1.36
Hesaplanmış Besleme Au Tenörü, g/t	25.91	23.30	21.41	19.61
Besleme Au Tenörü, g/t	23.77	21.82	23.77	21.82
Gümüş Kazanımı, %	8.06	14.80	12.65	22.96
Atıkta Ag tenörü, g/t	1.94	1.67	1.84	1.51
Hesaplanmış Besleme Ag Tenörü, g/t	2.24	1.99	2.29	2.02
Besleme Ag Tenörü, g/t	2.11	1.96	2.11	1.96
Bakır Kazanımı, %	44.65	2.65	56.55	23.78
Demir Kazanımı, %	12.94	0.04	11.87	4.77
Arsenik Kazanımı, %	4.62	0.10	22.20	9.59
Eklene Kireç Miktarı, kg/mt cevher	0.00	0.00	0.00	0.00
NaCN Tüketimi, kg/mt cevher	0.67	0.97	1.08	1.22
Başlangıç oksijen, ppm	4.70	5.70	4.30	5.60
Başlangıç pH	12.08	12.31	12.06	12.30
Final oksijen, ppm	28.00	31.00	22.00	23.00
Final pH	11.26	11.38	10.95	11.40
Final NaCN, ppm	880.00	640.00	640.00	480.00
Katı Beslemede S, %	3.65	4.26	3.65	4.26
Katı Beslemede Cu, g/t	263.35	290.49	263.35	290.49
Katı Beslemede Fe, %	4.55	3.76	4.55	3.76
Katı Beslemede C, %	0.25	0.14	0.25	0.14
Katı Beslemede As, g/t	2314.00	2036.00	2314.00	2036.00
Solüsyonda Cu, g/t	40.67	43.23	64.81	62.48
Solüsyonda Fe, g/t	0.00	0.00	0.00	0.00
Solüsyonda As, g/t	0.58	0.26	0.34	0.15
Katı Atıkta S, %	3.47	3.97	3.30	3.71
Katı Atıkta Cu, g/t	145.77	282.80	114.43	221.40
Katı Atıkta Fe, %	3.96	3.76	4.01	3.58
Katı Atıkta C, %	0.29	0.14	0.32	0.22
Katı Atıkta As, g/t	2207	2034	1800.33	1840.66

Test sonuçlarının değerlendirilmesi Taguchi grafiği üzerinde (Şekil 23) yapılmıştır. Karbonlu yapılarının kavurma yöntemi ile bozundurulmasının altın kazanımını %93 civarında ciddi oranlara artırdığı görülmüştür. Kavurma işleminden önce ince tane boyundaki çözünme oranı %39.14 olan bakır %50.60'a artmış, diğer solüsyona geçen metal yüzdeleri neredeyse hiç değişmemiştir. Bunun yanı sıra diğer

metallerin çözeltiye geçme eğilimlerinde de azalmalar olduğu gözlenmiştir. Özellikle %30-40 oranında çözeltiye geçme eğilimi gösteren arsenikte ciddi azalma gözlenmiştir. Arsenikte tane boyu inceldikçe %4.85'den %13.41'e, liç süresi uzadıkça da %2.36'dan 15.90'a bir artış farkedilmiş fakat bu değerler kavurma öncesinde olduğu gibi %30-40'lara yükselmemiştir.



Şekil 23 Kavurma + Siyanürleme Testlerinin Taguchi Grafiği

Bu grafikte;

A1: Tane boyunun maksimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,

A2: Tane boyunun minimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,

B1: Liç süresinin minimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,

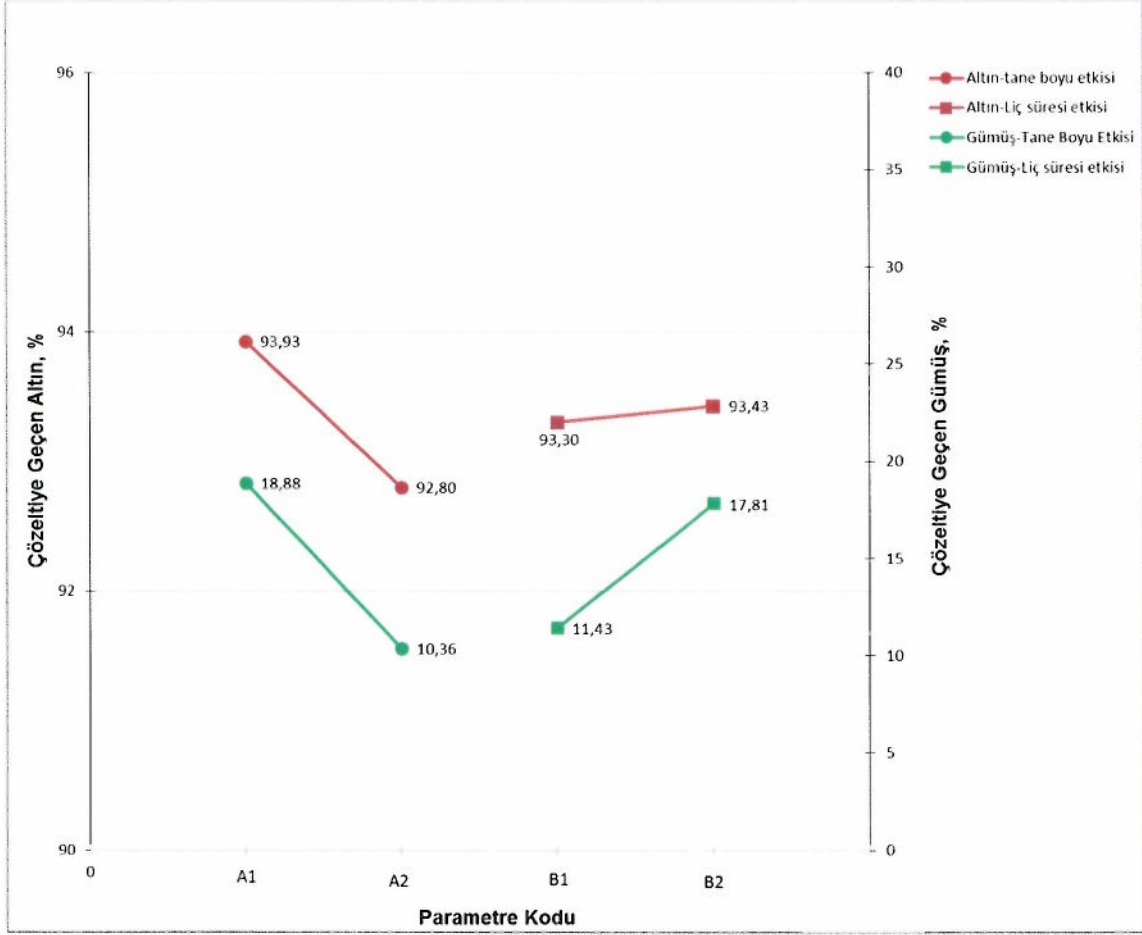
B2: Liç süresinin maksimum olduğu testlerin altın verimi ortalamasını,

temsil etmektedir.

Tane boyu incelendiğinde altının çözeltiye geçme eğiliminin %93.93'den %92.80'e

azaldığı, Liç süresi uzadıkça da %93.30'dan %93.43'e nispeten arttığı gözlenmiştir;

altınla aynı eğilimi gümüşün de gösterdiği görülmüştür (Şekil 24). Buradan yola çıkılarak altınla birlikte cevherdeki gümüşün yaklaşık olarak %20'sinin de kazanılabileceği ön görülmüştür.



Şekil 24 Taguchi Yöntemi ile Altın ve Gümüş Karşılaştırması

Siyanürleme işleminden önce gerçekleştirilen kavurma işlemi ile kimyasal tüketimlerinde de düşüş gözlenmiştir (Çizelge 22 ve Çizelge 23). Test 1'de tane boyu ve süre minimum, Test 4'de tane boyu ve süre maksimum, Test 2'de tane boyu maksimum, süre minimum ve Test 3'de tane boyu minimum süre maksimumdur.

Çizelge 22 Siyanür Tüketimi karşılaştırması

	Direk Siyanürleme (kg/t)	Kavurma + Siyanürleme (kg/t)
Test 1	1.11	0.67
Test 2	0.92	0.97
Test 3	4.68	1.08
Test 4	2.84	1.22

Kavurma işleminde 750 ve 819°C'deki piklerle ifade edilen reaksiyonlar sonucu aıĝa çıkan MgO ve CaO oluşumları sayesinde sistemin pH'ı doĝal olarak 10.5-11 pH aralıĝına gelmiş. Böylece kavurma sonrasında siyanrlemede kireç eklemesine ihtiyaç duyulmamıştır.

Çizelge 23 Kireç Tüketimi Karşılaştırması

	Direk Siyanürleme (kg/t)	Kavurma + Siyanürleme (kg/t)
Test 1	5.13	0
Test 2	3.23	0
Test 3	8.55	0
Test 4	3.15	0

4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

İlk aşamada besleme sülfür ve karbon içeriği yüksek, refrakter karakterli numunenin doğrudan siyanürlemedeki davranımını incelemek üzere oluşturulan test programında, siyanür derişimi, tane boyu ve liç süresinin etkileri incelenmiştir. Liç süresinin altın kazanımında en etken parametre olduğu görülmüştür.

Daha sonra ince öğütme ve daha uzun liç süreleri test edilerek altın, gümüş, bakır, demir ve arseniğin alkali siyanür çözeltisindeki davranımları belirlenmiştir. Hem tane boyunun küçülmesi hem de liç süresinin uzamasına bağılı olarak altın kazanımının arttığı görülmüş; bakır ve arseniğin altına paralel bir şekilde solüsyona geçmesinden dolayı altının bakır ve arseniğe bağılı olabileceği düşünölmüştür. Fakat altın kazanımı artarken, diğere metallerin de solüsyona geçmesine de bağılı olarak siyanür ve kireç tüketimi de ciddi oranda artmıştır.

Besleme XRD analizinde dolomitin varlığı saptandığı için karbonat yapısının bozundurulmasına karar verilmiştir. Bozundurma işleminin için kavurma işleminin tercih edilmiş, optimum sıcaklık TG/DTA analizinden 800°C olarak saptanmıştır. Kavru lan numuneye uygulanan siyanürleme testlerinde altın kazanımları %90'ın üzerinde olmuştur. Bunun yanı sıra solüsyona geçen diğere metal oranlarında düşüş gözlenmiştir. Ayrıca kimyasal tüketimleri normal seviyelere ulaşmıştır. Kavurma işleminin sonra kireç ilavesi gerekmemiş, siyanür tüketimi 1 kg/mt olmuştur.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen şişe çevirme (BRT) testleri altın cevher ve konsantrelerinin siyanürlemeye yatkınlığının belirlenmesi amacıyla yapılmakta olan ön test niteliğindedir. Bu testlerden olumlu sonuçlar elde edilmesini takiben daha ayrıntılı siyanürleme liç testlerinin yapılması gereklidir. Dolayısı ile doğrudan siyanürleme testleri ile %44.11-81.88 aralığında altın kazanımının, kavurmaya takiben %92.51-94.09 aralığına çıkması; siyanür tüketiminin ortalama 2.39 kg/ton'dan 0.98 kg/ton'a, kireç tüketiminin ise MgO ve CaO oluşumuna bağılı olarak ortalama 5.01 kg/ton'dan sıfıra düşerek reaktif tüketimlerinin önemli ölçülerde azalması tercih edilen yaklaşımın doğru olduğunu göstermektedir. Ancak, daha iyi sonuçların elde edilebilmesi ve en uygun siyanürleme koşullarının belirlenmesi için, klasik siyanürleme liçi deneylerinin daha ayrıntılı olarak yapılması bir sonraki adımı oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Altın <https://tr.wikipedia.org/wiki/Alt%C4%B1>
- [2] Altının Kullanım Alanları
http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_kullanim#altin (Nisan, 2015)
- [3] World gold production by year in mines from 2005 to 2015 (in metric tons)
<http://www.statista.com/statistics/238414/global-gold-production-since-2005/> (Nisan, 2015)
- [4] Major countries in mine production of gold worldwide from 2010 to 2016 (in metric tons) <http://www.statista.com/statistics/264628/world-mine-production-of-gold/> (Nisan, 2015)
- [5] Turkey's Gold Production
<http://turkishgoldminersassociation.org/statistics/turkeys-gold-production> (Nisan, 2015)
- [6] Altın Madeni ve Altın Mineralleri
<http://www.arsivbelge.com/yaz.php?sc=505> (Nisan, 2015)
- [7] Uz, B. *Mineraller Kristallografi – Mineraloji*, 3. Baskı, Birsen Yayınevi, 2000
- [8] Amstutz, C., Gray, J., *Gold and Other Precious Metals*, First Edition, Springer Verlag, 1993
- [9] Schumann, W., *Handbook of Rocks, Minerals and Gemstones*, Houghton Mifflin Company, 1993
- [10] Maldonit <http://www.mindat.org/min-2553.html>
- [11] Marsden, O., House, L., *The Chemistry of Gold Extraction*, Second Edition, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., 2006
- [12] Seyrankaya, A., Altın İçeren Refrakter Arsenopirit Cevherinden Altın Kazanımı: Flotasyon, Fiziksel – Isıl Ön İşlemler ve Siyanürizasyona Etkileri, *Mehmet Kemal Dedeman Araştırma ve Geliştirme Proje Yarışması*, 2011
- [13] Çelik, H., İpekoğlu, Ü., Mordoğan, H., Bazı Ağır Metallerin Alkali Siyanür Çözeltilerindeki Davranışı, *Madencilik*, 37 (1) 35-46, 1998
- [14] Aghamirian, M.M., *Reactivity of sulfide Minerals and Its Effect on Gold Dissolution and Its Electrochemical Behaviour in Cyanide Solution*, Doctor Thesis, Queen's University, Canada, 1997
- [15] Abols, A., Grady, M., Maximizing Gravity Recovery through the Application of Multiple Gravity Devices, *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*, 2005
- [16] Adams, D., *Advances in Gold Ore Processing*, First Edition, Elsevier B.V., 2005

- [17] De Andrade Lima, P., Hodouin, D., Simulation Study of the Optimal Distribution of Cyanide in a Gold Leaching Circuit, *Minerals Engineering*, 19 1319-1327, **2006**
- [18] Haque, K.E., The Role of Oxygen in Cyanide Leaching of Gold Ore, *CIM Bulletin* 85(963) 31-37, **1992**
- [19] Srithammavut, W., *Modelling of Gold Cyanidation*, Lappeenranta University of Technology Faculty of Technology Degree Programme of Chemical and Process Engineering, Finland, **2008**
- [20] Ulusoy, U., Girgin, İ., Refrakter Cevherlerden Siyanürleme Dışı Altın Üretim Yöntemleri, *Madencilik*, 37 (4) 23-33, **1998**
- [21] Keskinen, S., *Comparison of Cyanide and Thiosulphate Leaching for Gold Production*, Bachelor of Science Thesis, Lappeenranta University of Technology Faculty of Technology Process and Product Development, Finland, **2013**
- [22] Senanayake, G., Analysis of Reaction Kinetics, Speciation and Mechanism of Gold Leaching and Thiosulfate Oxidation by Ammoniacal Copper(II) Solutions, *Hydrometallurgy*, 75, 55-75, **2004**
- [23] Akçıl, A., Çiftçi, H., Öztürk T., Altın Kazanımında Tiyosülfat Liçi Uygulaması, *Madencilik*, 46 (4), 31-45, **2007**.
- [24] Eisile, J., Hunt, H., Lampshire, D., *Leaching Gold – Silver Ores With Sodium Cyanide and Thiourea Under Comparable Conditions*, Bureau of Mines Report of Investigations, **1988**
- [25] Karastelev, N., *Modelling of High Pressure Pretreatment Process for Gold Leaching*, Thesis for the Degree of Master of Science in Technology, Lappeenranta University of Technology Faculty of Technology LUT Chemistry, Finland, **2013**
- [26] Dunne, R., LeVier, M., Acar, S., Kappes, R., Keynote Address: Newmont's Contribution to Gold Technology, *World Gold Conference*, **2009**
- [27] Gök, Ö., Oxidative Leaching of Sulfide Ores With the Participation of Nitrogen Species – A Review, *The Journal of Ore Dressing*, 12 (24) 22-29, **2010**
- [28] Hasab, G.M., Rashchi, F., Raygan, S., Chloride – Hypochloride Oxidation and Leaching of Refractory Sulfide Gold Concentrate, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49 (1), 61-70, **2012**
- [29] Runkel, M., Sturn, P., Pyrite Roasting, An Alternative to Sulphur Burning , The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Sulphur and Sulphuric Acid Conference, **2009**
- [30] Padilla, R., Aracena, A., Ruiz, M.C., Kinetics of Stibnite Oxidation at Roasting Temperatures, *Journal of Mining and Metallurgy*, 50 (2), 127-132, **2014**

- [31] Haul, R.A.W., Markus, J., On the Thermal Decomposition of Dolomite; IV. Thermogravimetric Investigation of the Dolomite Decomposition, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2 (6), 298-306, **1952**

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Duygu İPEK

Doğum Yeri : İskenderun

Medeni Hali : Bekâr

E-posta : Duygu070889@hotmail.com

Adresi : Piyade Mahallesi 1544. Cadde 49/10 Etimesgut/ANKARA

Eğitim

Lise : Ümitköy Anadolu Lisesi

Lisans : Hacettepe Üniversitesi (Maden Mühendisliği Bölümü)

Yabancı Dil Düzeyi

İngilizce (İleri Seviye)

İspanyolca (Başlangıç)

İş Deneyimi

2012- Operasyon Mühendisi (Koza Altın İşletmeleri)

Deneyim Alanları

Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Yöntemleri

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 28/03/2017

Tez Başlığı: Refrakter Karakterli Altın Cevherlerinin Değerlendirilmesi

Yukarıda başlığı gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 53 sayfalık kısmına ilişkin, 28/03/2017 tarihinde tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 1 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

28/03/2017

Adı Soyadı: Duygu İpek
Öğrenci No: N13126151
Anabilim Dalı: Maden Mühendisliği
Programı: Maden Mühendisliği-Yüksek Lisans
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof.Dr. İsmail Girgin