

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**REFRAKTER CEVHERLERDEN ALTIN KAZANIMINDA LİÇ
PERFORMANSININ ARTTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mert KUZU

**HAZİRAN 2019
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalında
Mert KUZU Tarafından Hazırlanan**

**REFRAKTER CEVHERLERDEN ALTIN KAZANIMINDA LİÇ PERFORMANSININ
ARTTIRILMASI**

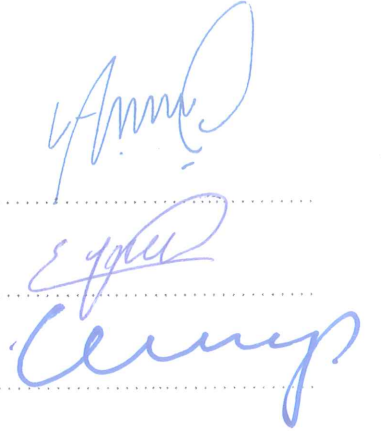
başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 28/ 05 / 2019 gün ve 1806 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL

Üye : Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI

Üye : Doç. Dr. Oktay CELEP



Prof. Dr. Asim KADIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmış olup Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje numarası: FYL-2006-5583). Desteklerinden dolayı öncelikle KTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna ve ayrıca TÜBİTAK'a (Proje no: 213M492) teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarımı tamamlamak için bana her türlü desteği sağlayan, akademik ve tesis uygulamaları için yol gösteren ve bu tezin hazırlanmasına imkân veren, yazım aşamasında tezimi titizlikle inceleyen, desteğini daima hissettiğim değerli hocam tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI'ya teşekkürlerimi sunarım. Proje kapsamında yürüttüğümüz test çalışmalarında bilgi ve tecrübelerini paylaşan, sürekli yanımda olan, tezin olgunlaşmasında yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Hacı DEVECİ, Doç. Dr. Oktay CELEP, Arş. Gör. Elif YILMAZ, Arş. Gör. Fırat AHLATCI ve Maden Yüksek Mühendisi Pelin ALTINKAYA'ya teşekkür ederim. Test çalışmalarım sırasında daima yanımda olup, katkı sağlayan değerli arkadaşlarım Yusuf YİĞİT, Burak BUĞDAY, Hayrettin AYDIN ve KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü personeline teşekkür ederim.

Çalışmalarında kullandığım cevher numunesinin temini ve genel bilgilendirmeler için katkı sağlayan Koza Altın İşletmeleri A.Ş. Mastra Altın Madeni İşletmesine teşekkür ederim. Ayrıca her an yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bundan sonraki mühendislik çalışmalarım da daima beni destekleyeceklerine ve yanımda olacaklarına inandığım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mert KUZU
Trabzon, 2019

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Refrakter Cevherlerden Altın Kazanımında Liç Performansının Arttırılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI'nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 26.06.2019

Mert KUZU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÖZET.....	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Altının Kullanım Alanları	2
1.3. Dünya’da ve Ülkemiz’de Altın Madenciliği.....	3
1.4. Altın Cevherlerinin Jeolojisi ve Mineralojisi	7
1.5. Cevherlerden Altın Kazanımı	12
1.5.1. Gravite ile Zenginleştirme.....	14
1.5.2. Flotasyon ile Zenginleştirme.....	15
1.5.3. Amalgamasyon ile Altın Kazanımı	16
1.5.4. Siyanür Liçi	17
1.5.5. Siyanür Liçine Etki Eden Faktörler	20
1.6. Refrakter Altın Cevherlerinin Siyanür Liçi	21
1.6.1. Basınç Oksidasyonu.....	25
1.6.2. Kavurma.....	26
1.6.3. Biyooksidasyon.....	27
1.6.4. Kimyasal Oksidasyon	29
1.6.5. İnce Öğütme.....	29

1.6.6.	Reaktif Tüketen Minerallerin Siyanür Liçine Etkisi.....	30
1.7.	Çalışmanın Amacı.....	39
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	41
2.1.	Numune Hazırlama	41
2.2.	Tane Boyut Analizi.....	44
2.3.	Kimyasal ve Mineralojik Analiz.....	44
2.4.	Siyanür Liçi Testleri	45
2.5.	Katkı Maddeleri Varlığında Liç Testleri	49
2.5.1.	Siyanür Liçi Öncesi EDTA veya NTA ile Ön Yıkama İşlemi	53
2.5.2.	EDTA veya NTA Varlığında Siyanür Liçi Testleri.....	55
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	56
3.1.	Siyanür Liçi Testleri	56
3.1.1.	Direkt Siyanür Liçi Testleri	56
3.1.2.	Ön Siyanür Yıkama ile Bakırın Uzaklaştırılması.....	59
3.1.2.1.	Havanın Etkisi	59
3.1.2.2.	Siyanür Konsantrasyonunun Etkisi	62
3.2.	EDTA Katkılı Liç Testleri	67
3.2.1.	EDTA ile Ön Yıkama Testleri.....	67
3.2.2.	EDTA Katkılı Siyanür Liçi Testleri.....	71
3.3.	NTA Katkılı Liç Testleri.....	73
3.3.1.	NTA ile Ön Yıkama Testleri	73
3.3.2.	NTA Katkılı Siyanür Liçi Testleri.....	77
4.	SONUÇLAR.....	78
5.	ÖNERİLER.....	79
6.	KAYNAKLAR	80

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

REFRAKTER CEVHERLERDEN ALTIN KAZANIMINDA LIÇ PERFORMANSININ ARTTIRILMASI

Mert KUZU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI
2019, 88 Sayfa

Günümüzde altının cevherlerden kazanımında endüstriyel olarak uygulanan en yaygın yöntem siyanür liçidir. Siyanür liçinde yüksek altın kazanımları da serbest altın cevherlerinden elde edilmektedir. Fakat bu tür cevherlerin hızla tükenmesine bağlı olarak refrakter cevherlerden altın üretimi de giderek artmakta ve bu cevherlerin direkt siyanür liçinde yüksek siyanür tüketimleri ile beraber düşük altın kazanımları (<%80) elde edilmektedir. Bu yüzden çeşitli ön işlemler ve/veya siyanür liçi sonrası bazı ilave proseslerin (SART gibi) uygulanması önerilmektedir. Ancak bu işlemlerin uygulanması da bazı teknik ve ekonomik sorunlara neden olmaktadır. Bu çalışma kapsamında refrakter cevherlerden altın kazanımında mevcut yöntemlere alternatif, çevre dostu ve daha etkin yöntemlerin geliştirilmesi planlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak, ülkemizde bulunan refrakter bir cevher kullanılarak direkt siyanür liçi testleri, bakır uzaklaştırma testleri ve katkı maddeleri varlığında liç testleri gerçekleştirilmiştir. Direkt siyanür liçi ile düşük konsantrasyonda (1,5 g/L) %12,53 Au kazanımı elde edilirken, yüksek konsantrasyonda (5 g/L) %92,9 Au kazanımı elde edilmesiyle de yüksek siyanür tüketimi tespit edilmiştir. Yüksek siyanür tüketimlerine alternatif olması için 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda katkı maddeleri varlığında bakırın olumsuz etkisi ortadan kaldırılmış ve %83,06 Au kazanımı elde edilmiştir. Bu sonuçlar katkı maddeleri varlığında siyanür tüketimlerinin %50-60 oranında azaldığını, maliyetler ve çevre şartları içinde olumlu olacağını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Altın/gümüş, Refrakter cevher, Liç, Siyanür, Bakır, EDTA, NTA

Master Thesis

SUMMARY

IMPROVEMENT OF LEACH PERFORMANCE OF EXTRACTION OF GOLD FROM REFRACTORY ORES

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Department
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ersin Yener YAZICI
2019, 88 Pages

Today, the most common method applied industrially for the recovery of gold ores is cyanide leaching. Gold from a free-milling ore can be obtained with high recovery in traditional cyanide leaching conditions. However, due to the rapid depletion of such ores, gold production from refractory ores is increasing steadily. Refractory ores have low gold recovery (<80%) with high cyanide consumption directly in cyanide leaching. Therefore, it is recommended to apply some pre-treatments in the leaching of refractory ores and / or some additional processes (such as SART) after cyanide leaching. However, the implementation of these procedures causes some technical and economic problems. In the scope of this study, it was planned to develop alternative, environmentally friendly and more efficient methods for gold recovery from refractory ores. For this purpose, direct cyanide leaching tests, copper removal tests and leaching tests in the presence of additives were carried out using refractory ore found in our country. While direct cyanide leaching was being obtained 12,53% Au recovery at 1,5 g/L NaCN low concentration, high cyanide consumption was determined by obtaining 92,9% Au recovery at a high concentration of 5 g/L NaCN. In order to be an alternative to high cyanide consumption, the negative effect of copper was eliminated in the presence of additives at a concentration of 1,5 g/L NaCN and 83,06% Au recovery was obtained.

Key Words: Gold/silver, Refractory ore, Leaching, Cyanide, Copper, EDTA, NTA

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Külçe altının (%60-80 saflık) görünümü	1
Şekil 2. Altının kullanım alanlarının dağılımı	3
Şekil 3. 2007-2017 yılları arasında dünya altın rezervleri durumu	4
Şekil 4. Altın üretiminin ülkelere göre dağılımı.....	5
Şekil 5. 2000-2018 yılları arası Türkiye'nin altın üretimi.....	5
Şekil 6. Türkiye'nin altın ve gümüş yatakları haritası.....	8
Şekil 7. Knelson gravite ayırıcı	15
Şekil 8. Flotasyon hücresi görünümü	16
Şekil 9. Altın çözünmesinin elektrokimyasal mekanizmasının şematik gösterimi	18
Şekil 10. HCN ⁻ ve CN ⁻ iyonlarının pH'a bağlı olarak değişimi	19
Şekil 11. Serbest altın cevherleri ve refrakter altın cevherleri için altın kazanımı.....	22
Şekil 12. Refrakter cevherlere uygulanan ön işlemler.....	24
Şekil 13. Bazı bakır minerallerinin siyanür çözeltilisindeki çözünme oranları	35
Şekil 14. Siyanür liçiyile altın kazanımında ön işlem olarak amonyak liçinin etkisi.....	37
Şekil 15. Alkali glisin çözeltilisinde bakır mineralleri davranışının karşılaştırılması.....	38
Şekil 16. Gümüşhane-Mastra altın madeninin SART prosesi akış şeması	39
Şekil 17. Mastra Altın Madeni'nin lokasyonu	41
Şekil 18. Mastra Altın Madeni İşletmesi'nin uydu görüntüsü	42
Şekil 19. Öğütme işleminde kullanılan çubuklu değirmen.....	43
Şekil 20. Numune bölmede kullanılan ızgaralı bölücü (solda) ve otomatik numune bölücü (sağda).....	43
Şekil 21. Cevherin XRD analizi	45
Şekil 22. Mastra flotasyon konsantresinin SEM görüntüsü ve EDS analizi	45
Şekil 23. Dijital hız göstergeli çoklu mekanik karıştırıcı liç düzeneği.....	46
Şekil 24. Çözeltiliden metal analizlerinin gerçekleştirildiği atomik absorpsiyon spektrometresi	48
Şekil 25. Liç testleri sonunda katı/sıvı ayırımında kullanılan basınçlı filtre ekipmanı	49
Şekil 26. Asit çözdürme işleminden bir görüntü	49
Şekil 27. EDTA bileşiğinin kimyasal yapısı	51
Şekil 28. Bakır (II) EDTA [Cu(EDTA)] ²⁻ kompleksi.....	52

Şekil 29. NTA bileşiğinin kimyasal yapısı.....	53
Şekil 30. Bakır (II) NTA $[Cu(NTA)]^{2-}$ kompleksi	54
Şekil 31. Farklı siyanür konsantrasyonlarında (1,5-5 g/L NaCN) gerçekleştirilen direkt siyanür liçi testlerinde Au çözünmesi	57
Şekil 32. Farklı siyanür konsantrasyonlarında (1,5-5 g/L NaCN) gerçekleştirilen direkt siyanür liçi testlerinde Ag çözünmesi	57
Şekil 33. Farklı siyanür konsantrasyonlarında (1,5-5 g/L NaCN) gerçekleştirilen direkt siyanür liçi testlerinde Cu çözünmesi	58
Şekil 34. Farklı Siyanür konsantrasyonlarında gerçekleştirilen siyanür liçi testlerindeki siyanür tüketimleri	58
Şekil 35. (a) 4 saatlik ön yıkama işleminde havanın Cu çözünmesine etkisi ve (b) ön yıkama sonrası siyanür liçinin Cu çözünmesine etkisi	60
Şekil 36. (a) 4 saatlik ön yıkama işleminde havanın Au çözünmesine etkisi ve (b) ön yıkama sonrası siyanür liçinin Au çözünmesine etkisi	61
Şekil 37. Ön yıkama sonrası siyanür liçinin Ag çözünmesine etkisi.....	62
Şekil 38. (a) 4 saatlik ön yıkama işleminde siyanür konsantrasyonunun (1,5-5 g/L NaCN) Cu çözünmesine etkisi ve (b) Ön yıkama sonrasında siyanür liçinin Cu çözünmesine etkisi	64
Şekil 39. (a) 4 saatlik ön yıkama işleminde siyanür konsantrasyonunun (1,5-5 g/L NaCN) Au çözünmesine etkisi ve (b) Ön yıkama sonrasında siyanür liçinin Au çözünmesine etkisi	65
Şekil 40. (a) 4 saatlik ön yıkama işleminde siyanür konsantrasyonunun (1,5-5 g/L NaCN) Ag çözünmesine etkisi ve (b) Ön yıkama sonrasında siyanür liçinin Ag çözünmesine etkisi	66
Şekil 41. Ön yıkama işlemi (1-5 g/L NaCN) sonrasında uygulanan siyanür liçi testlerine ait siyanür tüketimleri.....	67
Şekil 42. EDTA ile ön yıkama işleminin Cu çözünme verimine etkisi.....	68
Şekil 43. Bakır-EDTA komplekslerinin pH'a bağlı türleme grafiği	68
Şekil 44. EDTA ile ön yıkama işlemi sonrasında siyanür liçinin Au çözünme verimine etkisi	69
Şekil 45. EDTA ile ön yıkama işlemin sonrasında siyanür liçinin Ag çözünme verimine etkisi	70
Şekil 46. EDTA ile ön yıkama işlemin sonrasında siyanür liçinin Cu çözünme verimine etkisi	70
Şekil 47. EDTA ile ön yıkama işlemi sonrasında siyanür liçine ait (1,5 g/L NaCN) siyanür tüketimleri.....	71
Şekil 48. EDTA varlığında siyanür liçinin Au çözünme verimine etkisi.....	72
Şekil 49. EDTA varlığında siyanür liçinin Cu çözünme verimine etkisi	72
Şekil 50. Değişen EDTA konsantrasyonları varlığında siyanür liçi testlerine ait siyanür tüketimleri	73

Şekil 51. NTA ile ön yıkama işleminin Cu çözünme verimine etkisi	74
Şekil 52. Bakır-NTA komplekslerinin pH'a bağlı türleme grafiği.....	75
Şekil 53. NTA ile ön yıkama işlemi sonrasında siyanür liçinin Au çözünme verimine etkisi	75
Şekil 54. NTA ile ön yıkama işlemin sonrasında siyanür liçinin Cu çözünme verimine etkisi	76
Şekil 55. NTA ile ön yıkama işlemi sonrasında uygulanan siyanür liçi testlerine ait (1,5 g/L NaCN) siyanür tüketimleri.	76
Şekil 56. NTA varlığında siyanür liçinin Au çözünme verimine etkisi	77
Şekil 57. NTA varlığında siyanür liçinin Cu çözünme verimine etkisi.....	78
Şekil 58. Değişen NTA konsantrasyonları varlığında siyanür liçi testlerine ait ve siyanür tüketimleri	78

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Dünya altın üretimi.....	4
Tablo 2. Ülkemizde altın üretimi yapılan işletme yerleri.....	6
Tablo 3. Türkiye’de bugüne kadar keşfedilen altın yatakları.....	6
Tablo 4. Altın cevherlerinin sınıflandırılması.....	9
Tablo 5. Altın içeren mineraller.....	10
Tablo 6. Diagnostik liç işleminde kullanılan reaktifler ve etkilediği mineraller/metaller..	12
Tablo 7. Altın cevher tipleri ve altın oluşumu.....	13
Tablo 8. Tüvenan cevherden altın kazanım prosesleri.....	14
Tablo 9. Altın cevherlerinin refrakterliğine bağlı sınıflandırılması.....	22
Tablo 10. Bazı minerallerin siyanür çözeltilerindeki çözünürlükleri.....	33
Tablo 11. Numunelerin çubuklu değirmende öğütme koşulları.....	43
Tablo 12. Testlerde kullanılan cevherin kimyasal analizi.....	44
Tablo 13. Liç test parametreleri.....	50
Tablo 14. EDTA reaktifinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	51
Tablo 15. NTA reaktifinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	53

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Altın metalik bir element olup, adı Latince “parlayan şafak” anlamındaki “Aurum” kelimesinden gelmektedir. Kimyasal sembolü Au’dur. Özgül ağırlığı 19,3 gr/cm³, ergime noktası 1063°C, sıvı haldeki yoğunluğu 17,31 gr/cm³ ve kaynama noktası 2660°C’dir (Altıntepe, 2003). Rengi sarı ve görünümü parlaktır. Asitlere karşı dayanıklılığı, doğada serbest halde bulunabilmesi ve kolay işlenebilmesi gibi özellikleri nedeniyle insanoğlunun ilkçağlardan beri ilgisini çekmiş ve en kıymetli metaller arasında yerini almıştır. Altın kolaylıkla tepkimeye girmeyen çok kararlı (inert) bir element olduğundan hava ve su temasından etkilenmemektedir. Korozyon direnci yüksektir. Saf haldeyken oldukça yumuşak olduğundan dolayı kolayca dövülerek biçimlendirilip tel ve levha haline getirilebilmektedir. Şekil 1’de işletmelerden rafineriye gönderilen düşük saflıktaki (%60-80) külçe altının görünümü verilmektedir (Ünal vd., 2016).



Şekil 1. Külçe altının (%60-80 saflık) görünümü (Ünal vd., 2016).

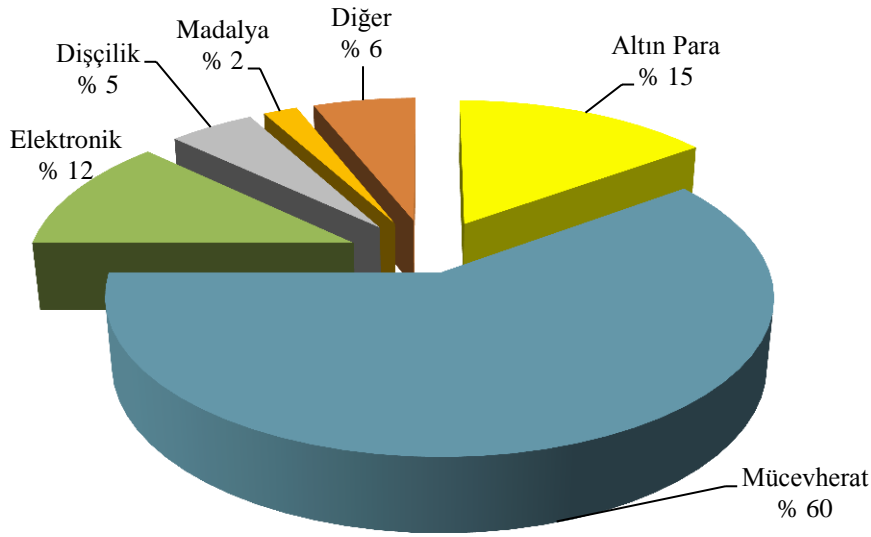
Altın, ortalama 35 km kalınlığa sahip olan yer kabuğunda en az bulunan elementlerden biri olup ortalama 0,0035 gr/ton (3,5 ppb) düzeyinde bulunmaktadır (Lewis,

1982). Doğada bulunan altın genellikle %10-15 gümüş içerebilmektedir. Gümüş içeriği arttıkça beyazlaşmaktadır. Gümüş miktarı %20-40 arasında alaşım elektrik olarak adlandırılmakta olup %20'ye kadar bakır içeren altın ise avrikuprit olarak adlandırılmaktadır (Sayın, 2010). Nadir bulunmasından ve değerli olmasından dolayı ülkelerin ekonomisi için oldukça önemli bir maden olan altın, tarih boyunca zenginliğin ve gücün sembolü olmuştur.

1.2. Altının Kullanım Alanları

Altının ilk çağlarda üretim biçimi ve kullanım alanına bakıldığında, insanların doğal gereksinimleri olan eşyaların yapımında kullanıldığı, yapılan birçok tarihi kazı ile ortaya koyulmuştur. Korozyona karşı direncinden, açık doğa koşullarında kararmamış olmasından dolayı zamanla süs eşyalarının ve takılarının yapımında kullanılmaya başlamıştır. Kendine has birçok özelliği olan bu kıymetli maden yatırım, tasarruf, süs eşyası ve değişim aracı olarak 7000 yıldan beri kullanılmaktadır. En eski altın üreticileri Mısırlılar olup, M.Ö. 3100 yıllarında standart altın külçelerinin basımına ve ödeme aracı olarak kullanılmasına başlamışlardır (Küçük, 2012).

Genel olarak altına çok kolay şekil verilebildiği için özellikle kuyumculukta mücevher yapımında, porselen ve cam yüzeylerin kaplanmasında ve süslenmesinde kullanılmaktadır. Mücevher alanında 24 ayar altın %100 saf altını, 18 ayar altın %75 oranında altın içerdiğini ifade etmektedir. Altına farklı metallerin ilave edilmesi ile farklı renklerde alaşımlar elde edilmektedir. Bakır ve gümüşten sonra yüksek iletkenlik özelliği, kimyasal tepkimelere kolay girmemesi, oksitlenmeye karşı dirençli olması nedeniyle elektronik cihazların parçalarında ve bilgisayar endüstrisinde de kullanılmaktadır (Selengil, 2005). Şekil 2'de altının kullanım alanlarının genel dağılımı gösterilmektedir.

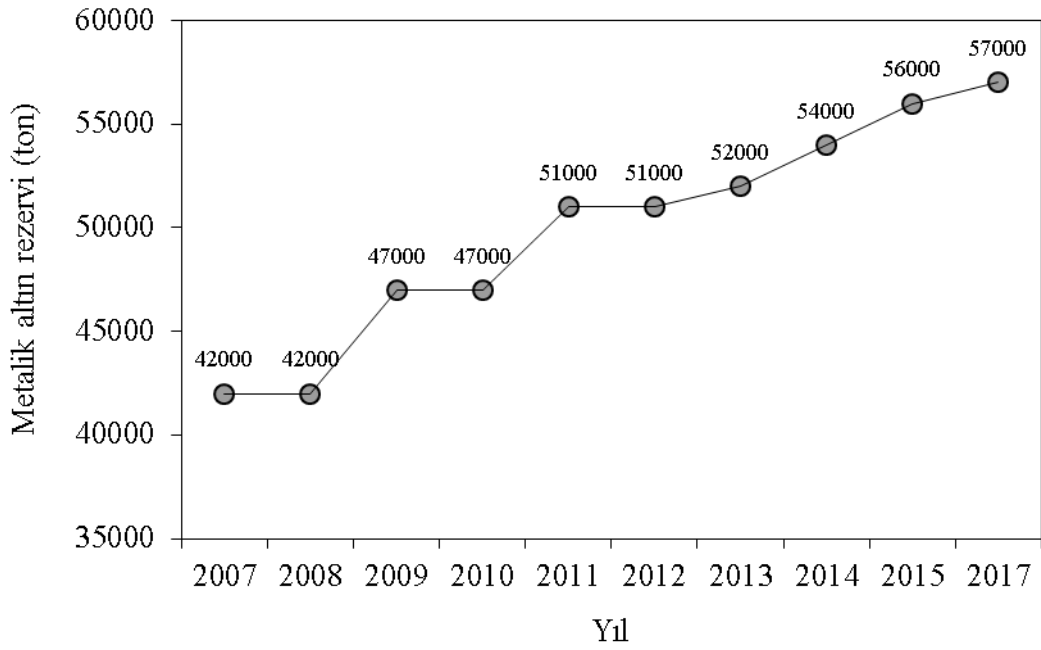


Şekil 2. Altının kullanım alanlarının dağılımı (Ünal vd., 2016).

1.3. Dünya’da ve Ülkemiz’de Altın Madenciliği

Altın cevherini zenginleştirme teknolojisindeki yeni gelişmelerle birlikte 1970’li yıllardan itibaren dünyadaki altın madenciliği hızla büyümektedir. Son 15 yılda dünya altın üretiminde \cong %30 artış sağlanmıştır. Bu gelişmelerle birlikte bilinen altın cevherleri işletmeye alınırken, yeni altın yataklarının bulunması için de dünyada yoğun arama ve yatırım dönemi devam etmektedir (AMD, 2019).

2000’li yılların ortalarında dünya altın rezervleri yaklaşık 42000 ton iken Avustralya, Peru, Güney Afrika ve ABD’de yapılan arama ve rezerv geliştirme çalışmaları neticesinde Dünya geneli altın rezervleri 2017 yılı itibari ile 57000 ton’a ulaşmıştır (Şekil 3). Bu rezerv içindeki en büyük paya Avustralya, Rusya, Güney Afrika, ABD, Endonezya ve Peru ülkeleri sahiptir. Tablo 1’de Dünya’daki ilk 10 sıraya sahip ülkelerin 2016 yılındaki altın üretimi verilmektedir (Ünal vd., 2016).



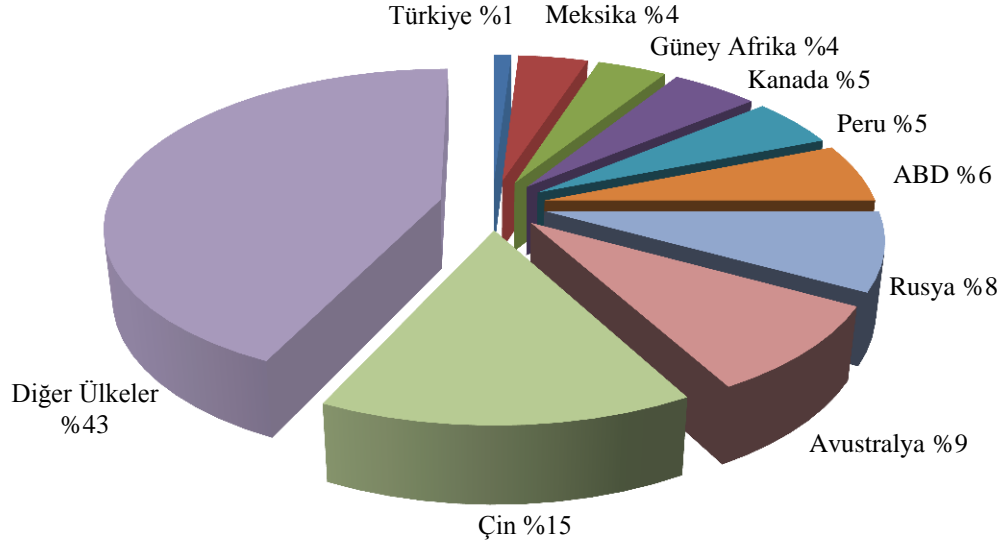
Şekil 3. 2007-2017 yılları arasında dünya altın rezervleri durumu (Ünal vd., 2016).

Tablo 1. Dünya altın üretimi (2016) (URL-1, 2018).

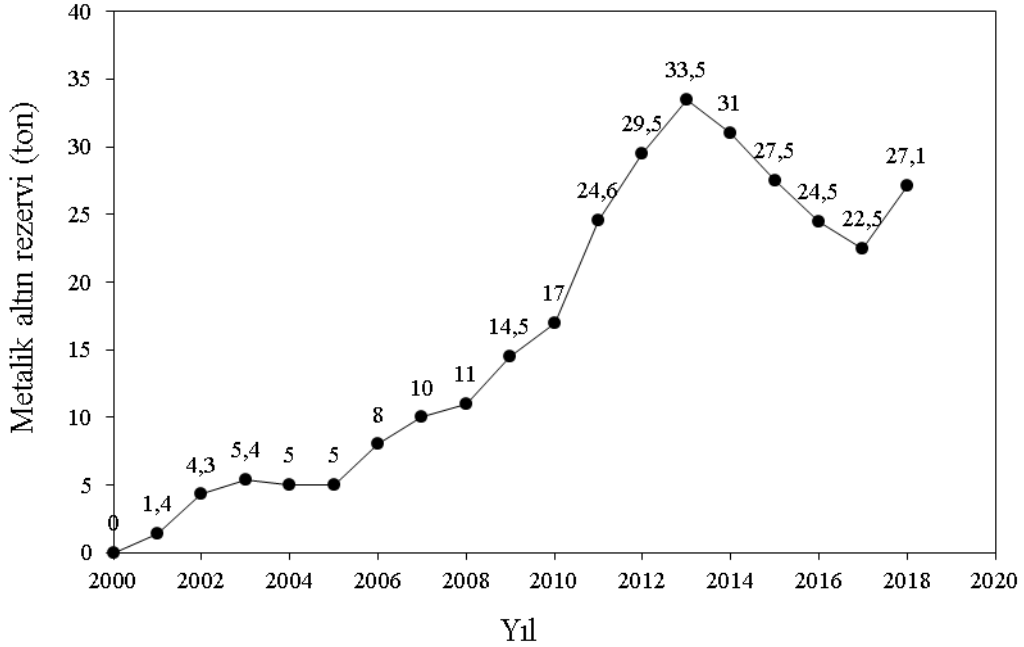
	Ülke	Üretim (ton)
1	Çin	463,7
2	Avusturalya	287,3
3	Rusya	274,4
4	ABD	225,7
5	Peru	166
6	Güney Afrika	165,6
7	Kanada	162,1
8	Meksika	128,4
9	Endonezya	109,5
10	Brezilya	96,8
	Toplam	2079,5

Ülkemize bakıldığında altın tüketimi konusunda Dünya'da altıncı sırada yer almaktadır. Buna karşılık üretilen altın miktarı ise yeterli olmamaktadır. Günümüze kadar hesaplanan 1175 ton rezerv ile Türkiye, dünya altın üretiminde diğer ülkeler arasında Şekil

4'te gösterilen %1'lik paya sahiptir (Ünal vd., 2016). 2000-2018 yılları arasında ülkemizin altın üretimi Şekil 5'te sunulmuştur (AMD, 2019).



Şekil 4. Altın üretiminin ülkelere göre dağılımı (Ünal vd., 2016).



Şekil 5. 2000-2018 yılları arası Türkiye'nin altın üretimi (AMD, 2019).

Ülkemiz, dünya altın madenciliği ışığında sahip olduğu altın potansiyeli açısından büyük dikkat çekmektedir. Yapılan yabancı yatırımlarla birlikte günümüzde birçok altın madeni işletmesi üretim faaliyetlerini devam ettirmektedir. Türkiye'de bilinen ve arama

çalışmaları süren altın yatakları Ege, Doğu Karadeniz, İç Batı Anadolu ve Doğu Anadolu bölgelerinde yoğunlaşmaktadır. Halen üretime hazır olan yataklarda 1 ton'da 1,2 gr ile 12,65 gr arasında değişen miktarlarda altın bulunmaktadır. Jeolojik yapısı ve dünyadaki altın oluşum modellerine dayanılarak yapılan hesaplama göre ülkemizin altın potansiyelinin 6000-7000 ton olduğu tahmin edilmektedir (URL-2, 2018). Ülkemizde altın üretimine başlandığı 2001 yılından bu yana toplam 252 ton altın üretilmiş olup halen altın üretim faaliyetlerine devam eden belirgin işletmelerin yerleri Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 3'te Türkiye'de bugüne kadar keşfedilen altın yatakları ons miktarlarına göre verilmiştir.

Tablo 2. Ülkemizde altın üretimi yapılan işletme yerleri (AMD, 2019)

İzmir/Bergama-Ovacık	Gümüşhane/Mastra
Eskişehir/Kaymaz	Kayseri/Himmetdede
Balıkesir/Sındırgı	Çanakkale/Lapseki
Erzincan/İliç	Manisa/Salihli-Sart
Uşak/Eşme-Kışladağ	Niğde/Ulukışla
Ordu/Fatsa	Sivas/Bakırtepe

Tablo 3. Türkiye'de bugüne kadar tespit edilen altın yatakları (URL-3, 2018).

Büyük Yataklar (>10 Milyon Ons)	Orta Büyüklükteki Yataklar (1-5 Milyon Ons)		Küçük Yataklar (<1 Milyon Ons)	
Kışladağ	Ağı Dağı	Kızıltepe	Altıntepe	Kirazlı
Çöpler	Ceratepe	Midi	Akarca	Kubaşlar
	Çukuralan	Mollakara	Bakırtepe	Mastra
	Efemçukuru	Ovacık	Bolkardağı	Sart
	Eymir	Öksüt	Çoraklıtepe	Sisorta
	Hot	Salınbaş	Gediktepe	
	İvrindi	Söğüt	Himmetdede	
	Karadere	Taç-Çorak	İnlince	
	Kaymaz	TV-Tover	Kestanelik	

Türkiye Altın Madencileri Derneği'nin 2019 yılında açıklamış olduğu son istatistiklerde, ülkemizde altın üretimi yapan kuruluşlar günümüze kadar aramalar için 1,1 milyar dolar, üretim tesisleri için 3,5 milyar dolar olmak üzere 4,6 milyar doların üzerinde bir yatırımda bulunmuşlardır. 2018 yılında üretilen altın ile ülkemize 1,1 milyar dolar ekonomik katkı sağlamıştır. Gelişen altın madenciliğinde ülkemizdeki işletmelerde yaklaşık 9000 kişinin de istihdamı sağlanmaktadır.

1.4. Altın Cevherlerinin Jeolojisi ve Mineralojisi

Altın madenciliği daha çok epitermal, porfiri ve listvenit (ultramafik) tipi maden yataklarında yapılmaktadır. Türkiye'de Batı Anadolu Bölgesi, epitermal cevherleşme içeren jeotermal sistemler açısından zengin olup, bu bölgede epitermal altın rezervlerinin göstergesi olarak bilinen Sb-As-Hg cevherleri yaygındır. Doğu Karadeniz Bölgesi'nde ise altın yatakları açısından önemli olan masif sülfid ve porfiri yataklar bulunmaktadır. Orta ve Doğu Anadolu'da listvenitlerle ilgili ofiyolitler geniş alan kaplamaktadır. Bu jeolojik bulgular Türkiye'nin yüksek altın rezervlerine sahip olduğu konusunda önemli göstergeleri oluşturmaktadır (Celep, 2005). Şekil 6'da MTA tarafından hazırlanmış Türkiye altın-gümüş yataklarının haritası verilmektedir.

Altın yataklanma şekillerine bakıldığında birçok jeolojik ortamda ve çeşitli kaya tiplerinde olduğu bilinmektedir. Altın oluşumları bugüne kadar farklı temellere dayandırılmış sınıflandırmalarla açıklanmıştır (Oygür, 1996). Altın yatakları genel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

- Makaslama zonlarında yer alan, yüksek sıcaklıkta oluşmuş (mezotermal) altınlı kuvars damarları
- Jeotermal sistemlerle ilişkili düşük sıcaklıkta oluşmuş (epitermal) altın yatakları
- Bünyesinde altın da bulunduran, magmatik etkinlikle doğrudan ilişkili masif sülfid porfiri bakır ve skarn yatakları
- Birincil cevherleşmelerden türemiş plaserler

Mineralojik olarak altın içeren malzemeler Tablo 4'te birincil ve ikincil cevherler olarak da sınıflandırılmaktadır.

Tablo 4. Altın cevherlerinin sınıflandırılması (Marsden ve House, 2006).

Birincil cevherler	İkincil Kaynaklar
Plaserler	Gravite konsantreleri
Serbest taneli altın cevherleri	Flotasyon konsantreleri
Oksitli cevherler	Atıklar
Gümüşçe zengin cevherler	Rafinasyon malzemeleri
Demir sülfür mineralleri	
Arsenik sülfür mineralleri	
Bakır sülfür mineralleri	
Antimon sülfür mineralleri	
Tellüritler	
Karbonlu bileşik içeren cevherler	

Altın-gümüş üretiminin çoğu zaman birlikte gerçekleştirildiği bilinmektedir. Buna rağmen doğada altın ve gümüşün birlikteliğinin olmadığı rezervlerde bulunmaktadır. Altın, diğer minerallerin kristal kafeslerinde, özellikle pirit, arsenopirit, kalkopirit, stibnit, orpiment gibi sülfürlü minerallerde kapanımlar halinde bulunabilmektedir (Yıldız, 2010). Tablo 5'te Fleischer ve Mandarino (1995) tarafından altın bulunduran mineraller listelenmiştir. Altının cevherde bulunuş şekilleri ise Petruk (2000) tarafından aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

- Altın kayaçların çatlaklarında, mikro çatlaklarında, minerallerin damarlarında
- Dokular arasında bulunan mineral taneciklerinde ve mineral taneciklerinin sınırlarında
- Aynı mineral tanecikleri arasında
- İki veya daha fazla mineral tanecikleri arasında
- Ana mineral içinde kapanımlı olarak framboidal pirit ile gözle görülmeyecek halde
- Çok ince taneli kil mineralleri ile gözle görülmeyecek halde
- Oksitlenmiş zonlarda

Tablo 5. Altın içeren mineraller (Petruk, 2000).

Altın İçeren Mineraller			
Alaşımlar	Bileşim	Altın Tellüritler	Bileşim
Nabit Altın	(Au)	Silvanit	(Au,Ag) ₂ Te ₄
Elektrum	(Au,Ag)	Kostovit	CuAuTe ₄
Altın Alaşımı	(Au,Ag,Hg)	Kalaverit	AuTe ₂
Altın Amalgam	(Au,Ag)Hg	Montbrayit	(Au,Sb) ₂ Te ₃
Weishanite	(Au,Ag) ₃ Hg ₂	Krennerit	(Au,Ag)Te ₂
Avriküprit	Cu ₃ Au	Petzit	Ag ₃ AuTe ₂
Tetra Avriküprit	CuAu	Bilibinski	Au ₃ Cu ₂ PbTe ₂
Aurostibnit	AuSb ₂	Muthmannit	(Ag,Au)Te
Anyuiit	Au(Pb,Sb) ₂	Bezsmertnovit	Au ₄ Cu(Te,Pb)
Maldonit	Au ₂ Bi	Bogdanovit	(Au,Te,Pb) ₃ (Cu,Fe)
Zvyagintsevit	(Pd,Pt,Au) ₃ (Pb,Sn)	Altın Selenitler	Bileşim
Altın Sülfürler	Bileşim	Fischesserite	Ag ₃ AuSe ₂
Nagyagit	Pb ₅ Au(Sb,Bi)Te ₂ S ₆	Petrovskait	AuAg(S,Se)
Uytenbogaardtit	Ag ₃ Au,S ₂	Penzhinit	(Ag,Cu) ₄ Au(S,Se) ₄
Criddleit	TlAg ₂ Au ₃ Sb ₁₀ S ₁₀		
Buckhornit	AuPb ₂ BiTe ₂ Se ₃		
İz Element Olarak Altın Bulunan Mineraller			
Arsenopirit, Pirit, Loellingit, Tetrahedrit, Kalkopirit			

Altının cevherdeki bulunuş şekilleri göz önüne alındığında mineralojik olarak incelenmeside önemli olmaktadır. Altın kazanımındaki mineralojik incelemeler şu şekilde belirtilmiştir (Petruk, 2000);

- Altın taşıyan minerallerin benzerlikleri

- Metalik ve metal olmayan minerallerin ortak benzerlikleri
- Alkali siyanür çözeltilerinde çözünebilen minerallerin altın içeriği (Örnek: Doğal altın, elektrik, altın alaşımı vd.)
- Yüksek bir pH da (>12) alkali siyanür çözeltileri içinde altın tellürit gibi çözünmeyen minerallerin altın içeriği
- Alkali siyanür çözeltilerinde çözünmeyen minerallerin altın bulundurma oranı
- Diğer mineraller içinde gözle görülmeyen altın bulundurma oranı
- Altın cevherlerinin yapıları

Mineraller, gang mineralleri, sülfür mineralleri, altın mineralleri, pirit ve arsenopirit gibi potansiyel altın taşıyan ve siyanürle girişim yapan mineraller (karbonlu malzeme, grafit, markazit, pirotin, ikincil bakır mineralleri ve kil mineralleri) olarak tanımlanmaktadır. Altın mineralleri, doğal altın, elektrik, diğer altın alaşımlar, altın tellüritler, altın selenitler, altın sülfürler karakterize edilmemiş ikincil altın mineralleri veya düşük sıcaklıklardaki çözeltilerden aynı fazlarda veya benzer fazlarda altın hidroksitler olabilmektedir.

Karbonlu malzemelerin, grafitin ve kil minerallerinin varlığı özel dikkat gerektirmektedir. Bu malzemeler altını adsorplayarak çözeltiden uzaklaştırabilmektedir (Hausen ve Bucknam, 1985). Ayrıca altın minerallerindeki dikkat edilmesi gereken bu hususların yanı sıra yukarıda bahsedilen altının cevherde bulunuş şekilleri dikkate alındığında değerli metal içeriğinin hangi tür minerallerin içerisinde olduğu hakkındaki geniş bilgiyi edinmek üretim süreçlerine büyük katkı sağlayacaktır. Cevher içeriğinin belirlenmesinde aşağıda belirtilen mikro analitik teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır (Celep, 2018);

- QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Mineralogy by Scanning Electron Microscope)
- MLA (Mineral Liberation Analyzer)
- SEM (Scanning Electron Microscopy)
- EPMA (Electron-Probe Micro-Analysis)
- μ -PIXE (Micro-particle-induced X-ray emission)

Bunların yanı sıra diagnostik (tanımlayıcı) liç testleri ile de mineraller hakkında bilgi edinilmektedir. Tablo 6'da diagnostik liç işleminde kullanılan reaktiflerin hangi mineralleri çözdüğü görülmektedir.

Tablo 6. Diagnostik liç işleminde kullanılan reaktifler ve etkilediği mineraller/metaller (Celep vd., 2008).

İşlem	Etkilenen mineraller
NaCN	Altın
Na ₂ CO ₃	Jips, arsenatlar
HCl	Pirotin, kalsit, dolomit, galen, götit
HCl/SnCl ₂	Hematit, demir tuzları
H ₂ SO ₄	Sfalerit, kararsız bakır sülfürler, kararsız temel metal sülfürler
FeCl ₃	Sfalerit, galen, kararsız sülfürler, sülfid konsantreleri
HNO ₃	Pirit, arsenopirit, markazit
Okzalik asit yıkama	Oksitli mineraller
HF	Silikatlar
Asetonitril solüsyonu	Karbon üzerine adsorplanan altın

Altın cevherlerinin mineralojik özellikleri, verimli ve kaliteli bir üretim yönteminin belirlenmesi için büyük önem taşımaktadır. Uygun olacak yöntemi belirlemede mineralojik yapıya dair detaylı verilerin hassas olarak incelenmesine bağlıdır. Bu kapsamda mineralojik oluşum ve bu oluşumun üretim aşamasındaki zenginleştirme işlemlerine olan etkisinin önemi göz ardı edilmemelidir (Celep, 2005).

1.5. Cevherlerden Altın Kazanımı

Altın cevherleri yaygın olarak gravite, flotasyon gibi yöntemlerle zenginleştirilmektedir. Alkali siyanür liçi cevherlerden/konsantrelerden altın kazanımı için kullanılan en yaygın yöntemdir (Petruk, 2000). Günümüz altın madenciliği uygulamalarında cevherlerden altın üretimi fiziksel, kimyasal ve metalurjik yöntemlere göre gerçekleştirilmekte olup uygulanacak yöntemin belirlenmesinde cevher yatağının türü, tenörü ve yapısal özellikleri dikkate alınmaktadır (Yıldız, 2010). Tablo 7’de altın cevherlerinin tipi, oluşumu ve ilgili cevher yataklarına ait örnekler verilmiştir. Tüm bu cevher çeşitleri farklı altın kazanım proseslerinin gelişmesini sağlamıştır. Dünya’da uygulama alanı bulan bazı altın kazanım yöntemleri Tablo 8’de sunulmuştur. Altın kazanımında birçok prosesin geliştirilmiş olması, altın yataklarının çok çeşitli ve farklı

mineralojik özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı yapılmış araştırmaların ilk aşamalarında fiziksel zenginleştirme, fiziko-kimyasal zenginleştirme prosesleri üzerinde olmuştur (Güneş ve Akçıl, 1997).

Tablo 7. Altın cevher tipleri ve altın oluşumu (Zhou vd., 2004).

Cevher Tipi	Altın Oluşumu	Örnek
<i>Plaserler</i>	Altın kolaylıkla serbestleşmekte ve tane boyutu 50-100 µm arasında değişmektedir.	Witwatersrand (Güney Afrika), Jacobina (Brazilya)
<i>Kuvars Damarlarındaki Cevherler</i>	Altın çoğunlukla kuvars damarlarında doğal altın olarak bulunmaktadır. Genellikle var olan altın partiküllerinden serbestleşerek dağılmış şekilde oluşmaktadır.	Homestake (Amerika), Linglong (Çin),
<i>Oksitli Cevherler</i>	Altın genellikle sülfür minerallerinin alterasyonu sonucunda oluşmaktadır.	Pierina (Peru), Yanacocha (Peru), Yilgarn (Avustralya)
<i>Gümüşçe Zengin Cevherler</i>	Bazı cevherlerde kustelit olarak bulunmasına rağmen genellikle elektrik olarak oluşmaktadır.	Rochester, Candelaria ve Tombstone (Amerika),
<i>Bakır Sülfür Cevherleri</i>	Altın, bakır sülfürlerde, pirit içinde kapanımlı ince parçacıklar olarak ve iri serbest taneler olarak bulunmaktadır.	Grasberg ve Batu Hijau (Endonezya),
<i>Sülfürlü Demir Cevherleri</i>	Altın genellikle sülfür minerallerinde oluşmaktadır.	Carlin tip altın cevherleri
<i>Sülfürlü Arsenik Cevherleri</i>	Altın serbest parçacıklar ve inklüzyonlar olarak oluşmakta ve arsenopiritte oksitlenmiş ürün olarak bulunmaktadır.	Giant Yellowknife, Campbell (Kanada),
<i>Sülfürlü Antimon Cevherleri</i>	Altın esas olarak aurostibnitte orta miktarda, serbest veya kapanımlı olarak bulunmaktadır.	Big Bell (Avustralya), Hechi (Çin), Manhattan (Amerika)
<i>Sülfürlü Bizmut Cevherleri</i>	Altın az miktarda maldonitte ve sülfürlerde de bulunabilmektedir.	Maldon (Avustralya), Tongguan (Çin)
<i>Tellürit Cevherler</i>	Altın tellürit olarak ve kapanımlı halde bulunmaktadır.	Kalgoorlie (Avustralya), Kumtor (Kırgızistan)
<i>Karbonlu-Sülfürlü Cevherler</i>	Altın esas olarak ince taneli altın parçacıkları halinde karbonlu cevherlerde oluşmaktadır.	Carlin, Cortez, Getchell, Betze ve Meikle (Amerika)

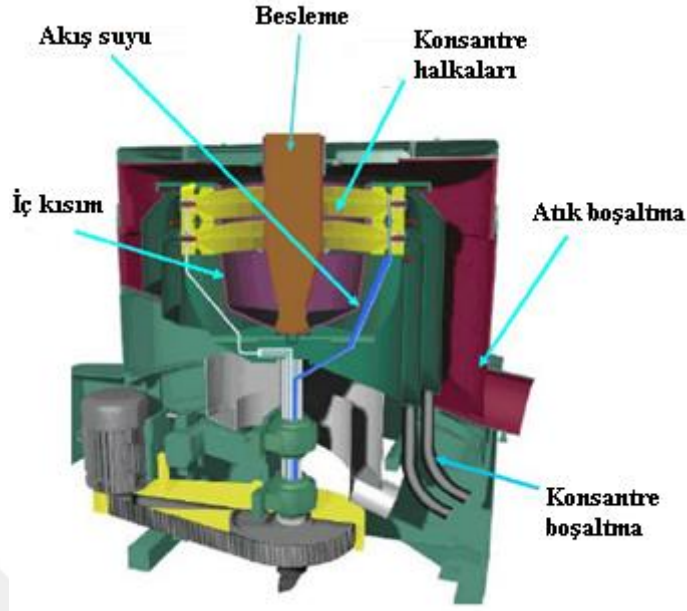
Tablo 8. Tüvenan cevherden altın kazanım prosesleri (Akçıl, 1995).

Proses	Yöntem ve Cihaz
Ayıklama (Elle ve otomatik)	Fotometrik, radyometrik, yüksek yoğunluk, manyetik ayırıcı
Gravite ve Yoğunluk ile Zenginleştirme	Jigler, masalar, koniler, oluklar, spiraller, siklonlar, santrifüjlü jigler
Amalgamasyon (>25 mikron)	Tabaklar, oluklar, masalar ve silindirik ayırıcılar
Liç (<60 mikrona kadar)	Karıştırma tankı, yığın liçi, yerinde liç,
Altın Çözücüleri (Altın kompleksi)	Siyanürleme (tiyoüre, tiosülfat, klorür, bromür, organik nitriller)
Flotasyon (5-200 mikron)	Mekanik cihazlar (pnömatik selüller)
Oksidasyon (Refrakter cevherler)	Kavurma, havalandırma

Altın içeren cevherlerin zenginleştirme işlemlerinde tane boyutu göz önüne alınarak iri tane boyutuna sahip cevherler için zenginleştirme yöntemleri ile siyanür liçi öncesi altın içeriği yüksek bir konsantrasyon elde edildiği bilinmektedir. İnce tane boyutuna sahip cevherler için ise hidrometalurjik yöntemler uygulanmaktadır. Aşağıda zenginleştirme amaçlı kullanılan yöntemler ve özellikleri belirtilmiştir.

1.5.1. Gravite ile Zenginleştirme

Eski çağlardan beri kullanılan gravimetrik yöntemlerin temel ilkesi, altın içeren minerallerin nispeten yüksek yoğunlukta olmalarıdır. Gravite ayırma işlemlerine yoğunlukla diğer prosesler öncesinde ön zenginleştirme yapmak amacıyla başvurulmaktadır (Ünal vd., 2016). Gravite zenginleştirme işlemi için genellikle santrifüjlü gravite ayırıcıları ve sallantılı masalar kullanılarak yaklaşık %75 altın verimlerine ulaşılmaktadır (Petruk, 2000). İnce tane boyutlu altın tanelerinin zenginleştirilmesi zordur. Jigler, savaklar, koniler ve spirallerin etkinliği 100 µm'nin altında azalır. Bundan dolayı, son zamanlarda yeni ekipmanlar geliştirilmiştir. Genellikle ince ve serbest tane boyutundaki altın cevherlerinin zenginleştirilmesi santrifüjlü gravite ayırıcıları (Knelson, Falcon) ile yapılmaktadır (Celep, 2004). Şekil 7'de Knelson ayırıcısının görünümü verilmektedir.



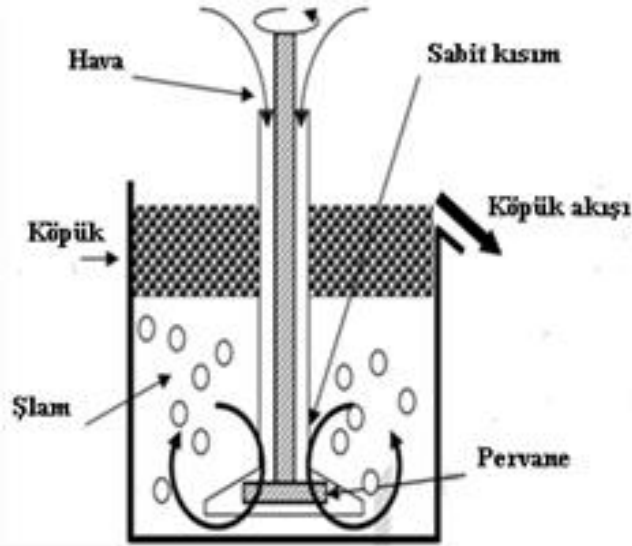
Şekil 7. Knelson gravite ayırıcı (Celep vd., 2015).

1.5.2. Flotasyon ile Zenginleştirme

Gravite ile zenginleştirme işleminde olduğu gibi flotasyon işlemi de sadece belirli koşullarda kullanılmaktadır. Flotasyonun uygulandığı iki çeşit altın cevheri vardır. Birincisi; altının serbest halde bulunduğu fakat, birlikte olduğu sülfürlerin kısmen veya tamamen oksitlendikleri cevherler, ikincisi ise altının serbest olarak veya tellüritler halinde bulunduğu cevherlerdir (Ünal vd., 2016). Bu cevherlerden konsantre halinde kazanıma yönelik olarak uygulanan flotasyon ile zenginleştirme işlemiyle nabit altın ve altın-gümüş tellürler ve sülfürlü minerallerin içerdiği kapanım halinde bulunan altın, sülfürlü mineraller ile birlikte yüzdürülerek konsantre edilir. Elde edilen flotasyon konsantresi altının kapanım halinde bulunduğu sülfürlü mineralleri içermektedir. Bu konsantreye siyanür liçi uygulandığında altın kazanımının artırılması için liç işlemi öncesinde oksitleyici bir ön işlem (kavurma, basınç oksidasyonu, biyooksidasyon) uygulanmaktadır (Akçıl ve Çiftçi, 2009). Genel olarak ana mineralleri pirit, sfalerit, galen ve kalkopirit olan ve altının kuvarsla birlikte bulunduğu cevherlerde uygulama alanı bulmuştur. Kuvars damarlarında, pirit ve kalkopirit ile kümelenmiş halde oluşan altından dolayı uygulanabilmekte ve sonrasında siyanürleme ile altın kazanımı yaklaşık %82-87'dir (Petruk, 2000).

Zenginleştirilecek altın cevheri içerisinde refrakter mineraller yüksek siyanür tüketimine neden olmamaları için siyanür liçine tabi tutulmadan önce ortamdan

uzaklaştırılmalıdır. Bu tür durumlarda siyanür liçi öncesinde flotasyon işlemi ile siyanür devresinden ikincil bakır mineralleri uzaklaştırılmaktadır. Şekil 8’de flotasyon işleminin gerçekleştiği hücre görünümü verilmektedir.



Şekil 8. Flotasyon hücresi görünümü (URL-4, 2018).

1.5.3. Amalgamasyon ile Altın Kazanımı

Eski zamanlardan beri bilinmekte olan amalgamasyon yöntemi, altının civa ile oluşturduğu altın-civa bileşik yapabilme özelliğine dayanmaktadır (Bayraktar ve Yarar, 1985). Amalgamasyon işleminin uygulanabilmesi için altın yüzeylerinin temiz olması gerekmektedir (Ünal vd., 2016). Amalgamasyon yöntemi ile altın kazanımı son yıllarda alüvyonel tipte yataklar dışında uygulaması azalmıştır. Bu tipteki fiziksel proseslerin altının nihai ürün eldesinde yaygın olarak kullanılmaması ve daha çok ön zenginleştirme işleminde tercih edilmesi, kimyasal ve biyolojik proseslerin önemini gündeme getirmiştir (Güneş ve Akçıl, 1997). Civanın çok zehirleyici olması ve kullanımının işçi sağlığını ve çevreyi olumsuz yönde etkilemesinden dolayı amalgamasyon ile altın üretimi endüstriyel olarak tercih edilmemektedir.

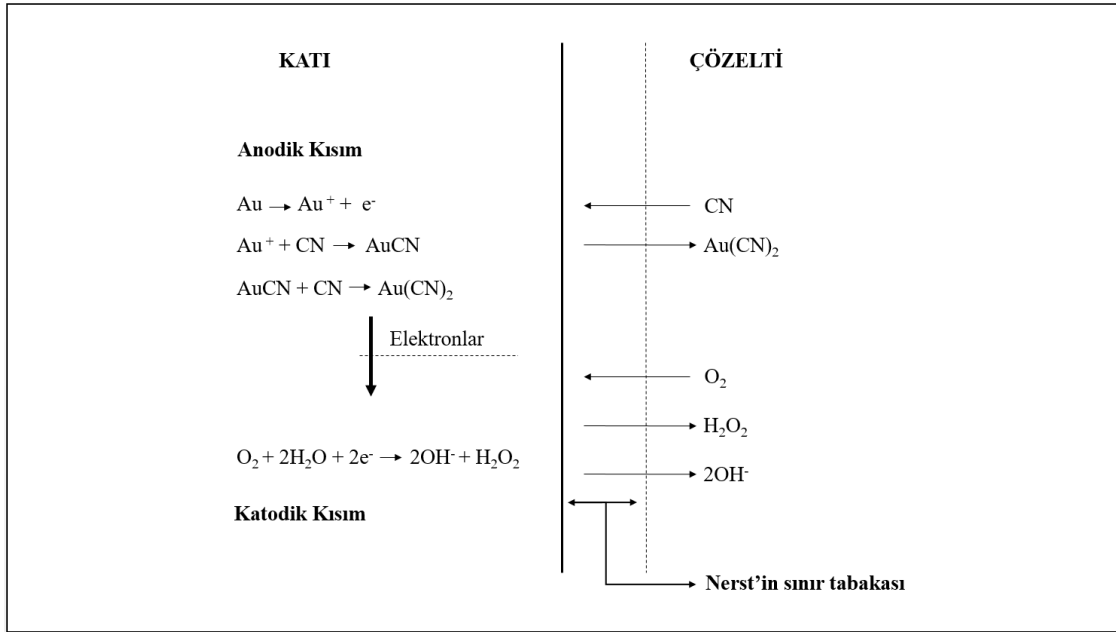
1.5.4. Siyanür Liçi

Cevherlerden altın (veya gümüş) kazanımında uygulanacak yöntemin seçilmesini altın tanelerinin boyutu, gang mineralleri ve mineralojik yapısı belirlemektedir. Serbest ve iri taneli cevherlerden altın kazanımında tek başına gravite yöntemleri ile yüksek verimlere ulaşılabilmektedir. Ancak, bu tür cevherlerin giderek tükenmesi ince taneli altın içeren cevherlerden metal kazanımında hidrometalurjik yöntemlerin kullanılmasını gerekli kılmıştır (Marsden ve House, 2006; Celep, 2011 ve 2015). Günümüz altın madenciliğinde hidrometalurjik olarak altın kazanım işlemlerinde liç kimyasalı olarak hemen hemen istisnasız siyanür reaktifi kullanılmaktadır. Tiyöüre, klorür ve diğer halojenler gibi altın ile bileşik oluşturan birçok kimyasal, ayırma işleminde kullanılmışsa da bu kimyasallar hem maliyet hem de çevre ve sağlık problemleri oluşturmuştur.

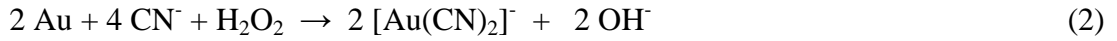
Siyanür, 1887 yılından beri metallerin eldesinde kullanılagelmiş ve günümüzde de altın kazanımında tüm Dünya’da güvenli bir şekilde kullanılmakta ve yönetilmektedir. Altın ve gümüşün alkali siyanür çözeltilerinde çözüldürülerek kazanıldığı siyanür liçi prosesi yaklaşık 120 yıldır yaygın olarak uygulanan bir prosestir. Siyanürlemede cevher düşük konsantrasyonlu alkali siyanür çözeltisiyle liç işlemine tabi tutulmaktadır. Siyanürlü tesis atıklarının arıtımı için etkin endüstriyel prosesler geliştirilmiştir (Çelik vd., 1997).

Altın ve gümüş oksijen varlığında alkali siyanür çözeltisinde (pH 10-11) çözünmektedir. Bazı altın tellüritler ise yüksek pH’da (~12) çözünmektedir. Siyanürleme de genellikle pH 10-11’de sadece doğal altın, elektrüm, altın alaşımı, ikincil altın ve doğal gümüş çözüldürülmektedir (Petruk, 2000). Altın madenciliğinde, genellikle %0,01-%0,05 siyanür içeren seyreltik sodyum siyanür çözeltileri kullanılmaktadır (Longsdon vd., 2002). Altın içeren çözelti “yükü liç çözeltisi” olarak adlandırılmaktadır.

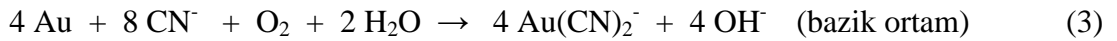
Altın cevherlerinin siyanür liçi sırasında altın-gümüş, siyanür ile duraylı kompleksler oluşturarak çözelti fazına alınmaktadır (Mordoğan, 1997). Siyanürleme sürecinde meydana gelen tepkime Eşitlik 1-3’te ilk kez Elsner tarafından 1846’da tanımlanmıştır (Yüce, 1995). Tepkimeye göre cevherdeki altın, alkali siyanür (NaCN ya da KCN) çözeltisinde bir yükseltgen (oksijen) varlığında aurosiyanür kompleksi $[Au(CN)_2]^-$ şeklinde çözünmektedir (Hiçdönmez, 1997; Kakı, 1995). Altının çözünme oranı oksijen ve siyanürün sınır tabakasındaki difüzyonuna bağlıdır. Şekil 9’da altının çözünme mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 9. Altın çözünmesinin elektrokimyasal mekanizmasının şematik gösterimi (Celep, 2005'den değiştirilerek çizilmiştir.)

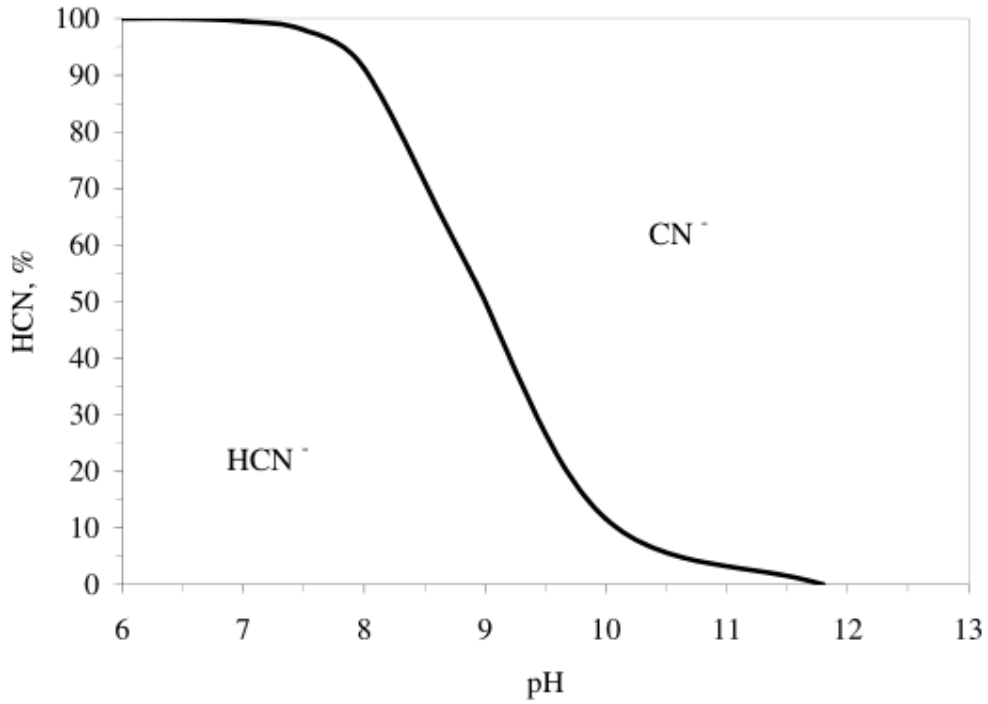


Toplam tepkime ise aşağıdaki gibi gösterilebilir (Gönen, 1993).



Altının siyanürleme ile çözünmesini etkileyen temel faktör yukarıdaki eşitliklerde de bulunan çözeltinin oksijen derişimi olduğu belirtilmiştir. Yapılan kinetik çalışmalar, çözeltideki serbest siyanür derişiminin, oksijen derişiminin 6 katı olduğu koşullarda $[(\text{CN}^-)/(\text{O}_2)=6]$ çözünme hızının en fazla olduğunu göstermiştir. Siyanür ve oksijen derişimi yanında altın yüzey alanının büyüklüğü, katı/sıvı oranı, sıcaklık, pH değeri redoks potansiyeli, süre, karıştırma hızı ve mevcut siyanisidler (altın dışında siyanürle tepkimeye giren yabancı iyonlar/mineraller) de önem arz etmektedir (Mordoğan, 1997; Hiçdönmez, 1997; Kaki, 1995; Yüce, 1995). Siyanürleme verimi ve cevherdeki altının çözeltiliye geçme oranı özellikle ortamın pH değerine bağlıdır. Uygun olan pH, 10-11 arasındır. pH

değerinin 10'dan küçük olduğu koşullarda hidrosiyanik asitin (HCN) buharlaştığı ve ortamın siyanür derişiminin düştüğü bilinmektedir (Şekil 10). Alkali siyanürler sulu çözeltide aşağıdaki tepkimeye (Eşitlik 4) göre hidroliz olur (Hiçdönmez, 1997; Kakı, 1995).



Şekil 10. HCN⁻ ve CN⁻ iyonlarının pH'a bağlı olarak değişimi (Marsden ve House, 2006).

Oluşan hidrosiyanik asit çok zayıf bir asittir ve kısmen iyonize olur. Bunun sonucu olarak siyanür iyonunun derişimi hidroliz sırasında düşer ve hidrojen siyanür çıkışı yanı sıra bu tepkime çözeltideki serbest siyanür iyonu derişimini de düşürdüğünden çözelti pH değerini 10-11 arasında tutabilmek için genellikle kireç (ya da NaOH) eklenir. NaOH siyanür kontrolünde bazı sorunlar yarattığı için kireç tercih edilmektedir. Siyanürleme için en uygun siyanür derişimi %0,05 ve kireç derişimi ise yaklaşık %0,036 olarak belirtilmektedir (Hiçdönmez, 1997; Kakı, 1995). Koruyucu alkali denilen bu maddelerin eklenmesi;

- Hidrolizle siyanür iyonu kaybını önler.
- Siyanürleme öncesinde, tesis suyundaki bikarbonatları bozundurur.

- Siyanürleme öncesinde, tesis suyundaki demir tuzlarını ve magnezyum sülfat gibi asidik bileşikler nötrleştirir.
- Cevherdeki çeşitli minerallerin siyanür ile oluşturduğu asidik maddeleri nötrleştirir.
- Kireç çok ince cevher taneciklerinin çökmesini kolaylaştırarak siyanürleme sonrası katı-sıvı ayırımı işlemine yardımcı olur.

1.5.5. Siyanür Liçine Etki Eden Faktörler

Siyanürün toksik ve çevreye zararlı olmasından dolayı farklı alternatif reaktiflerin araştırılmasına rağmen cevherlerden altın kazanımında halen en yaygın olarak siyanür kullanılmaktadır. Siyanür çözeltilerinde altının çözünme hızı; altının tane boyutuna, çözünmüş oksijen miktarına, siyanür konsantrasyonuna, sıcaklığa, çözeltilinin pH'ına, karıştırma hızına, liç süresine, katı oranına ve yabancı iyon varlığına bağlı olarak değişmektedir. Aşağıdaki başlıklarda anonim teorik bilgiler ve tesis uygulamalarından elde edilen pratik bilgiler ile belirtilen parametreler kısaca açıklanmıştır (Anonim, 2019; Celep, 2005).

a) Siyanür ve oksijen konsantrasyonu

Siyanür ve oksijenden hangisi daha yavaş difüzyon hızına sahipse, o hız sınırlandırıcı faktör olmaktadır. Genellikle $CN:O_2=6:1$ siyanür konsantrasyonu hız sınırlandırıcı faktör olmamasını sağlayan bir orandır. Çözünmüş oksijenin konsantrasyonunu artırmak altın çözünürlüğünü bir noktaya kadar artırır, o noktadan sonra çözünürlük düşer. Yüksek çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında, oksit katmanı oluşumundan ötürü altının yüzeyi pasivize olmaktadır.

b) Sıcaklık

Altın çözünürlüğü, difüzyon hızının artışından dolayı sıcaklık artışı ile birlikte artar. Fakat artan sıcaklıkla birlikte çözeltilerde oksijen çözünürlüğü azalmaktadır.

c) pH

Siyanür liçi tipik olarak 9,4'den büyük pH'larda gerçekleştirilmekte ve pH düştükçe HCN konsantrasyonu artmaktadır. HCN'nin buhar basıncı nispeten yüksek olduğundan normal şartlar altında kolaylıkla buharlaşır (Şekil 10). Bu da hem siyanür kaybı hem de çevresel açısından tehlike demektir.

d) Yüzey Alanı

Çözünme hızı genellikle küçülen parçacık boyutu, altın ve/veya altın parçacıklarının yüzeylerinin serbestleşmesi ile artmaktadır. Fakat siyanidleri içeren cevherlerde küçülen parçacık boyutu, mineraller arasında artan rekabetten ve reaktif tüketiminden dolayı çözünürlükte azalmaya neden olabilmektedir.

d) Karıştırma Hızı

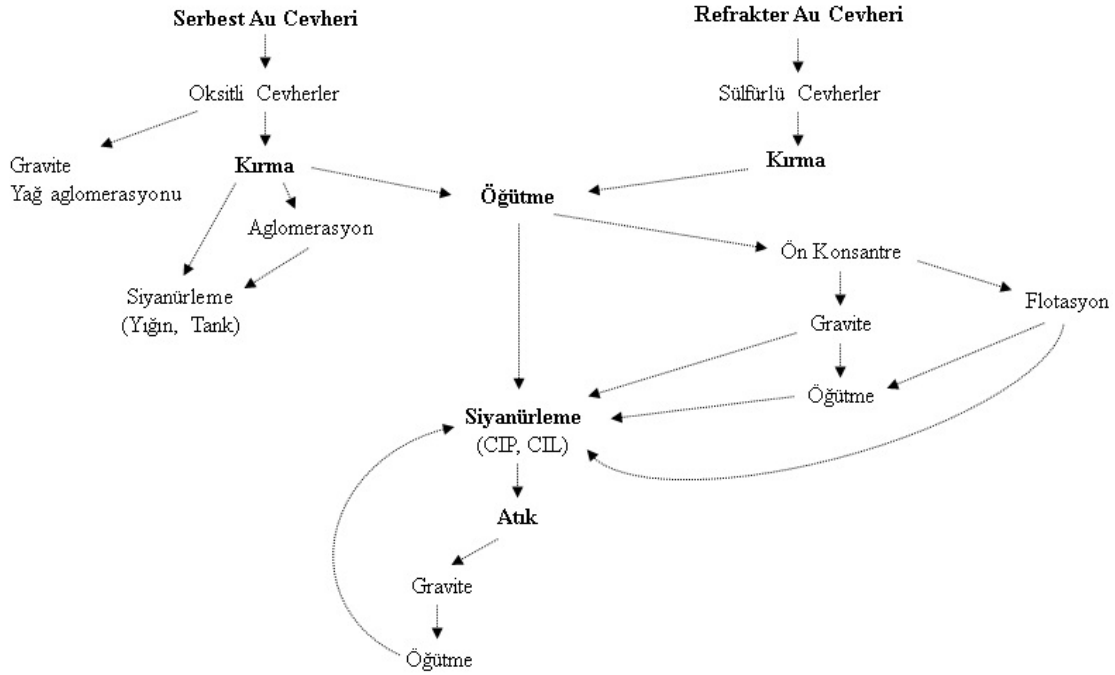
Altın çözünme hızı difüzyon katmanı kalınlığına ve karıştırma özelliğine de bağlıdır. Artan karıştırma hızı, azalan difüzyon tabakası kalınlığından ve sağlanan daha iyi homojenlikten ötürü altın çözünme hızını arttırmaktadır.

e) Kurşun ve diğer metal iyonlarının etkisi

Eser miktarda kurşun (Pb), civa (Hg), Talyum (Tl) ve Bizmut (Bi) altın yüzeyindeki kutuplaşmayı önleyerek pasivize etkisini azaltır ya da ortadan kaldırır. Bu metal tuzlarının eklenmesi, bunların son altın ürününde ya da atıkta yer almasına sebep olabilmektedir.

1.6. Refrakter Altın Cevherlerinin Siyanür Liçi

Genel olarak altın cevherleri metalurjik açıdan serbest ve refrakter altın cevherleri olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar (La Brooy vd., 1994). Serbest altın içeren cevherlerden (%80'i $<75\mu\text{m}$) direkt siyanür liçiyle %90'ın üzerinde altın kazanımı elde edilebilmektedir. Yüksek siyanür ve oksijen tüketimlerine sebep olan ve ekonomik olarak kazanılamayan cevherlere de refrakter cevherler denilmektedir. "Refrakter" terimi altının direk siyanür liçiyle ekonomik olarak kazanılamadığı cevherler için kullanılmaktadır. Günümüzde, serbest altın cevherlerinin hızla tükenmesi ile refrakter altın cevherlerinin önemi giderek artmaktadır. Altın cevherlerinin refrakterlik derecesi siyanür liçindeki altın kazanımına (%) göre belirlenmektedir. Refrakter cevherler refrakterlik derecelerine göre Tablo 9'daki gibi sınıflandırılmaktadır. Şekil 11'de serbest altın cevherleri ve refrakter altın cevherleri için altın kazanım akım şeması verilmektedir.



Şekil 11. Serbest altın cevherleri ve refrakter altın cevherleri için altın kazanım akım şeması (La Brooy, 1994).

Tablo 9. Altın cevherlerinin refrakterliğine bağlı sınıflandırılması (La Brooy, 1994)

Sınıflandırma	Altın Verimi (%)
Refrakter olmayan	90-100
Az refrakter	80-90
Orta refrakter	50-80
Yüksek refrakter	<50

Altının refrakterliğini etkileyen başlıca faktörler aşağıda maddeler haline belirtildiği gibidir. (Asamoah vd., 2014; Afenya, 1991; Bhappu, 1990; La Brooy vd., 1994; Marsden ve House, 2006; Ulusoy ve Girgin, 1998).

a) Çözünen sülfürlü minerallerin liç reaktifini ve oksijeni tüketmeleri

Siyanür tüketen bileşenler altın kazanımında çok fazla siyanür tüketimiyle maliyet artışına neden olmaktadır. Bu cevherler genellikle sülfür minerallerinde dağılmış olarak bulunmaktadır. Örneğin, pirotin ($Fe_{(1-x)}S$), markazit (FeS_2), kovellin (CuS), dijenit ($Cu_{1.8}S$), kalkozin (Cu_2S), arsenik, antimon-çinko sülfürler. Altın madenlerinde, bakır içeriği %0,5-1'den büyük ise siyanürle altın kazanımı ekonomik olmamaktadır (La Brooy, 1994). Bu

çalışmada da olduğu gibi bakır içeriği yüksek cevherlerde bakırı uzaklaştırmak için fiziksel ve kimyasal ön işlem uygulaması gerektirmektedir. Bakır mineralleri bakır(I) siyanür kompleksleri (CuCN , $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$) oluşturarak çok fazla siyanür tüketmektedirler. Oksijen tüketen cevherlerde pirotin gibi reaktif sülfürler çabuk oksitlendiklerinden yüksek oksijen tüketimine neden olmaktadır. Bu oksijen tüketimini karşılamak için saf oksijen, hidrojen peroksit veya kalsiyum peroksit gibi oksitleyiciler kullanılır. Bu cevherlerin zenginleştirilmesinde alkali ön havalandırma sonrası flotasyon veya siyanür liçi uygulanmaktadır (Celep, 2005).

b) Karbon içeren bileşiklerin veya killerin liç çözeltisindeki altın-siyanür komplekslerini çöktürmesi ya da adsorpsiyon/absorpsiyon ile altın kayıplarına neden olmaları

Altın adsorplayan (preg-robbing) cevherlerin içerdikleri karbonlu malzemeler yüklü liç çözeltisindeki altını adsorplamaktadır. Bu cevherlerde klorlama yapılarak karbonlu malzemeler pasifleştirilmekte veya alternatif olarak kavurma gibi ön işlemler uygulanmaktadır. Cevherlerin içerisinde bulunan bazı kil mineralleri de altını adsorplayabilmektedir. Bunun yanı sıra tane yüzeyini kaplayan killer de şlam oluşumuyla siyanür liçi işleminde engel oluşturabilmektedir. Aktif karbon, altın adsorplayan bu cevherlerdeki doğal karbondan daha hızlı adsorplama özelliğine sahip olduğundan bu cevherlerde CIL (Carbon in leach) işlemi ile olumsuz durum ortadan kaldırılabilir. Altın kaybı, pirotin ve pirit gibi sülfürlü cevherlerde düşük siyanür konsantrasyonlarında da oluşabilmektedir. Bu problem de ön havalandırma işleminin uygulanması ile oksitleme sağlayarak veya siyanür miktarının artırılması ile kontrol edilebilmektedir (Celep, 2005).

c) Altın tanelerinin pirit ve arsenopirit gibi sülfürlü minerallerin içerisinde çok küçük tane boyutlarında dağılmış halde bulunması

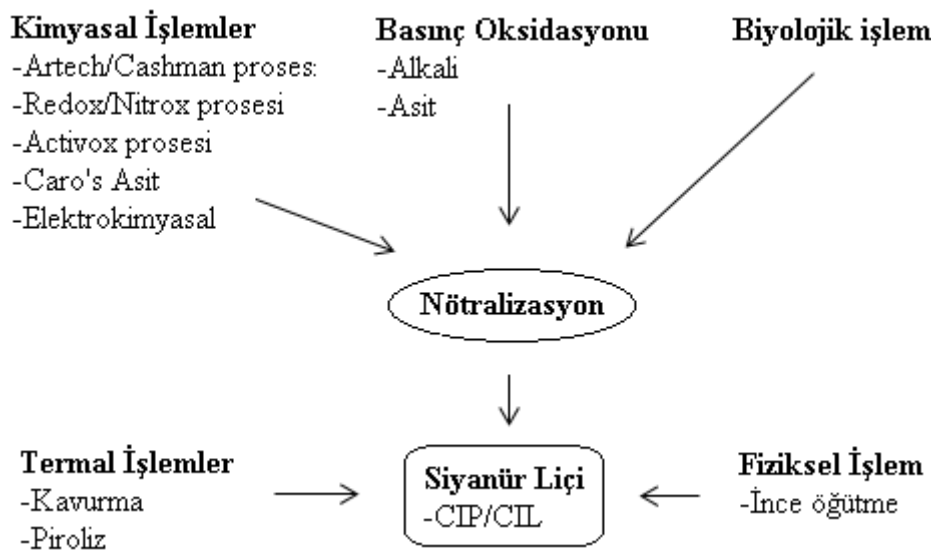
Altın cevherde kapanım halinde bulunuyor ise liç reaktifi (siyanür) altın ile gerekli teması sağlayamamaktadır.

d) Altının siyanürde zor çözünen alaşımlar (Örneğin: elektrik, altın tellüritler, AuSb_2 (aurostibnit), Au_2Bi (maldonit)) şeklinde bulunması

e) Sülfürlü mineral kafes yapısı içerisinde bulunan altının yer değiştirmesi (Örneğin: pirit/arsenopirit içerisindeki katı altın solüsyonu) nedeniyle çözünme işleminin yavaş gerçekleşmesi

f) Liç esnasında oluşan farklı kimyasal bileşenlerle altın tane yüzeyinde film tabakası oluşumundan dolayı altın yüzeyinin pasivize olması

Yukarıda sıralanan nedenlerden dolayı geleneksel siyanür liçinde çok düşük altın verimleri elde edilmektedir. Liç verimlerini artırmak için liç öncesinde, değerli metal ile liç reaktifinin temasını sağlamak için farklı ön işlemlerin uygulanması gerekmektedir. Bu ön işlemlerin seçiminde belirli teknik, ekonomik ve çevresel faktörler göz önüne alınmaktadır (Adams, 2005; Marsden ve House, 2006). Proses seçimi öncesi bu faktörlerin değerlendirilmesi altın kazanım performansı açısından çok önemli bir etkidir. Refrakter altın cevherlerinin ekonomik olarak değerlendirilebilmesi için cevher detaylı şekilde karakterize edilerek uygulanması gereken çözüm yolunun belirlenmesi gerekmektedir (Ulusoy ve Girgin, 1998). Bu cevherlerin mineralojik özelliklerine bağlı olarak, sülfür fazını bozundurmamak amacıyla siyanür liçinden önce kavurma, biyooksidasyon, kimyasal oksidasyon, basınç oksidasyonu ve aşırı ince öğütme gibi ön işlemler kullanılmaktadır. (Celep, 2015; Çiftçi ve Akçıl, 2009; Marsden ve House, 2006; Sceresini, 2005). Şekil 12'de refrakter cevherlere uygulanan ön işlemler verilmektedir.



Şekil 12. Refrakter cevherlere uygulanan ön işlemler (La Brooy vd., 1994).

1.6.1. Basınç Oksidasyonu

Refrakter altın cevherlerinin düşük olan altın kazanma verimlerini arttırmak amacıyla, liç öncesinde bir ön işlemden geçirilerek değerlendirilmesine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır (Sayın vd., 2010). Bu cevherlere, siyanür liçinden önce uygulanmak üzere yeni teknolojiler geliştirilmiştir. Altın tanelerinin pirit ve arsenopirit içinde kapanım halinde olduğu cevherlerin oksidasyonu amacıyla geliştirilen yüksek basınç reaktörlerin kullanımı da yaygınlaşmıştır (Adams, 2016). Basınç oksidasyonu yönteminde yüksek basınç ve sıcaklık gerektiğinden yatırım maliyetleri yüksektir. Etkinliği yüksek bir yöntem olduğu için oksidasyon yöntemleri içerisinde en çok (yaklaşık yarısı) basınç oksidasyonu yöntemi uygulanmaktadır (Celep, 2011).

1970'li yıllardan günümüze kadar siyanürleme yöntemiyle verimli bir şekilde işlenemeyen cevherlere çözüm bulmaya yönelik çalışmalar yapılmış olup, yüksek maliyetine rağmen basınç oksidasyonu tercih edilmiştir. Basınç oksidasyonu, başlıca oksitleyici olarak oksijenin kullanıldığı, yüksek basınçlarda ve asidik/alkali ortamlarda gerçekleştirilmektedir. Alkali ortamda yapılan basınç oksidasyonu, asit tüketen karbonatlı refrakter cevherlere uygulanmaktadır. Bu prosesin, özellikle düşük sülfür içerikli cevherler için çok daha uygun olduğu belirtilmektedir (Akçıl ve Çiftçi, 2009). Basınç oksidasyonu yönteminde sülfürlü mineraller, yüksek basınç ve sıcaklıkta, oksijenli ortamda tamamen sülfatlı bileşiklere oksitlenmekte ve çözündürülmektedir. Genel olarak basınç oksidasyonu yöntemi, 170-225°C sıcaklık aralığında ve 1800-2200 kPa basınçta, 1-3 saat arasında oksidasyon zamanı ile 4-5 bölmeli bir otoklavda gerçekleştirilmektedir. Malzeme türüne göre daha düşük basınçlarda da oksidasyon işlemi yapılmaktadır. Sülfürlü minerallerin sülfata tam olarak oksidasyonunu sağlamak, elementer sülfür ve jarositin oluşumunu önlemek için oksidasyon 160°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Otoklavda pirit ve arsenopirit ferrik, arsenat ve sülfat iyonlarına dönüştürülmektedir. Bu iyonlar; skorodit, hematit, demir(III) hidroksit ve jarosit şeklinde çökelebilmektedir (Akçıl ve Çiftçi, 2009). Basınç oksidasyonunda tepkimenin hızı, mineral yüzeyine oksijenin taşınması ile kontrol edilmektedir. Bu yüzden daha ince boyutta öğütme ile mineral yüzey alanının artırılması tepkime hızını artırmaktadır.

Yüksek sıcaklıkta basınç oksidasyonu işlemi ilk olarak 1985 yılında Kaliforniya'da Homestake McLaughlin tesisinde uygulanmıştır (Thomas, 2005). Bu tesiste 3 adet 4,2x16,2 m boyutlarındaki otoklavda 180°C'de günde 2700 ton düşük sülfür içerikli piritik

cevher liç edilmiştir. Bu tesis, endüstriyel olarak cevher üzerine basınçlı oksidasyonun ilk uygulamasıdır. Flotasyon konsantrasyonunun basınç oksidasyonunun ilk uygulaması ise Brezilya'da Sao Bento Mineracao tesisinde 1986 yılının sonuna doğru başlamıştır (Fraser vd., 1991). Nötr veya alkali şartlardaki oksidasyon, karbon içeriği yüksek (>%10) ve düşük sülfürlü (<%2) cevherlere uygulanabilmektedir. Amerika Utah'ta Barrick Mercur tesisinde uygulanan proses, 220°C'de 140-180 kPa kısmi oksijen basıncında gerçekleştirilmekte ve pirit, sülfürik asit ve demir oksit/hidroksit formuna çözündürülmektedir. Mercur refrakter cevheri, %20'ye kadar karbonat içermektedir. Tesiste proste oluşan asit, cevherdeki karbonat ile nötrleştirilmektedir. Alkali basınç oksidasyonu tesisinin kurulum maliyeti, asidik basınç oksidasyonundan daha düşüktür. Fakat alkali basınç oksidasyonunda altın kazanımı daha düşüktür (Thomas, 1991 ve 2005). Çünkü alkali oksidasyonda çözünmeyen demir oksit/hidroksit bileşikleri oluşabilmekte, altın ve sülfürlü minerallerin yüzeyini kaplayabilmektedir (Marsden ve House, 2006). Basınç oksidasyonu (POX), yüksek basınçlı oksidasyon (HIPOX) ve ACTIVOX yöntemleri, altın ve diğer metallerin kazanımında kullanılan endüstri standardında uygulanabilir teknolojilerdir (SGS, 2019). Basınç oksidasyonu yöntemi, yüksek tenörlü ve ayrıca sülfürlü minerallerin tamamen oksidasyonunu gereken cevherler için oldukça uygun bir proses olmasına rağmen, kullanılan otoklavlar ve oksijen tesisine olan gereksinimden dolayı prosesin ilk yatırım maliyeti oldukça yüksektir. Ayrıca yüksek basınç ve sıcaklık gereksiniminden dolayı özel güvenlik tedbirlerinin alınması zorunluluğu, yöntemin işletme maliyetini de artırmaktadır (Akçıl ve Çiftçi, 2009).

1.6.2. Kavurma

Gelişen modern teknolojilerle birlikte değerli metallerin kazanımında uygulanan yöntemler gelenekselliğin dışına çıkmaktadır. Refrakter cevher ya da konsantrasyonun mineralojik özelliklerine bağlı olarak, sülfür fazını bozundurmaya amacıyla siyanür liçinden önce kavurma ile bir ön işlem uygulanabilmektedir. Kavurma işleminde oluşan SO₂ gazlarından dolayı çevresel açıdan bu yöntem sakıncalar içermektedir. Gerek ekonomik ve çevre sağlığı ve gerekse teknik yönden zorluklar içeren oksitleyici kavurma uygulaması zengin refrakter cevherler için çözüm yollarından birini oluşturmaktadır (Marsden ve House, 2006). Kavurma işlemi sonunda demir sülfür mineralleri hematite dönüşmektedir. Oluşan hematitin özgül yüzey alanı, bu maddenin gözenekli olması nedeniyle yüksek

olmaktadır. Siyanürün temas edeceği yüzey alanı arttırılmış olduğundan uygun refrakter cevherlere uygulanan ön kavurma işlemi verim artışı sağlamaktadır. Kavruan cevher içerisinde sülfat gibi suda çözünür bileşiklerin oluşması durumunda, bu bileşikler yıkanarak atılmakta ve böylece kireç ve siyanür tüketimi için tasarruf sağlanmaktadır (Bayraktar ve Yazar 1985). Kavurma yöntemi, sabit yataklı ve döner fırınlardan akışkan yataklı fırınlara doğru gelişmiştir. Akışkan yataklı fırınlar, genellikle altının pirit veya arsenopiritle birlikte bulunduğu flotasyon konsantrelerinin kavrulması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kavurma prosesinde, sülfürlü mineraller oldukça gözenekli yapıda oksitlere dönüştürülmekte, böylece liç aşamasında siyanür iyonlarının cevherdeki gözeneklerden altınla teması sağlanmakta ve liç verimi artırılmaktadır (Akçıl ve Çiftçi, 2009).

Kavurma işleminde, kavurma sıcaklığı ve yöntemi, genel olarak sülfürlü cevherlere bağlı olmakla birlikte genel olarak 450-820°C sıcaklık aralığında ve 550°C civarında akışkan yataklı fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Piritik cevherler için tek bir kavurma işlemi kullanılırken, arsenopirit içeren cevherler için iki aşamalı kavurma yöntemi kullanılmaktadır. Arsenopiritli cevherlerdeki arsenik, düşük sıcaklıklarda (425°C) arsenik trioksit gazı olarak uzaklaştırılmaktadır. Bu aşamada arsenik gazının depolanması söz konusu olduğundan çeşitli çevresel problemler oluşturmaktadır (Akçıl ve Çiftçi, 2009). Bundan dolayı da maliyetler oldukça fazla olmaktadır. Arsenopirit içeriği olan cevherlerde ikinci aşamada ise kısmi olarak kavrulmuş cevher yüksek sıcaklıklarda tamamen oksitlenmektedir. Kavurma işlemi ile kahverengi renkte, yaklaşık olarak %20 manyetit (Fe_3O_4) ve %80 hematit (Fe_2O_3) içeren “kalsine” adı verilen ürün elde edilmektedir. Yüksek sıcaklıklar; hematitin tekrar kristalleşmesine, altının sonradan fiziksel kapanım haline, kalsine ürünün gözenekliliğinde bir azalmaya ve sonuçta siyanür liçi sürecinde altın kazanımının düşmesine neden olmaktadır. Bu sebeple bazı durumlarda kavurma yöntemndeki altın kazanım verimi %60-70 olmaktadır (Dunn vd., 1989; Akçıl ve Çiftçi, 2009).

1.6.3. Biyooksidasyon

Biyooksidasyon, günümüzde refrakter altın cevher ve konsantrelerinin oksidasyon işlemi için endüstriyel olarak uygulanabilen bir yöntemdir. 1986 yılından beri siyanürleme işleminde yüksek altın kazanımı elde etmek amacıyla pirit ve arsenopiritin

oksidasyonu/çözündürülmesi için endüstriyel ölçekte etkin bir şekilde uygulanmaktadır (Akçıl ve Çiftçi, 2009). Biyooksidasyon işleminin hızı oldukça yavaştır (Celep, 2011). Refrakter cevherlerde biyooksidasyon işlemi, altını kaplayan sülfürlü minerallerin kristal kafesini bozundurmak amacıyla demir ve/veya sülfür oksitleyici mikroorganizmalar kullanılarak siyanür liçi ile kazanım için altının serbest hale getirilmesidir (Akçıl ve Çiftçi, 2009). Biyooksidasyon işleminin verimli olması cevherin mineralojik özelliklerine bağlıdır. İşletme maliyetlerini en aza indirmek amacıyla cevherin mi yoksa konsantrenin mi liç edilmesi gerektiği kararı serbest ve kaplanmış haldeki altının oranına bağlı olmaktadır (Çiftçi, 2008).

Arsenopirit, piritten daha hızlı bir şekilde oksitlenmektedir. Altın içeren piritik/arsenopiritik cevherlerin biyooksidasyonu, sürekli karıştırılmalı tank reaktörlerinde ve sınırlı da olsa yığınlarda gerçekleştirilmektedir. Kullanımı en fazla olan karıştırılmalı tank reaktörleridir. Biyoreaktörlere flotasyon konsantresi beslenmekte ve işlem süresi 3-5 gün arasında değişmektedir. Biyooksidasyon işlemindeki temel kontrol parametreleri; pH ve sıcaklıktır. (Çiftçi, 2008). Pirit ve arsenopiritin oksidasyon tepkimeleri ekzotermik olup, genellikle reaktörlerin soğutulmaya ihtiyacı vardır. Ayrıca biyooksidasyonda önemli derecede oksijen tüketilmekte ve çözülmüş oksijen seviyeleri 2 ppm'in üzerinde tutulmaktadır. Biyooksidasyon süresince bakteriler için gerekli azot ve fosfor gibi bazı kimyasallar ise amonyum sülfat, potasyum fosfat şeklinde ortama ilave edilmektedir (Akçıl ve Çiftçi, 2009).

Biyooksidasyon aşamasından sonra oksitlenmiş cevher/konsantre ters akımlı çöktürme tanklarında (dekantasyon tikinerlerinde) yıkanmakta, liç çözeltisi çöktürme tankında üst akım olarak taşarken altın içeren katı taneler çöktürme tankı alt akımından alınmakta ve pH ayarlanmasından sonra siyanür ile liç işlemi uygulanmaktadır. Yıkamadan sonra elde edilen atık su asidik olup, çok zehirli ve kanserojen etkisi olan arsenik içermektedir. Bundan dolayı çevresel olarak kabul edilebilir atık çamuru olarak arsenik, demir ve sülfatı çökeltmek için 6 ile 7 arasındaki bir pH değerinde kireçle nötralize edilmektedir.

Biyooksidasyonun düşük yatırım ve işletme maliyetinin olması, basınç oksidasyonu gibi yüksek sıcaklık veya yüksek basınçlarda çalışan ekipmanlara gereksinim duymaması, tesis tasarımındaki basitlikten dolayı işletmeye geçiş süresinin kısa sürmesi, yüksek rezervli ve düşük tenörlü refrakter altın cevherlerinin ön zenginleştirme işlemine tabi tutulmadan ucuz bir şekilde oksidasyon işleminin (yığın liçi) uygulanması gibi avantajları

bulunmaktadır. Bu avantajlarının yanında yöntemin sahip olduğu dezavantajlar ise, düşük tepkime hızından dolayı oksidasyonun uzun zaman alması, düşük katı oranı ve metallerin bakteriler üzerine toksik etkisi olarak sıralanmaktadır (La Brooy vd., 1994; Akçıl ve Çiftçi, 2009).

1.6.4. Kimyasal Oksidasyon

Bu yöntemde cevherde bulunan sülfürlü bileşikler sülfat veya elementer sülfür haline getirilmektedir. Refrakter altın cevherlerinin oksidasyonu için ozon, permanganat, klor, caro asidi (peroksimonosülfürik asit), hipoklorit, oksijen, hidrojen peroksit, nitrik asit ve ferrik demir gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır. Reaktif temini ve maliyeti, yöntemin yatırım maliyeti, çevresel açıdan sorunlar ve yöntemin gelişimi gibi unsurlar bu yöntemin uygulanabilirliğini sınırlandırmaktadır (Akçıl ve Çiftçi, 2009). Kimyasal oksidasyon yöntemleri (Nitrox/Redox prosesi, Artech/Cashman prosesi, Activox prosesi) endüstriyel uygulaması olmayan atmosferik şartlarda veya düşük basınçlarda kimyasal oksidasyonu içeren laboratuvar veya pilot çapta uygulanmış yöntemler olarak bilinmektedir. Belirtilen proseslerde sülfür kafes yapısının parçalanıp altının açığa çıkartılması asidik bir ortam ile sağlanmaktadır. Bu oksidasyon yöntemlerinin tesis çapında uygulamaları bulunmamaktadır (Çelik, 2005).

1.6.5. İnce Öğütme

İnce öğütme (<10 µm) refrakter altın cevherlerine siyanür liçi öncesinde ön işlem olarak uygulanabilmektedir (Akçıl ve Çiftçi, 2009). Cevher ve konsantrelerin öğütülmesi altın ve altın içeren minerallerin serbestleşmesi için gerekli olan bir işlemdir. Gerekli öğütmenin derecesi altının serbestleşme derecesine, altınla birlikte bulunan minerallerin yapısına ve uygulanacak zenginleştirme metoduna bağlı olmaktadır (Marsden ve House, 2006). Bu yöntemin uygulanmasıyla çevresel ve ekonomik kazanç sağlanacağı düşünülmektedir. Özellikle sülfürlü mineral içeriğinde kapanım halinde bulunan altının açığa çıkarılmasında kullanılan kavurma işlemine ihtiyaç duyulmaması yöntemin en önemli avantajı kabul edilebilmektedir. İnce öğütmenin amacı kapanım halinde bulunan

çok küçük boyuttaki altın taneleri ile liç reaktifinin temasını sağlamaktır. Bu amaca yönelik olarak çeşitli karıştırmalı değirmenler kullanılmaktadır (Celep ve Alp, 2010).

Mineraller, ince öğütmede özgül yüzey alanının artışının yanında oluşan mekanik aktifleştirmeden dolayı sonraki liç prosesini etkileyecek olan kimyasal ya da fizikokimyasal dönüşümlere maruz kalmaktadır. Örneğin, piritin öğütülmesi sonucunda demir sülfatın oluşması ile demirin çözünebilirliği artmaktadır. Bu durum sonucunda, refrakter cevherlerde kapanım halindeki altının kazanımı mümkün olabilmektedir (Balaz, 2003; Celep ve Alp, 2010). Çok ince öğütme sürecinde üç farklı mekanizma gerçekleşmektedir (Akçıl ve Çiftçi, 2009);

1. Mekanik aktivasyon,
2. Yüzey alanının artırılması ve kapanım halindeki altın tanelerinin açığa çıkarılması,
3. Tane yüzeyinde oluşan pasifleştirici film tabakasının uzaklaştırılmasıdır.

1.6.6. Reaktif Tüketen Minerallerin Siyanür Liçine Etkisi

Refrakterliğin temel kaynaklarından birisi de, siyanür liçinin seçimli olmaması nedeniyle, altın dışındaki bakır, çinko, nikel, demir vd. minerallerin çözünerek siyanürü ve oksijeni tüketmesidir (La Brooy vd., 1994; Marsden ve House, 2006). Çözünen bu metaller siyanür tüketimini artırmakta ve liç sonrası saflaştırma, metal kazanımı ve atıkların rehabilitasyonu gibi süreçleri olumsuz etkilemektedir (Sceresini, 2005).

Bakır mineralleri alkali siyanür çözeltisinde değişik derecelerde çözünmektedir. Birçok oksitli ve sülfürlü bakır mineralleri (kalkozin, kuprit, malakit ve azurit; kalkopirit hariç) siyanür ile çözünebilmektedir (Xie, 2010). Siyanür ile çözünme sonucunda oluşan bakır-siyanür bileşikleri ($\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ ve $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$) fazla miktarda siyanür ve oksijen tüketmektedir. Siyanür ile bakır minerallerinin çözünme kinetiği çok yüksek olmaktadır (Xie, 2010). Reaksiyona girip en kolay çözünebilen mineral kalkozindir (Cu_2S) (Sayiner, 2012). Tesis uygulamalarında cevher içeriğindeki bakır minerallerinin kolay çözünmesi nedeniyle altın kazanımında serbest siyanürün korunmasında önem arz etmektedir.

Demir mineralleri altın cevherlerinde en yaygın bulunan minerallerdir. Oksitli demir mineralleri siyanür ile çözünmemektedir. Sülfürlü demir minerallerinde (pirotin, Fe_5S_6) ise siyanürle çözünerek kararlı demir-siyanür bileşikleri oluşmakta ve reaktif (siyanür, oksijen) tüketimine de neden olmaktadır (Xie, 2010). Sülfürlü minerallerden pirit (FeS_2)

ise siyanürle önemsiz derecede çözünebilmektedir. Pirotin mineralinin çözünme etkisi siyanür liçinden önce, ön havalandırma işlemi uygulayarak, yüzeyinin oksitlenmesi sonucu pirotinin siyanürle olan reaksiyonu ve böylece bahsedilen reaktif tüketimi de engellenebilmektedir (Sayiner, 2012).

Çinko mineralleri altın cevherlerinde genellikle az miktarda bulunmaktadır. Özellikle sülfürlü altın cevherlerinin fazlaca içerdiği sfalerit (ZnS) minerali siyanürle zayıf bir kompleks ($Zn(CN)_4^{-2}$) oluşturmaktadır (Xie, 2010).

Altın cevherlerinde cıvaya yaygın olarak rastlanılmamaktadır. Ülkemizde bilinen cıva içeriği Kayseri-Himmetdede'de bulunan altın yatağında mevcuttur. Altın cevherlerinde bulunan cıva varlığı siyanürle düşük miktarda reaksiyona girerek kararlı bir bileşik ($Hg(CN)_4^{-2}$) meydana getirmektedir (Sayiner, 2012). Cıva aynı zamanda altın ile birlikte olup karbona adsorbe olmakta ve sıyırma işleminden geçerek sadece ergitme işleminde altından ayrılabilir. Bu durum sıyırma operasyonlarında cıva gazı tehlikesine neden olmakta ve ek güvenlik tedbirlerinin alınmasını gerekli kılmaktadır.

Altın cevherlerinde arsenik ve antimuan içeriğide oksijen ve siyanür tüketimine neden olmaktadır. Cevherlerde arsenopirit ($FeAsS$), realgar (As_2S_2), orpiment (As_2S_3) ve stibnit (Sb_2S_3) mineralleri ile bulunmaktadır. En çok bulunan mineral arsenopirit olmasına rağmen en reaktif (siyanür ve oksijen tüketen) olan mineraller realgar ve orpimenttir. Oksidasyon ürünleri olan mineraller (tiyoarsenit (AsS_3^{-3}), tiyoantimonit (SbS_3^{-3}) ve tiyoantimonat (SbS_4^{-3})) altın yüzeyini kaplayarak çözünme sürecini yavaşlatmaktadır. Söz konusu bu durum için siyanür liçi öncesinde ön havalandırma işlemi uygulaması bu olumsuzluğu azaltabilmektedir (Sayiner, 2012).

Altın cevherlerinde bazen yüksek miktarda nikel içeriği bulunabilmektedir. Eskişehir-Kaymaz'da bulunan altın yatağında bu durum mevcuttur. Nikel içerikli cevher siyanür liçine tabi tutulduğunda az miktarda nikel çözeltiye ($Ni(CN)_4^{-2}$ bileşiği olarak) geçebilmektedir. Çözeltiye geçen nikel adsorpsiyon işleminde karbona yüklenmekte ve ergitme sürecine kadar gidebilmekte ve sorun ortaya çıkarabilmektedir (Xie, 2010).

Yukarıda belirtilen ifadeler temel alınarak demir mineralleri siyanür ile kuvvetli bileşikler oluşturabilmektedir. Cu, Zn, Cd ve Ag siyanür bileşikleri zayıf bağlar ile oluştuklarından zayıf asitte (pH 4) ayrışabilmektedir. Bu şekilde oluşan kompleksler zayıf asitte çözünebilen (Weak acid dissociable, WAD) kompleksler olarak adlandırılır. Siyanür bozundurma işlemlerinde zayıf asitte özünabilen bu kompleksler önem arz etmektedir. Bunun yanı sıra demir-siyanür bileşikleri ise kuvvetli asitte ayrışabilir (Strong acid

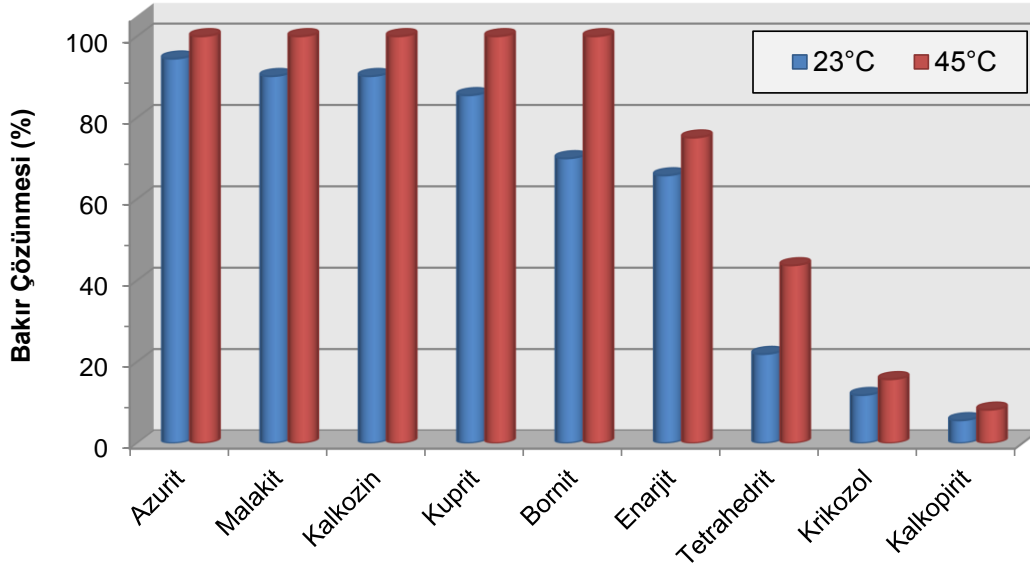
dissociable, SAD) olarak adlandırılmaktadır (Sayner, 2012). Tablo 10'da altın, gümüş, bakır, çinko vd. bazı minerallerin siyanür çözeltilerindeki çözünürlükleri verilmektedir.



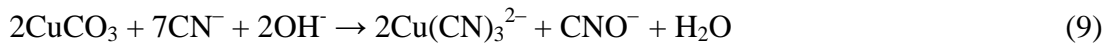
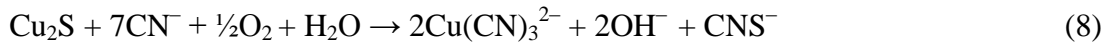
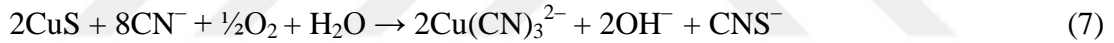
Tablo 10. Bazı minerallerin siyanür çözeltilerindeki çözünürlükleri (Habashi, 1967).

Siyanür çözeltilisinde metallerin ve minerallerin çözünürlüğü			
Mineral			24 saatteki çözünürlüğü (%)
Altın mineralleri	Kaleverit	AuTe ₂	Hızlı çözünür
Gümüş mineralleri	Arjantit	Ag ₂ S	Hızlı çözünür
	Cerargyrite	AgCl	Hızlı çözünür
	Proustite	Ag ₃ AsS ₃	Orta hızda çözünür
	Pyrrargyrite	Ag ₃ Sbs ₃	Orta hızda çözünür
Bakır mineralleri	Azurit	2 CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	94,5
	Malakit	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	90,2
	Kalkozin	Cu ₂ S	90,2
	Kuprit	Cu ₂ O	85,5
	Bornit	FeS.2 Cu ₂ S.CuS	70
	Enarjit	3 CuS.As ₂ S ₃	65,8
	Tetrahedrit	4 Cu ₂ S.Sb ₂ S ₃	21,9
	Krikozol	CuSiO ₃	11,8
	Kalkopirit	CuFeS ₂	5,6
Çinko mineralleri	Simitsonit	ZnCO ₃	40,2
	Zinkit	ZnO	35,2
	Hidrozinkit	3 ZnCO ₃ . 2 H ₂ O	35,1
	Franklinite	(Fe, Mn, Zn) O. (Fe, Mn) ₂ O ₃	20,2
	Sfalerit	ZnS	18,4
	Galemin	H ₂ .Zn ₂ SiO ₄	13,4
	Villemit	Zn ₂ SiO ₄	13,1
Demir mineralleri	Pirotin	FeS	Hızlı çözünür
	Pirit	FeS ₂	Orta hızda çözünür
	Hematit	Fe ₂ O ₃	Orta hızda çözünür
	Manyetit	Fe ₃ O ₄	Çok az çözünür
	Siderit	FeCO ₃	Çok az çözünür
Arsenik mineralleri	Orpiment	As ₂ S ₃	73
	Realgar	As ₂ S ₂	9,4
	Arsenopirit	FeAsS	0,9
Antimon mineralleri	Stibnit	Sb ₂ S ₃	21,1
Kurşun mineralleri	Galen	PbS	Yüksek alkali koşullarda çözünür

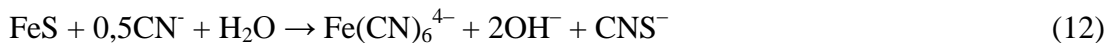
Özellikle, son yıllarda, bakır içeriği yüksek cevherlerden altın kazanımının artması ile birlikte bakır minerallerinin siyanür liçi üzerindeki olumsuz etkileri daha çok tartışılmaya başlanmıştır (Fleming, 2011). Çünkü bu tür cevherlerin değerlendirilmesine yönelik madencilik faaliyetleri hızla artış göstermektedir (Fleming, 2010 ve 2011; Hedjazi ve Monhemius, 2013). 2009 yılı itibariyle dünyadaki altın üretiminin %20'den fazlası bakır mineralleri içeren cevherlerden gerçekleştirilmektedir (Fleming, 2011). Bu cevherlerin çoğu porfiri bakır yataklarından çıkarılmakta ve bu yataklar altın içeren temel maden yatağı türlerinden bir tanesidir. Porfiri bakır yataklarının tipik bakır ve altın içerikleri sırasıyla %0,2-1 ve 0,2-2 g/ton'dur (Fleming, 2011; Kesler vd., 2002; Sinclair, 2007). Kanada'da 1970'li yıllardan bu yana porfiri yataklar önemli bir altın kaynağı haline gelmiş ve 2000 yılında porfiri yataklar tek başına toplam altın üretiminin yaklaşık %10'unu karşılamaktadır (Sinclair, 2007). Ülkemiz ise 979 ton altın (rezerv+kaynak) ile önemli bir potansiyele sahip olmakla birlikte (Yigit, 2006) günümüzde birçok altın madeninde bakırca zengin altın cevherlerinden siyanür liçi ile altın kazanımı gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle bazı tesislerde (Mastra, Efemçukuru ve Çöpler) bakırın olumsuz etkisini kontrol etmek için siyanür geri kazanımı teknolojileri uygulanmakta veya uygulanması planlanmaktadır (Botz vd., 2011; Nodwell vd., 2012). Şekil 13'te altın cevherlerinde sık rastlanan bazı oksitli/karbonatlı/sülfürlü bakır minerallerinin siyanür ortamındaki (~1 g/L NaCN) çözünme oranları verilmektedir. (Marsden ve House, 2006). Bakır mineralinin türüne ve sıcaklığa göre bakır çözünmesi %100'e kadar ulaşabilmektedir (Şeki). Özellikle kalkopirit, tetraedrit ve krikozol dışındaki oksitli ve sülfürlü bakır minerallerinin siyanür ortamında çözünürlüğü yüksektir. Farklı bakır minerallerinin çözünme tepkimeleri sırasıyla Eşitlik 5-9'da belirtilmektedir (Sceresini, 2005). Görüldüğü gibi, 1 mol bakır mineralinin çözünmesi için 3,5-7 mol CN⁻ tüketilmektedir.



Şekil 13. Bazı bakır minerallerinin siyanür çözeltisindeki (~1 g/L NaCN) çözünme oranları (Marsden and House, 2006)'den değiştirilerek)



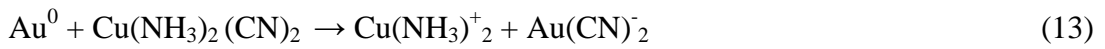
Altın cevherlerinde, bakır minerallerinin dışında siyanürde çözünebilen çinko ve demir mineralleri de gözlenmektedir (Marsden ve House, 2006; Mudder ve Botz, 2001). Sfalerit (ZnS), zinkit (ZnO) ve pirotinin (FeS) siyanür ile çözünme tepkimeleri Eşitlik 10, 11 ve 12 no'lu denklemlerde belirtilmektedir (SGS, 2006).



Bakır mineralleri içeren altın cevherlerinin yüklü çözeltilerindeki bakır konsantrasyonu altına göre en az 100 kat fazla olmaktadır (Fleming, 2011). Örneğin, bir Azerbaycan cevherinin yığın liçi ile elde edilen yüklü çözeltideki Cu/Au oranı ~1000

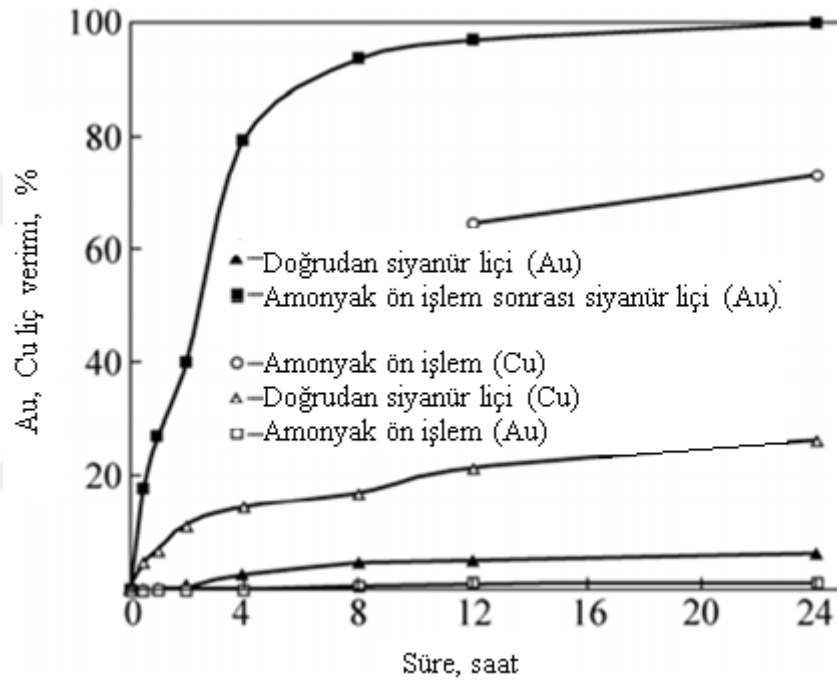
olarak bildirilmiştir (Hedjazi ve Monhemius, 2013). Bakır içeriği yüksek cevherlerden, yüksek altın kazanımlarına ulaşmak için liç işleminin, CN:Cu oranı >4:1 olacak şekilde, daha yüksek siyanür konsantrasyonlarında yapılması gerekmektedir (Bas vd., 2012; Sceresini, 2005). Düşük siyanür konsantrasyonlarında ki siyanür büyük ölçüde bakır tarafından tüketildiği için altın kazanımı genellikle düşüktür (Sceresini, 2005). Normal koşullarda tipik siyanür tüketimleri cevherin mineralojik yapısı ve bileşimine bağlı olarak 0,25-2 kg NaCN/ton cevher arasında değişmektedir (Marsden ve House, 2006). Ancak, bakırca zengin cevherlerde ise siyanür tüketimi cevherdeki her %1 Cu için yaklaşık 30 kg/ton NaCN'dir (Muir, 2011). Eğer, cevherde sülfürlü bakır mineralleri de bulunuyor ise tüketim 51,5 kg/ton'a kadar ulaşabilmektedir (Sceresini, 2005). Buna göre, %1 Cu içeren bir altın cevherinin siyanür tüketimi normal koşullarla kıyaslandığında 26-206 kat (51,5 kg/ton'a karşı 0,25-2 kg/ton) arasında artış gösterebilmektedir. Cevherlerden siyanür liçi ile altın kazanımının ekonomik olabilmesi için cevherin bakır içeriğinin %0,5'den az olması gerekmektedir (Dai vd., 2012; Muir vd., 1991).

Bakırın siyanür liçinde ki olumsuz etkisini azaltmak amacıyla farklı araştırmacılar, siyanür çözeltisine amonyak ilave ederek altının seçimli kazanımını çalışmışlardır (Bas vd., 2012; Muir, 2011). İlk olarak siyanür liçinde bakırın olumsuz etkisini ortadan kaldırmak için 1901 yılında Hunt tarafından amonyaklı siyanür liçi uygulanmıştır (Adams, 2005; Muir, 2012; Baş vd. 2012). Amonyak ilavesi, altın kazanımına olumlu etki sağlamış ve siyanür tüketiminin azaldığı bulunmuştur (Hayes and Corrans, 1992; Bruer et al, 2005; Muir, 2011; Dai et al, 2012; Baş vd. 2012). Aşağıda Eşitlik 13'te amonyağın siyanür liçi ile altın kazanımındaki bileşik oluşumu verilmektedir.



Bakırlı altın cevherlerinde amonyak ve sülfürik asit liçlerinin, ön hazırlık işlemlerinde uygun yöntemler olabileceği tespit edilmiştir (Baş, vd. 2015). Ancak amonyak liçi asit liçi ile karşılaştırıldığında amonyak liçinin düşük korozivite ve alkali koşullarda uygulama ve mineraller üzerinde seçimlilik gibi olumlu yararları öne çıkmaktadır (Muir, 2011). Baş vd. (2015) bakır içerikli altın cevherinden direkt siyanür liçi ile düşük altın kazanımları (%12,3) elde etmiş ve bakır içeriğinden dolayı oluşan refrakterliği ortadan kaldırmak için 1 M amonyak ile ilk aşamada bakır uzaklaştırılmış ve sonrasında 98,2% altın kazanımına ulaşmışlardır. Aynı çalışmada kurşun nitrat ilavesi ile gerçekleştirilen liç

testlerinde, eklenen kimyasalın altın kazanımı için olumlu bir etkisi olmamış ancak siyanür tüketiminin azaldığını tespit edilmiştir (Baş, vd. 2012). Yüksek bakır içeriğine sahip altın cevherlerinde, ön işlem olarak amonyak liçi uygulandığında siyanür liçinde reaktif tüketimi azalmış ve yüksek altın kazanımı elde edilmiştir (Muir, 2011; Baş vd., 2015) Ancak bazı teknik ve çevresel dezavantajları nedeniyle, amonyaklı siyanür liçi endüstriyel ölçekte sınırlı bir uygulama alanı bulmuştur (Muir, 2011). Şekil 14'te siyanür liçiyle altın kazanımında ön işlem olarak amonyak liçinin etkisi tek bir grafik üzerinde verilmektedir.

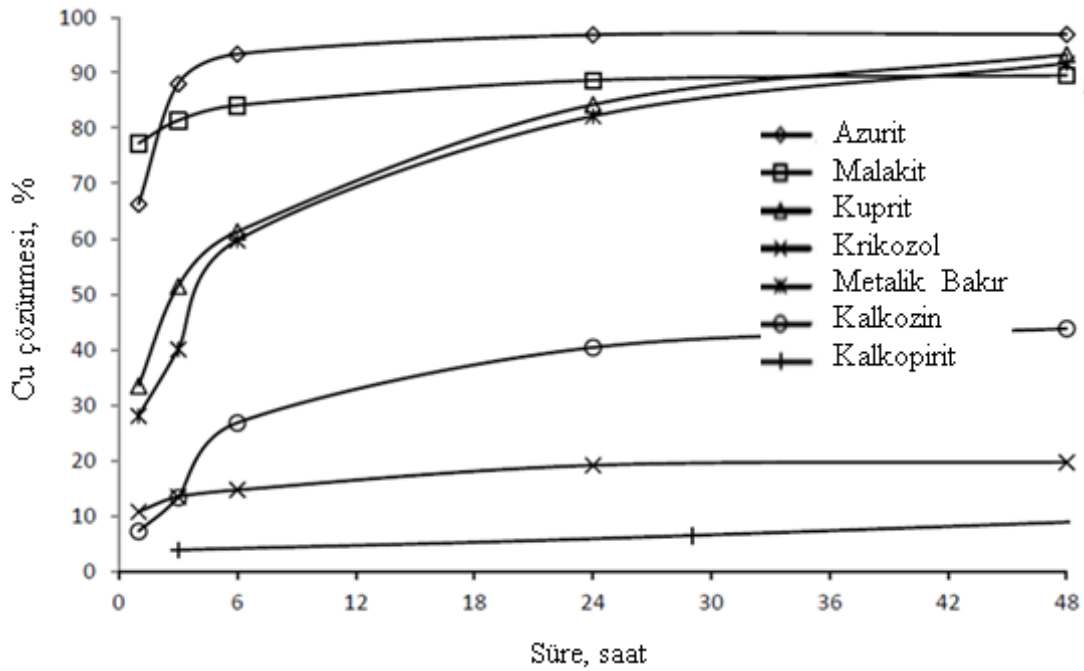


Şekil 14. Siyanür liçiyle (1,5 g/L NaCN, pH 10,5-11,0) altın kazanımında ön işlem olarak amonyak liçinin (1 mol/L NH₃, pH 10,0-10,5) etkisi (Baş, vd. 2012).

Yüksek bakır içerikli altın cevherlerinden bakırın uzaklaştırılması ve liç performansının artırılması kapsamında yapılan diğer bir çalışma ise glisin amino asidi varlığında yapılan araştırmalardır. Glisin bakır ve altın ile kararlı kompleksler oluşturduğu bilinen çevresel olarak uygun bir reaktiftir. Metallerle kompleks yapıcı özelliği olduğu bilinip, kimya alanında yapılan çalışmalarda özellikle Cu(II) metal iyonunun glisin amino asidiyle şelatlandığı gözlenmiştir (Toprak vd., 2010). Bu reaktif alkali ortamda altın-bakır cevherleri için potansiyel bir alternatif olarak araştırılmıştır. Örnek olarak kalkozinin glisin varlığındaki kompleks oluşturma denklemleri Eşitlik 14 ve 15'te verilmiştir (Tanda, 2017).



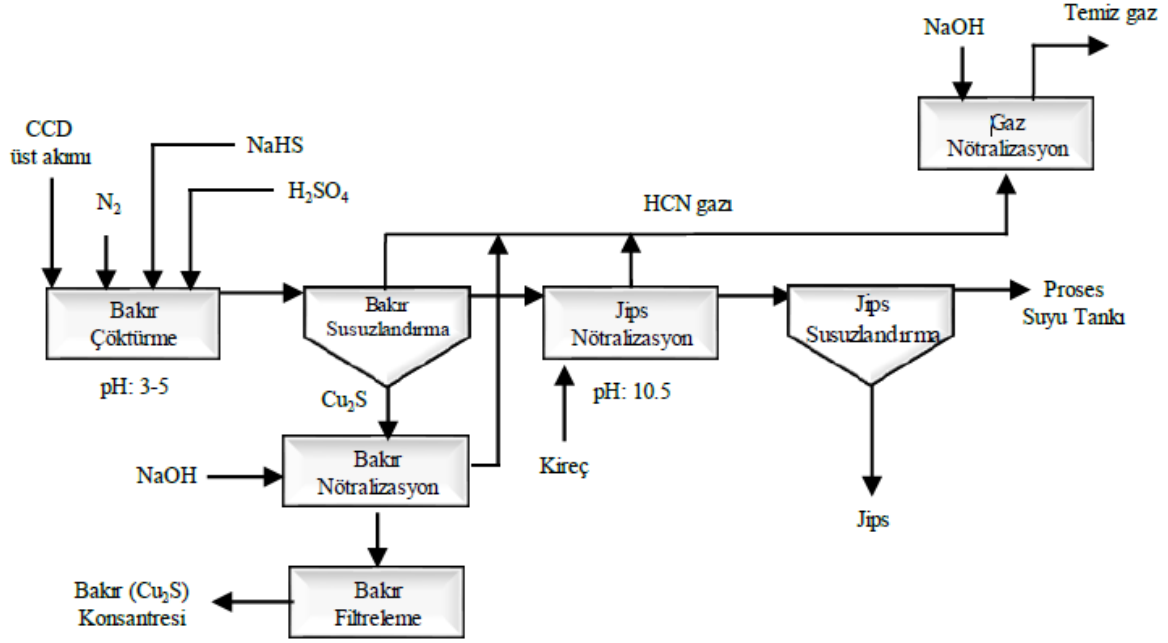
Curtin Üniversitesi'nde geleneksel kazanım yöntemlerine alternatif olarak glisin amino asitini kullanarak bakırlı altın cevherlerinden bakırın uzaklaştırılmasında çevre dostu ve maliyeti düşük bir yöntem geliştirildiği belirtilmektedir. Oda sıcaklığında bakırın çözüldüğünü ve 40-50°C'de altının da çözüldüğünü belirlenmiştir. Özellikle yığın liçi proseslerinde uygun olabileceği savunulmuştur (Eksteen vd. 2016). Eksteen vd., (2016) diğer amino asitlere göre glisin daha az maliyetli ve seçimli olduğunu ortaya koymuştur. Şekil 15'te alkali glisin çözeltisinde bakır minerallerinin zamana bağlı çözünme kinetikleri verilmektedir.



Şekil 15. Alkali glisin çözeltisinde bakır mineralleri davranışının karşılaştırılması (Cu:Gly 1:4, pH:11, oda sıcaklığında) (Tanda, 2017).

Tesis uygulamaları göz önüne alındığında bakır içeriği yüksek cevherlerin siyanür (Süflürleme-Asitleme-Nötralizasyon-Tikinerleme) prosesi liç çözeltilerinden siyanürün geri kazanımı amacıyla endüstriyel olarak hem dünyada hem ülkemizde kullanılmaktadır. SART prosesinin (Şekil 16) en önemli dezavantajları, yüksek asit-baz tüketimi/maliyeti, işlem esnasında oluşan toksik HCN ve hidrojen sülfür (H₂S) gazlarının oluşturduğu

çevresel risk, ilk yatırım maliyeti yüksek, katı/sıvı ayrımı gereksinimi, atıklardaki siyanürün kısmen geri kazanımı ve altın kayıpları olarak sıralanabilir (Fleming, 2011; Nodwell vd., 2012).



Şekil 16. Gümüşhane-Mastra altın madeninin SART prosesi akış şeması (Koza Altın İşletmeleri, 2011)

1.7. Çalışmanın Amacı

Günümüzde altının cevherlerden kazanımında endüstriyel olarak uygulanan en yaygın yöntem, siyanür liçidir. Serbest altın içeren cevherlerin hızla tükenmesine bağlı olarak refrakter cevherlerden altın üretimi giderek artmaktadır. Refrakter cevherlerin direkt siyanür liçinde yüksek siyanür tüketimleri ve düşük altın kazanımları (<%80) elde edilmektedir. Bu nedenle bazı ön işlemler ve/veya siyanür liçi sonrası bazı ilave proseslerin uygulanması önerilmektedir. Ancak bu işlemlerin uygulanması bazı teknik ve ekonomik sorunlara neden olmaktadır. Bu nedenle yeni ve alternatif yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada özellikle refrakter cevherlerden altın kazanımında alternatif ve daha etkin prosesler araştırılmıştır. direkt siyanür liçi testleri, katkı maddeleri varlığında ön yıkama testleri ve katkı maddeleri varlığında siyanür liçi testleri uygulanarak refrakter cevherlerden altın kazanımının artırılması amaçlanmıştır. Bu araştırmalar kapsamında

yapılan testlerde Gümüşhane/Mastra altın madenine ait bakır içeriği yüksek refrakter altın cevheri kullanılmıştır.



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Numune Hazırlama

Tez çalışmasında kullanılmak üzere Gümüşhane Mastra Altın Madeni sahasından bakır içeriği yüksek refrakter bir altın cevheri numunesi temin edilmiştir. Mastra Altın Madeni Trabzon ilinin yaklaşık 90 km güneydoğusunda, Gümüşhane ili Merkez ilçesi Mescitli Kalaycıoğlu ve Dibekli köyleri arasında ve Demirkaynak (Mastra) Köyü çevresinde yer almaktadır (Şekil 17).



Şekil 17. Mastra Altın Madeni'nin lokasyonu

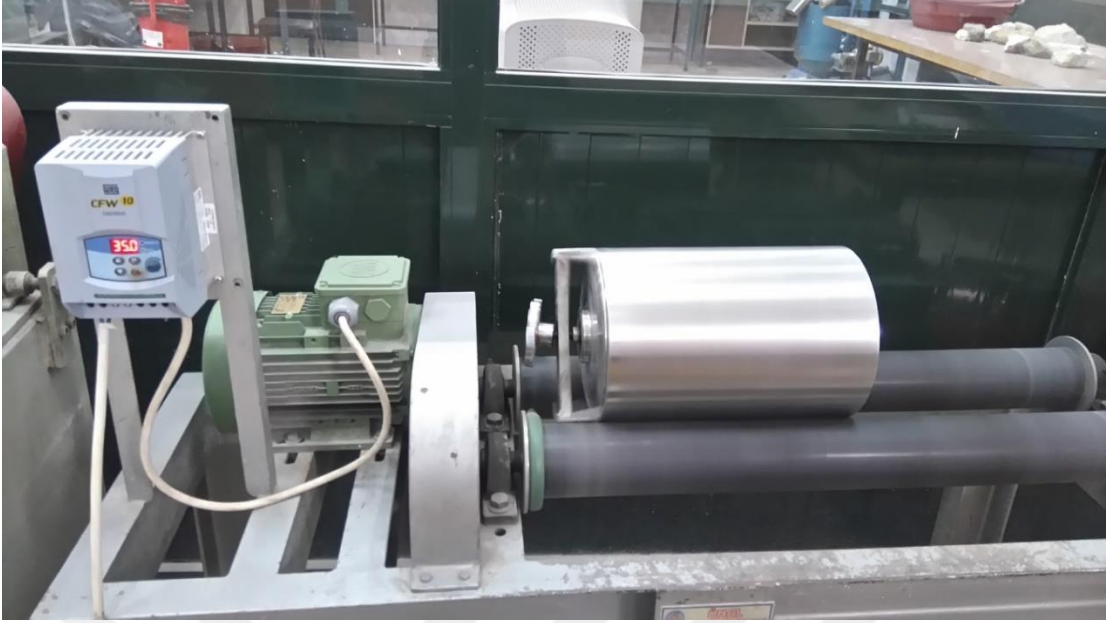
2005 yılında Koza Altın İşletmeleri araştırma ve karotlu sondaj çalışmalarına başlamıştır. 2006 yılında fizibilite çalışmaları, 2007 yılında inşaat

çalışmaları, 2008 yılında üretim faaliyetleri başlamış ve 2009 yılında ilk altın dökümü Koza Altın İşletmeleri tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 18). Cevherin sülfürlü bakır mineralleri içeriğinden dolayı tank liçi yöntemine ek olarak SART ünitesi kurulmuştur. İşletmede 2018 yılı itibariyle olan üretim döneminde SART ünitesi devreye alınmadan cevher hazırlama işleminden sonra siyanür liçi, adsorpsiyon işlemi ve sonrasında AARL sıyırma yöntemi ile altın kazanımı uygulanmaktadır.



Şekil 18. Mastra Altın Madeni İşletmesi'nin uydu görüntüsü

Mastra altın madeninden bakır içeriği yüksek olan üretim döneminde (2012) temin edilen numune test çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanma aşamasında öncelikle KTÜ cevher hazırlama laboratuvarında çeneli kırıcıda -4 mm'ye kırılmış ve sonrasında harmanlanarak ızgaralı örnek bölücü ile bölünmüştür. Daha sonraki aşamada testler için istenen tane boyutuna ulaşmak amacıyla yapılan öğütme işlemi, çubuklu değirmende (Şekil 19) kuru olarak gerçekleştirilmiş olup, numune için öğütme koşulları Tablo 11'de verilmiştir. Öğütme işlemleri laboratuvar tipi iç çapı 19,5 cm ve uzunluğu 30 cm olan çubuklu değirmen ile yapılmıştır. Elde edilen malzeme testlerde kullanılmak üzere ızgaralı bölücü ve otomatik numune bölücü yardımıyla bölünmüş (~120 gr) ve paketlenmiştir (Şekil 20).



Şekil 19. Öğütme işleminde kullanılan çubuklu değirmen

Tablo 11. Numunelerin çubuklu değirmende öğütme koşulları

Öğütülen Numune Miktarı (gr)	Şarj Oranı (%)	Dönme Hızı (dev/dk)	Süre (dk)
1400	27,82	82	47,5



Şekil 20. Numune bölmede kullanılan ızgaralı bölücü (solda) ve otomatik numune bölücü (sağda)

2.2. Tane Boyut Analizi

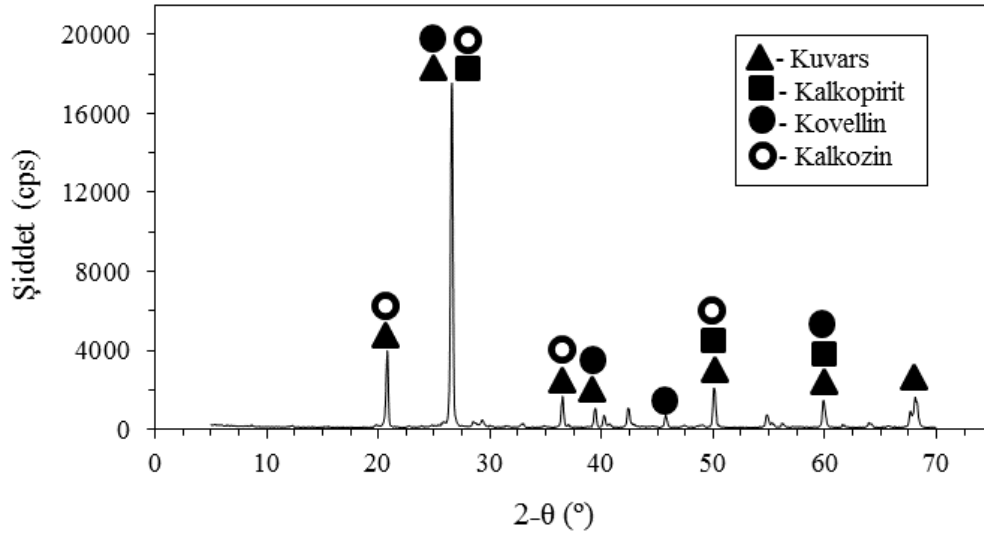
Tane boyut dağılımı analizi bir lazer difraktometre cihazı (Malvern Mastersizer Hydro2000 MU) ile yapılmış ve d_{80} (%80'nin geçtiği elek açıklığı) boyutu 60 μm olarak belirlenmiştir.

2.3. Kimyasal ve Mineralojik Analiz

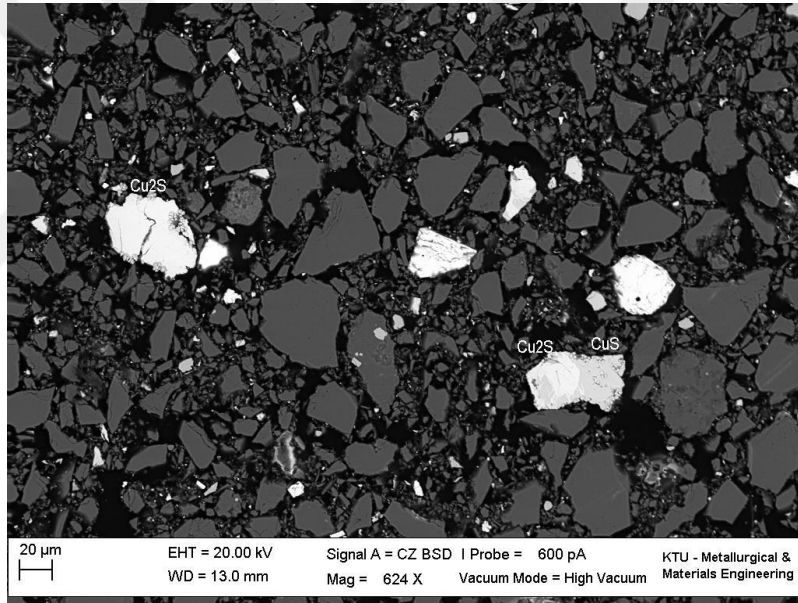
Cevherin altın/gümüş tenörü ve diğer metal içerikleri Tablo 12'de verilmektedir. Bu araştırmada kullanılan cevherin bakır içeriğinin %1,48 olduğu analiz edilmiştir. XRD analizine göre cevher kuvars, kalkopirit, kovellin (CuS) ve kalkozin (Cu_2S) minerallerini içermektedir (Şekil 21). SEM-EDS analizlerinde (Baş vd., 2015) kovellin ve kalkozin mineralleri tespit edilmiştir (Şekil 22).

Tablo 12. Testlerde kullanılan cevherin kimyasal analizi

Metal	İçerik (%)
Au (g/ton)	56
Ag (g/ton)	10
Cu	1,48
Zn	0,36
SiO_2	85
Al_2O_3	2,76
Fe_2O_3	3,94
CaO	0,07
S	3,14



Şekil 21. Cevherin XRD analizi



Şekil 22. Mastra flotasyon konsantresinin SEM görüntüsü ve EDS analizi (Baş vd., 2015).

2.4. Siyanür Liçi Testleri

Bu tez kapsamında kullanılan cevherin bakır içeriğinin yüksek (%1,48) olduğu (Tablo 12) göz önüne alındığında tipik siyanür liçi koşullarında (0,5-1 g/L NaCN) sınırlı altın kazanımlarına ulaşacağı öngörülebilmektedir. Buna bağlı olarak yüksek siyanür konsantrasyonlarını da kapsayacak şekilde direkt liçi testleri (1,5-5 g/L NaCN) uygulanmıştır. Testlerde altın, gümüş ve bakırın çözünmesi takip edilmiştir.

Direkt siyanür liç testleri ve katkı maddeleri varlığında siyanür liç testlerinin hepsi dijital hız göstergeli çoklu mekanik karıştırıcı düzeneği kullanılarak 1 litrelik beherler (girdap önleyicili) içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 23). Karıştırma işlemindeki mil paslanmaz çelikten imal edilmiş, PTFE kaplı eğik kanatlı (45°) pervaneler (4 kanat) kullanılmıştır. Karıştırma yönü saat yönünde ve pervanelerin kanat eğimleri pülpü aşağı doğru pompalayacak şekildedir. Tüm testlerde karıştırma hızı 600 dev/dk olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 23. Dijital hız göstergeli çoklu mekanik karıştırıcı liç düzeneği

Liç çözeltilerinin hazırlanmasında sodyum siyanür (Merck) ve deiyonize-distile su kullanılarak stok siyanür çözeltisi (%5 NaCN, pH 12) hazırlanmıştır. Stok çözelti, istenen başlangıç siyanür konsantrasyonunda (1,5-5 g/L NaCN) çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Liç testleri %25 ağırlık/hacim (120 gr katı + 360 mL çözelti) katı oranında gerçekleştirilmiştir. Liç sırasında pülp hava pompası yardımıyla hava (1,8 L/dk) verilmiştir. Testlerden önce pH metre cihazının pH'ı 4-7-10'luk standart çözeltiler ile kalibrasyonu yapılmıştır. Liç sırasında pH takip edilmiş ve gerektiğinde NaOH (1 M) ilavesi yapılarak 10,5-11 seviyesinde kalması sağlanmıştır. Liç çözeltisindeki çözülmüş oksijen (DO) konsantrasyonunun 8-10 mg/L olduğu belirlenmiştir. Testler oda sıcaklığında

(20±1°C) gerçekleştirilmiştir. pH, DO ve sıcaklık takibinde bir multi-metre (Thermo Electron Corporation Orion 5 Star) kullanılmıştır.

Liç süresi (24 saat) sırasında belirli aralıklarla (0,5-2-4-8-24 saat) alınan örnekler 4000 dev/dk hızda 5 dk santrifüj edilerek (Nüve NF 400) berrak kısımdan serbest siyanür (titrasyon) ve metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Serbest siyanür, asetonla hazırlanmış %0,02'lik rodanin (*p*-dimethylaminobenzalrhodanine; %0,02) indikatörü kullanılarak gümüş nitrat (AgNO₃; 0,01 mol/L) titrasyonu ile belirlenmiştir.

Testler süresince belli aralıklarda alınan örneklerin santrifüj ile katı/sıvı ayrımı yapılmıştır. Elde edilen berrak çözelti (1 ml) 50 ml'lik beher içerisinde 30 ml saf su ve 10 damla 0,1 M NaOH ile manyetik çubuk ile karıştırılırken, gümüş nitrat (AgNO₃) büretten damlatılarak titre edilmiştir. Renk değişiminin gözlemlendiği andaki (hafif bulanıklaşma) tüketilen gümüş nitrat hacmi belirlenerek aşağıda belirtilen Eşitlik 17 yardımıyla siyanür derişimi hesaplanmıştır.

$$C_{NaCN} = (1,96) \cdot \frac{V_{AgNO_3}}{V_{örnek}} \quad (16)$$

Burada, C_{NaCN}: örneğin siyanür derişimi (gr/L); V_{AgNO₃}: titrasyon için eklenen AgNO₃ hacmi (ml); V_{örnek}: siyanür tayini için çözülden alınan örnek hacmidir (ml). Serbest siyanürün başlangıç konsantrasyonunda sabit tutulması için gerektiğinde stok çözelti kullanılarak siyanür ilavesi yapılmıştır.

Metal analizleri (Au, Ag, Cu) doğrudan veya seyreltikten sonra atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 400) ile ölçülmüştür (Şekil 24). 1000 (±2) mg/L metal konsantrasyonu içeren standart çözeltilerden (Merck) hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki standartlarla spektrometre cihazında, her bir element için ayrı ayrı kalibre edilerek analizler yapılmıştır. Tüm kalibrasyonlar ≥0,999 korelasyon katsayısı (R) değerlerinde yapılmıştır. Numune okumalarında, örnekteki konsantrasyonların en yüksek kalibrasyon değerinden yüksek okunduğu durumlarda, bu numuneler çözelti matriksine uygun şekilde seyreltme yapılarak konsantrasyonları standart kalibrasyon aralığı değerlerine azaltılmıştır. Her bir analiz 2 tekrarlı ve 3 ölçüm okumasının ortalaması olacak şekilde yapılmıştır. Çözeltideki elementleri atomlaştırmak için yakıt olarak 2,54 L/dk. asetilen (C₂H₂) ve hava (10 L/dk.) kullanılmıştır.



Şekil 24. Çözeltiden metal analizlerinin gerçekleştirildiği atomik absorpsiyon spektrometresi (Perkin Elmer AAnalyst 400)

Liç işlemi sonunda katı/sıvı ayırımı için basınçlı filtre kullanılmıştır (Şekil 25). Filtre işlemi sonunda katı kısım seyreltik 0,1 g/L NaCN ve sonrasında saf su ile yıkanmıştır. Etüvde (105°C) kurutulan katı kısımdan 2 adet 5'er gr örnek alınmıştır. Alınan örnekler 4 asit çözündürmeli (Şekil 26) ($\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HClO}_4+\text{HF}$) yaş kimyasal analiz işlemine (150°C) tabi tutulmuştur. Filtrasyon sonrası berrak çözeltilerden AAS ile metal analizleri yapılmıştır. Liç verimleri yüklü çözelti ve katı atıktaki metal içerikleri kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 25. Liç testleri sonunda katı/sıvı ayırımında kullanılan basınçlı filtre ekipmanı



Şekil 26. Asit çözündürme işleminden bir görüntü

Tablo 13'te direkt siyanür liçinde uygulanan parametreler verilmiştir.

Tablo 13. Liç test parametreleri

Parametre	Değer
NaCN konsantrasyonu (g/L)	1-7
Örnek miktarı (gr)	120
Çözelti hacmi (L)	360
Katı oranı (ağırlık/hacim %)	25
Sıcaklık (°C)	20±1
Liç süresi (saat)	24
Karıştırma hızı (dev/dk)	600
Tane boyutu (d ₈₀ , mikron)	60
Hava miktarı (L/dk)	1,8
pH (NaOH ile)	11

Altın içeren cevherlerin içerdiği bazı metal ve mineraller de alkali siyanür çözeltilerinde çözünerek reaktif tüketimini arttırmakta ve liç verimini düşürmektedir. Düşük siyanür konsantrasyonlarında bakırın altından seçimli olarak çözünmesi/uzaklaştırılması için testler yürütülmüştür. Farklı siyanür konsantrasyonlarında (1-5 g/L NaCN) 4 saatlik siyanürle ön yıkama işlemi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Verim hesaplaması 4. saat sonunda çözeltiden metal analizi ve katı analizleri kullanılarak hesaplanmıştır. 4. saat sonunda basınçlı filtre ile katı-sıvı ayırımından sonra etüvde (105°C) kurutulmuş katı malzemeleri 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda 24 saatlik siyanür liçi testlerine tabi tutulmuştur. Test serisi içinde havanın etkisi ve siyanür konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

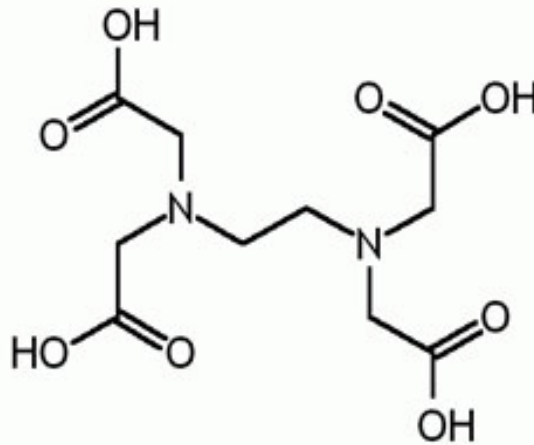
2.5. Katkı Maddeleri Varlığında Liç Testleri

Test çalışmalarında kullanılan bakır içeriği yüksek cevherin siyanür liçinde reaktif tüketimini azaltmak ve altın kazanımı artırmak amacıyla siyanür liçi öncesi ön yıkama aşamasında ve direkt siyanür liçinde farklı katkı maddeleri kullanılmıştır. Testlerde, EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid) ve NTA (Nitrilotriacetic acid) reaktiflerinin konsantrasyonlarının bakırın uzaklaştırılmasındaki etkisi araştırılmıştır.

Farklı kullanım alanları olan EDTA ilk olarak Ferdinand Munz tarafından tanımlanmıştır. İçeriğinde azot, hidroksit ve oksijen iyonları vardır. Su ve polar solventlerde çözünmektedir. 150-200°C’de dekompoze olup, yavaş yavaş kristalizasyon suyu vermekte ve rengini kaybetmektedir (URL-5, 2018). Tablo 14’te EDTA kimyasalına ait özellikler ve Şekil 27’de EDTA bileşiğinin görünümü verilmektedir. EDTA’nın yer altı sularında ve toprakta biyolojik parçalanabilirliği düşük olup ağır metallerle karşılaştırıldığında yüksek düzeyde bileşik oluşturma kapasitesine sahiptir (Firidin ve Kargın, 2016).

Tablo 14. EDTA reaktifinin genel kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Adı	EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)
CAS No	60-00-4
Kimyasal Formülü	$C_{10}H_{16}N_2O_8$
Molekül Ağırlığı	292.24 g/mol
Renk / Form	Beyaz, toz
Yoğunluk	860 gr/cm ³

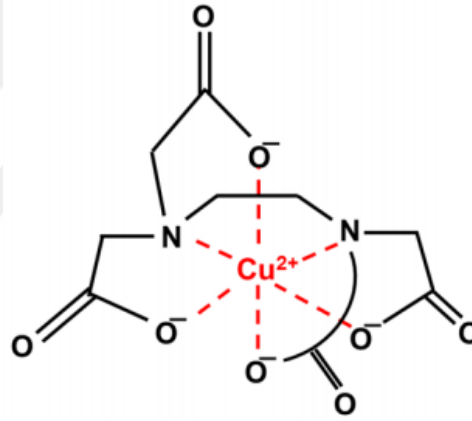


Şekil 27. EDTA bileşiğinin kimyasal yapısı (URL-6, 2018).

EDTA’nın en önemli özelliği Ca, Mg, Cu, Zn, Cd, Pb Mn, Fe, Al, Hg ve diğer metal iyonlarıyla geniş bir pH aralığında suda çözünür kompleksler oluşturabilmesidir. Kompleksleşme reaksiyonu sıcaklıktan çok fazla etkilenmemektedir (URL-6, 2018).

EDTA özellikle bakır, nikel, çinko gibi metalleri uzaklaştırmada etkilidir (Song vd., 2016; URL-7, 2018).

EDTA ile birçok çevresel çalışma yapılmış olup özellikle topraktan ve atık sulardan bakır uzaklaştırma işlemleri araştırılmıştır. Yapılan bir çalışmada bakır içeren humus, EDTA ile yıkama işlemine tabi tutulmuş ve topraktaki bakırın %74'ü EDTA-Cu kompleksleri (Şekil 28) halinde uzaklaştırılması sağlanmıştır (Kim ve Baek, 2014). EDTA ve NTA Cd ve Cu ile kirlenmiş topraklarda metalleri uzaklaştırmaktadır (Soleimani vd., 2010). Bu çalışma kapsamında EDTA'nın bakır ile kompleks oluşturma özelliğine dayanarak bakır içeriği yüksek refrakter altın cevherlerinden bakırın siyanür liçi öncesi uzaklaştırılması veya siyanür liçinde bakırın olumsuz etkisini gidermek amacıyla testler yürütülmüştür.

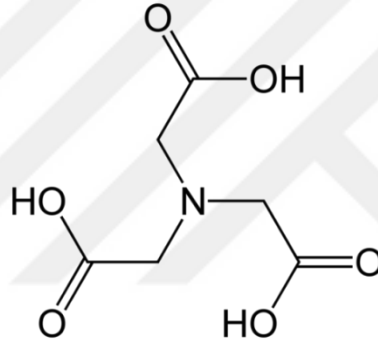


Şekil 28. Bakır (II) EDTA $[Cu(EDTA)]^{2-}$ kompleksi (Eivazihollagh, 2018).

NTA (Nitrilotriacetic acid) su sertliğinden kaynaklanan istenmeyen etkileri önlemek için kullanılan şelatlayıcı bir reaktiftir. Sudaki ağır metal iyonları ile kompleks oluşturmaktadır. Nötral-alkali pH aralığında etkilidir (URL-8, 2018). Tablo 15'te NTA'ya ait bazı özellikler ve Şekil 29'da NTA bileşiğinin görünümü verilmektedir.

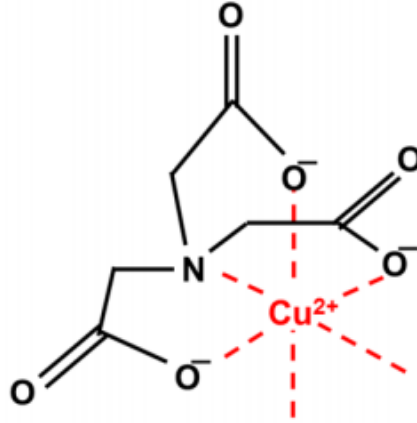
Tablo 15. NTA reaktifinin genel kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Adı	NTA (Nitrilotriacetic acid)
CAS No	139-13-9
Kimyasal Formülü	$C_6H_9NO_6$
Molekül Ağırlığı	191.14 g/mol
Yoğunluk	0.970 g/cm ³
Çözünürlük	Suda çözünür



Şekil 29. NTA bileşiğinin kimyasal yapısı (URL-9, 2018).

NTA bakterilerle hızlı bir şekilde ayrışabildiğinden çevrede birikmemektedir. Uygulamalarda uzun süre maruz kalındığında bile zararlı olmadığı kanıtlanmıştır. Çevre açısından su canlılarına da herhangi bir olumsuz etkisi ve ağır metal dengesi üzerinde ölçülebilir bir etkisi bulunmamaktadır (URL-10, 2018). NTA da EDTA gibi metal iyonlarıyla kompleks oluşturup özellikle bakırın uzaklaştırılmasında birçok çevre ve sağlık çalışmalarında kullanılmıştır. Şekil 30'da Bakır (II) NTA kompleksinin görünümü verilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında NTA'nın bakır ile kompleks oluşturma özelliğinden faydalanarak siyanür liçi öncesinde bakırı uzaklaştırmak veya siyanür liçinde liç performansını artırmak amacıyla testler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 30. Bakır (II) NTA $[Cu(NTA)]^{2-}$ kompleksi (Eivazihollagh, 2018).

Bu çalışmada EDTA ve NTA katkı maddeleri ile bakırın siyanür liçi öncesi uzaklaştırılması ve bu maddelerin varlığında siyanür liçinde altın kazanımı performansının artırılması araştırılmıştır. Yapılan ön testler ile NTA katkısının performansına göre EDTA varlığının daha etkin olması nedeniyle testler, yoğunluk olarak EDTA katkı maddesi ile gerçekleştirilmiştir.

2.5.1. Siyanür Liçi Öncesi EDTA veya NTA ile Ön Yıkama İşlemi

EDTA ile yapılan testlerde, katı haldeki EDTA Sodyum tuzu ($C_{10}H_{16}N_2O_8Na_4O_8 \cdot 4H_2O$, saflık %82,3) kullanılarak stok EDTA çözeltisi (0,5 M, pH 10-11) hazırlanmıştır. Bu stok çözelti kullanılarak farklı konsantrasyonlarda (0,08-0,2 M) EDTA çözeltileri ile 24 saatlik süreli ön yıkama testleri gerçekleştirilerek bakırın uzaklaştırılması incelenmiştir. NTA ile yapılan testlerde kullanılan stok NTA çözeltisinin (0,5 M, pH 10-11) hazırlanmasında katı halde NTA ($C_6H_9NO_6$, saflık %99) kullanılmıştır. Stok çözelti yardımıyla hazırlanan farklı NTA konsantrasyonlarında (0,1-0,5 M) çözeltiler kullanılarak 24 saat süreli ön yıkama testleri gerçekleştirilmiştir.

Numune alma saatlerinde testlerin pH ve çözülmüş oksijen miktarlarının takibi yapılmıştır. 0,5-2-4-8 saat sürelerinde numune alınarak, santrifüj işleminden sonra alınan solüsyondan bakır, demir, çinko miktarları AAS cihazı ile analiz edilmiştir. 24. saat sonunda test numunelerinin katı sıvı ayrımı yapılmış olup katı malzeme $105^\circ C$ etüvde siyanür liçi uygulanmak üzere kurutulmuştur. EDTA çözeltisi ile yapılan yıkama işlemi

sonrasında siyanür liçi testleri öncesinde katı malzemeden numune alınıp çözündürme işlemi yapılmıştır. EDTA çözeltileri ile 24 saatlik ön yıkama yapılmış katı malzemelere 24 saatlik 1,5 g/L NaCN ile %25 katı oranında pH 10,5-11 olmak üzere 1,8 L/dk hava verilerek liç işlemi uygulanmıştır. Testlerin sonunda katı/sıvı ayrımı yapıp, katı malzeme 105°C etüvde kurutularak çözündürme işlemi için kullanılmış ve atıktaki metaller analiz edilmiştir.

2.5.2. EDTA veya NTA Varlığında Siyanür Liçi Testleri

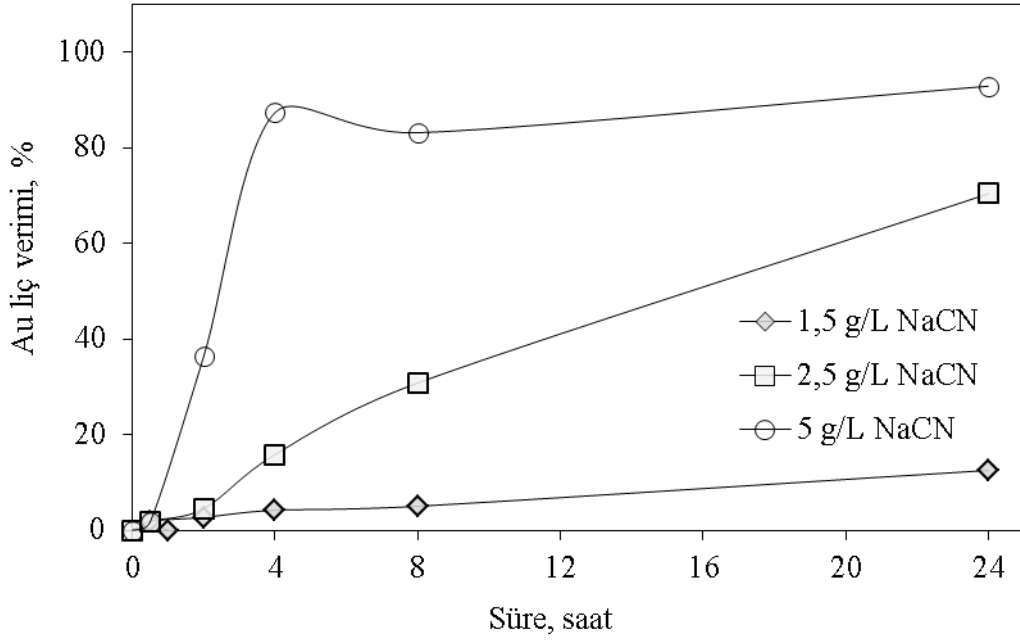
Bu testler kapsamında, organik katkı maddeleri (EDTA veya NTA) varlığında mekanik karıştırıcı sistemde siyanür liçi testleri (1,5 g/L NaCN) gerçekleştirilmiştir. Farklı EDTA (0,08-0,2-0,6-0,8 M) veya NTA konsantrasyonlarında (0,25-0,5 M) siyanür liçi testleri gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

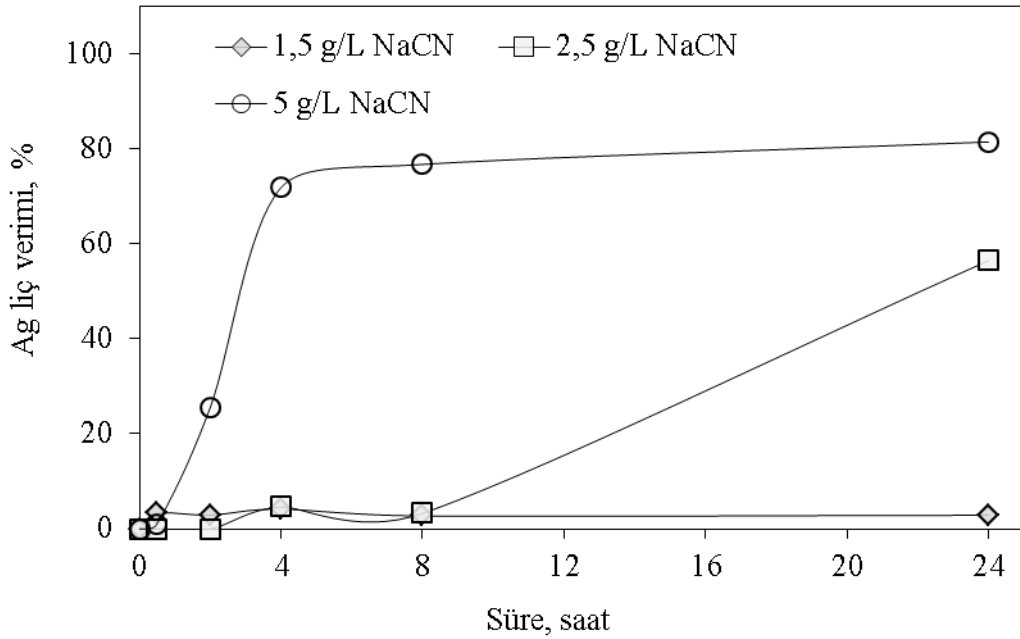
3.1. Siyanür Liçi Testleri

3.1.1. Direkt Siyanür Liçi Testleri

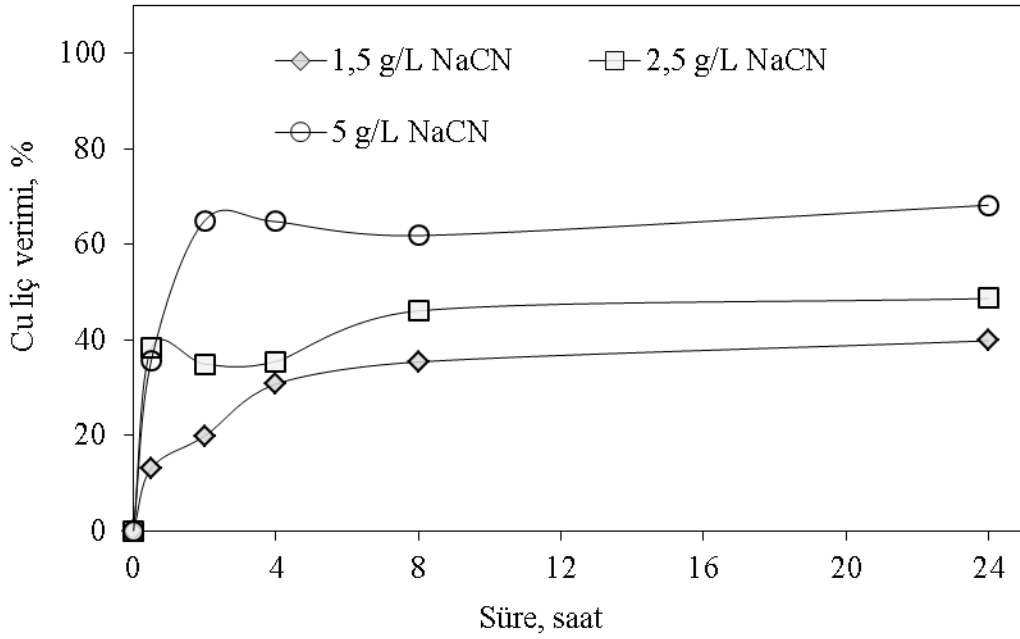
Tez çalışmalarında gerçekleştirilen siyanür liçi testleri farklı siyanür konsantrasyonlarında (1,5-5 g/L NaCN) gerçekleştirilmiş olup, testlerde altın, gümüş ve bakır çözümleri takip edilmiştir. Tipik siyanür liçi koşullarında (1,5 g/L NaCN) gerçekleştirilen testte, 24. saat sonunda çok düşük altın (%12,53) (Şekil 31) ve gümüş (%2,87) (Şekil 32) kazanımı elde edilmiş ve siyanür tüketimi 17,55 kg/ton olarak bulunmuştur. Bas vd. (2015) aynı cevher özelliği için amonyaklı siyanür liçi test çalışmalarında direkt siyanür liçi testlerinde <math><12\%</math> altın kazanımı bulmuşlardır. Aynı test sonucunda bakırın önemli bir kısmı (%39,77) 24 saat sonunda çözülmüştür (Şekil 33). Düşük Au/Ag kazanımları (<math><80\%</math>) cevherin yüksek bakır içeriğine (%1,48 Cu) bağlı refrakter özelliğini göstermiştir. Siyanür konsantrasyonunun artmasıyla birlikte altın ve gümüş kazanımlarında da önemli artışlar gözlenmiştir. Yüksek siyanür konsantrasyonlarında (≥ 5 g/L) altının büyük kısmı ($\geq 92,9\%$) çözülmüştür. Ancak, liç işleminde yüksek siyanür kullanımı hem maliyet hem de çevresel riskler nedeniyle dezavantajlar içermektedir. 5 g/L NaCN konsantrasyonunda 48,01 kg/ton siyanür tüketimi gerçekleşmiştir (Şekil 34). Görüldüğü gibi düşük siyanür konsantrasyonunda (1,5 g/L NaCN) bakır önemli oranda çözünürken altın katıda kalmaktadır.



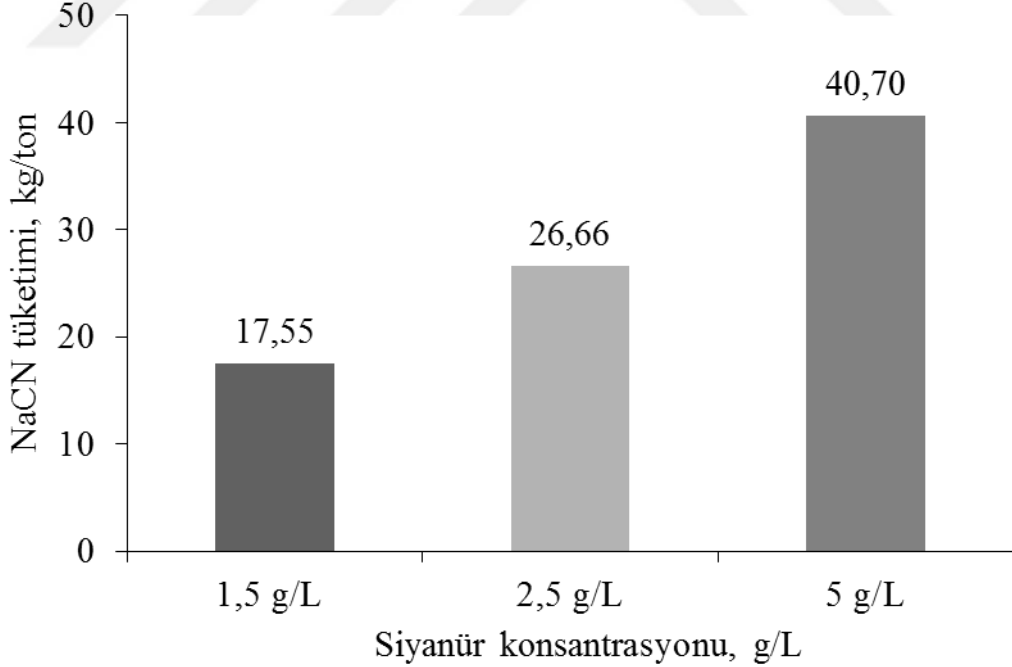
Şekil 31. Farklı siyanür konsantrasyonlarında (1,5-5 g/L NaCN) gerçekleştirilen direkt siyanür liçi testlerinde Au çözünmesi (d_{80} : 60 μ m, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



Şekil 32. Farklı siyanür konsantrasyonlarında (1,5-5 g/L NaCN) gerçekleştirilen direkt siyanür liçi testlerinde Ag çözünmesi (d_{80} : 60 μ m, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



Şekil 33. Farklı siyanür konsantrasyonlarında (1,5-5 g/L NaCN) gerçekleştirilen direkt siyanür liçi testlerinde Cu çözünmesi (d_{80} : 60 μ m, %25 ağırlık katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



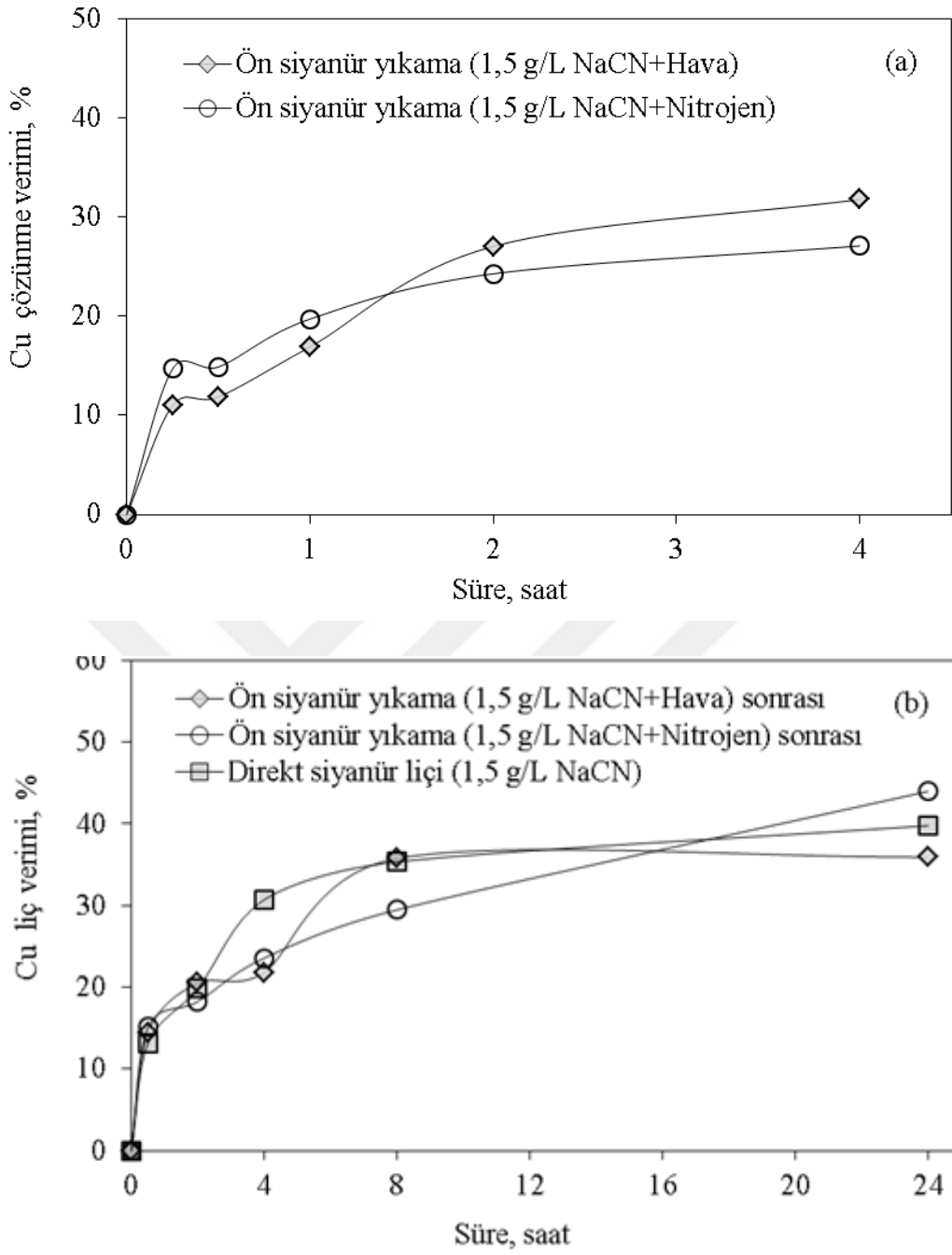
Şekil 34. Farklı siyanür konsantrasyonlarında gerçekleştirilen siyanür liçi testlerindeki siyanür tüketimleri

3.1.2. Ön Siyanür Yıkama ile Bakırın Uzaklaştırılması

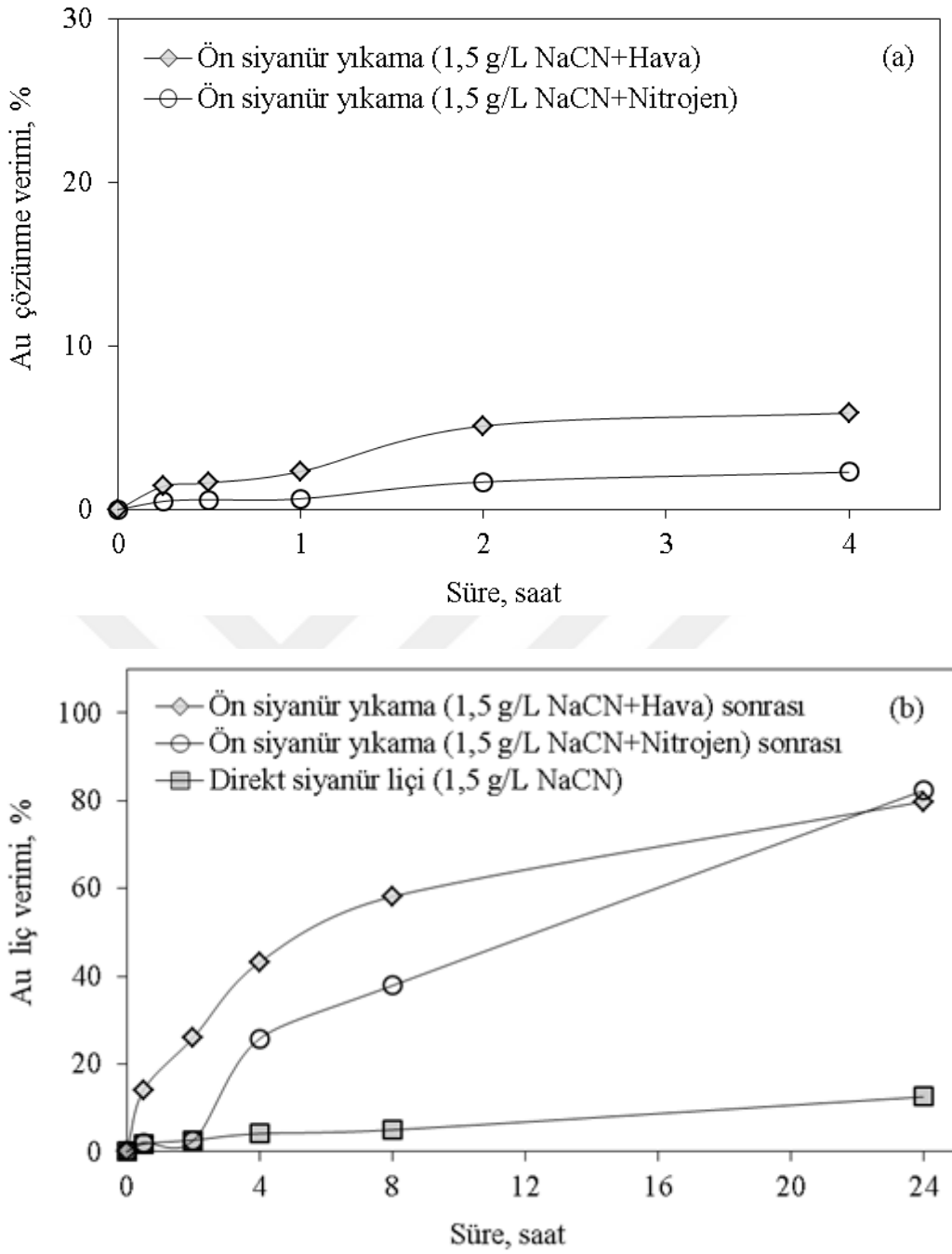
3.1.2.1. Havanın Etkisi

Havanın etkisinin incelendiği teste; 1,8 L/dk hava, diğerine sadece nitrojen gazı verilerek çözünmeye etkisi incelenmiştir. Nitrojen verilen testte çözülmüş oksijen miktarı <2 mg/L olarak ölçülmüş olup hava verilen testte 7-8 mg/L olarak ölçülmüştür. Bakırın uzaklaştırılması amacıyla 4 saatlik yıkama yapılan bu testlerdeki çözünmeye, hava verilen testte %31,8 iken nitrojen verilen testte %26,7 olarak bulunmuştur (Şekil 35). 4. saat sonunda 1,5 g/L NaCN çözeltisinde hava verilen testte altın kazanımı %5,90 (Şekil 36) ve siyanür tüketimi 11,4 kg/ton iken nitrojen verilen testte altın kazanımı %2,29 (Şekil 36) ve siyanür tüketimi 7,2 kg/ton olarak bulunmuştur. Oksijen varlığının siyanür ile çözüldürmede etkin parametre olduğu görülmüştür. 4 saatlik süre sonunda, gümüş çözünmeye her iki testte de <%1 olarak bulunmuştur.

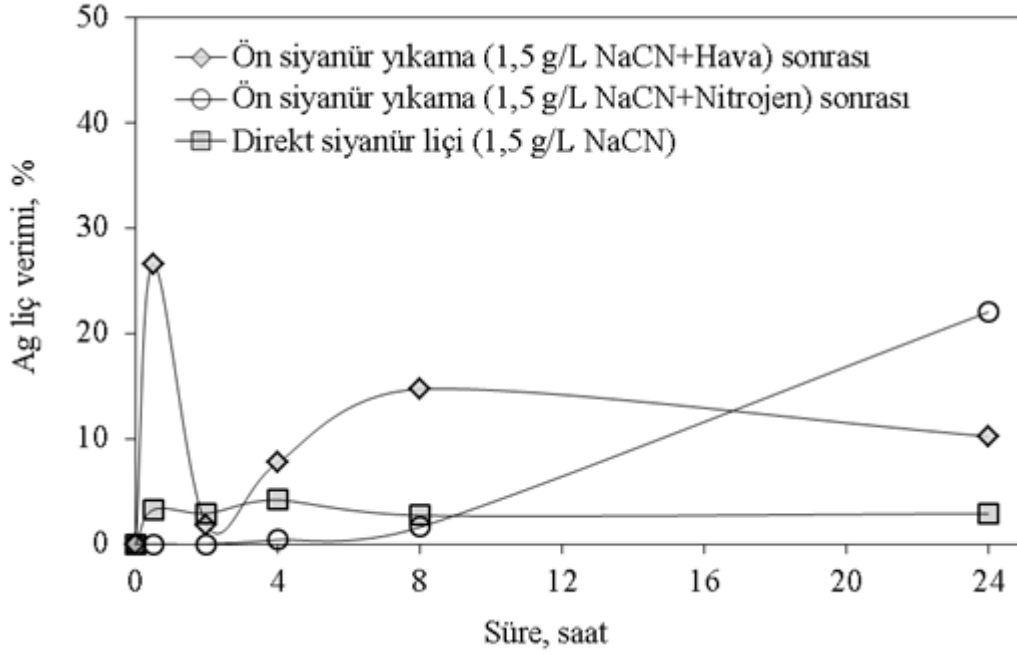
Ön yıkama sonrasında yapılan siyanür liçinde 1,5 gr/L NaCN konsantrasyonunda hava verilen testte siyanür tüketimi 13,5 kg/ton bulunurken, ön yıkamasında nitrojen verilen teste uygulanan 1,5 g/L NaCN konsantrasyonundaki testin siyanür tüketimi 12,8 kg/ton olarak bulunmuştur. Şekil 35'te bakır çözünmeye etkisi, Şekil 36'da havanın etkisinde ön yıkama işlemi sonrasında uygulanan siyanür liçinin altın çözünmeye etkisi, Şekil 37'de gümüş çözünmeye etkisi gösterilmiştir.



Şekil 35. (a) 4 saatlik ön yıkama işleminde havanın Cu çözünmesine etkisi (d_{80} : 60 μm , 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, pH: 11) ve (b) ön yıkama sonrası siyanür liçinin Cu çözünmesine etkisi (d_{80} : 60 μm , 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



Şekil 36. (a) 4 saatlik ön yıkama işleminde havanın Au çözünmesine etkisi (d_{80} : 60 μm , 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, pH: 11) ve (b) ön yıkama sonrası siyanür liçinin Au çözünmesine etkisi (d_{80} : 60 μm , 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



Şekil 37. Ön yıkama sonrası siyanür liçinin Ag çözünmesine etkisi (d_{80} : 60 μ m, 1,5 g/L NaCN, %25 ağırlık katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)

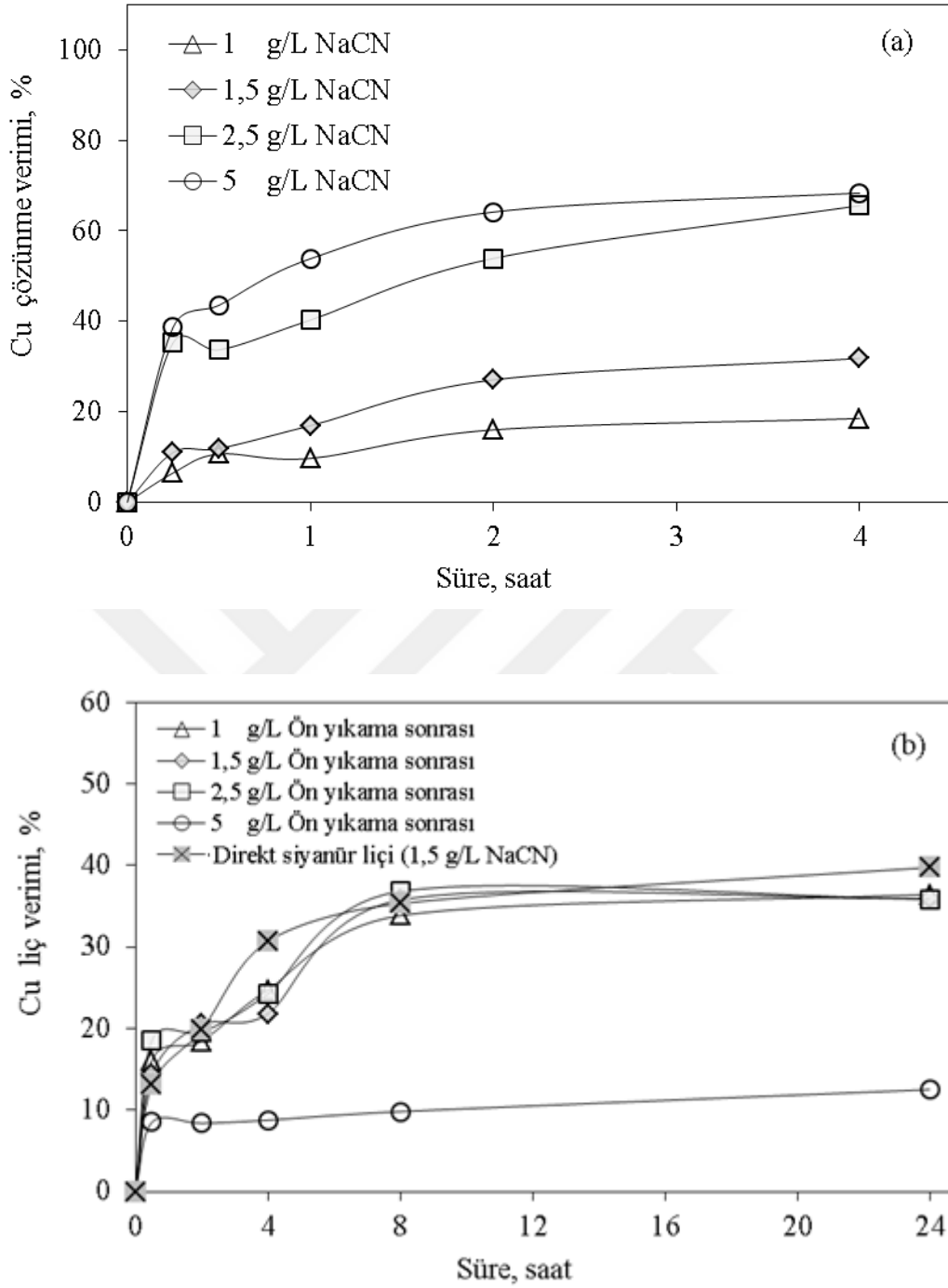
3.1.2.2. Siyanür Konsantrasyonunun Etkisi

Ön yıkama işlemi olarak gerçekleştirilen siyanür liçi testleri farklı siyanür konsantrasyonlarında (1-5 g/L NaCN) gerçekleştirilmiş olup, testlerde altın, gümüş ve bakır çözümleri takip edilmiştir. Çözünmüş oksijen miktarı siyanür konsantrasyonu testlerinde $>7,5 \pm 1$ mg/L'dir. Tipik siyanür liçi koşullarında (1,5 g/L NaCN) gerçekleştirilen testte, 4 saat sonunda çok düşük altın (%5,9) (Şekil 39) ve gümüş (%1,43) (Şekil 40) kazanımı elde edilmiştir. Aynı test sonucunda bakırın önemli bir kısmı (%31,8) 4. saat sonunda çözülmüştür (Şekil 38). Siyanür konsantrasyonunun artmasıyla birlikte altın ve gümüş çözünmesinde önemli artışlar gözlenmiştir. 4. saat sonunda yüksek siyanür konsantrasyonunda (5 g/L NaCN) altının büyük kısmı ($\geq 98,1$) çözülmüştür. Düşük siyanür konsantrasyonunda (1,5 g/L NaCN) bakır altından seçimli olarak uzaklaştırılabilmektedir.

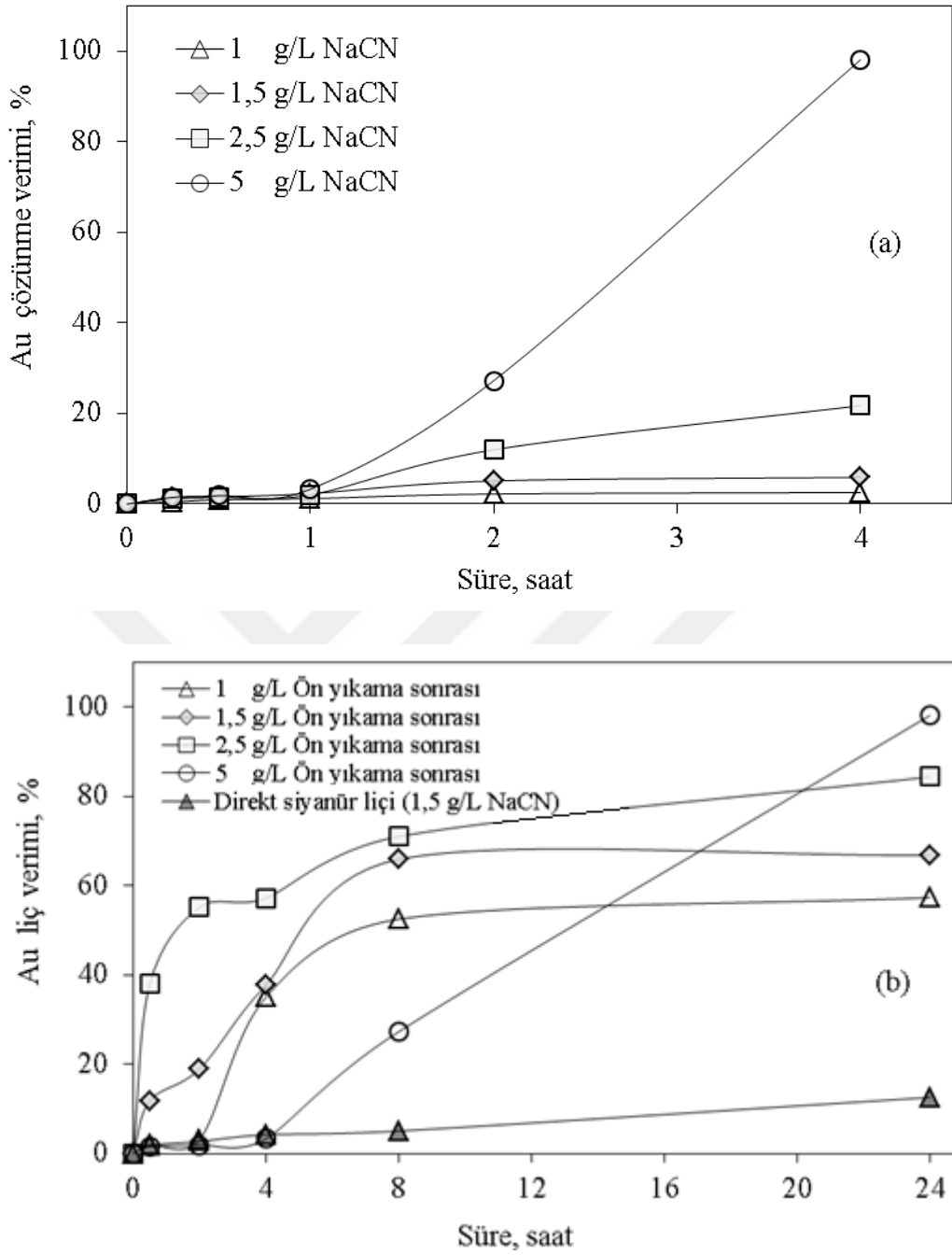
Ön yıkama işleminden sonra etüvde kurutulan katı malzemelere 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda hava varlığında 24 saatlik liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Ön yıkama ve sonrasında uygulanan siyanür liç testlerinde bakır, altın ve gümüşün davranışları sırasıyla Şekil 38, Şekil 39, Şekil 40'ta görülmektedir. Şekil 41'de siyanür konsantrasyonuna uygulanan ön yıkama sonrası siyanür liçi (1,5 g/L NaCN) için siyanür tüketimleri

sunulmuştur. Ön yıkama aşamasında siyanür konsantrasyonunun artışıyla bakır uzaklaştırma veriminin artmasına bağlı olarak (Şekil 38) takip eden siyanür liçinde daha düşük siyanür tüketimleri elde edilmiştir (Şekil 41).

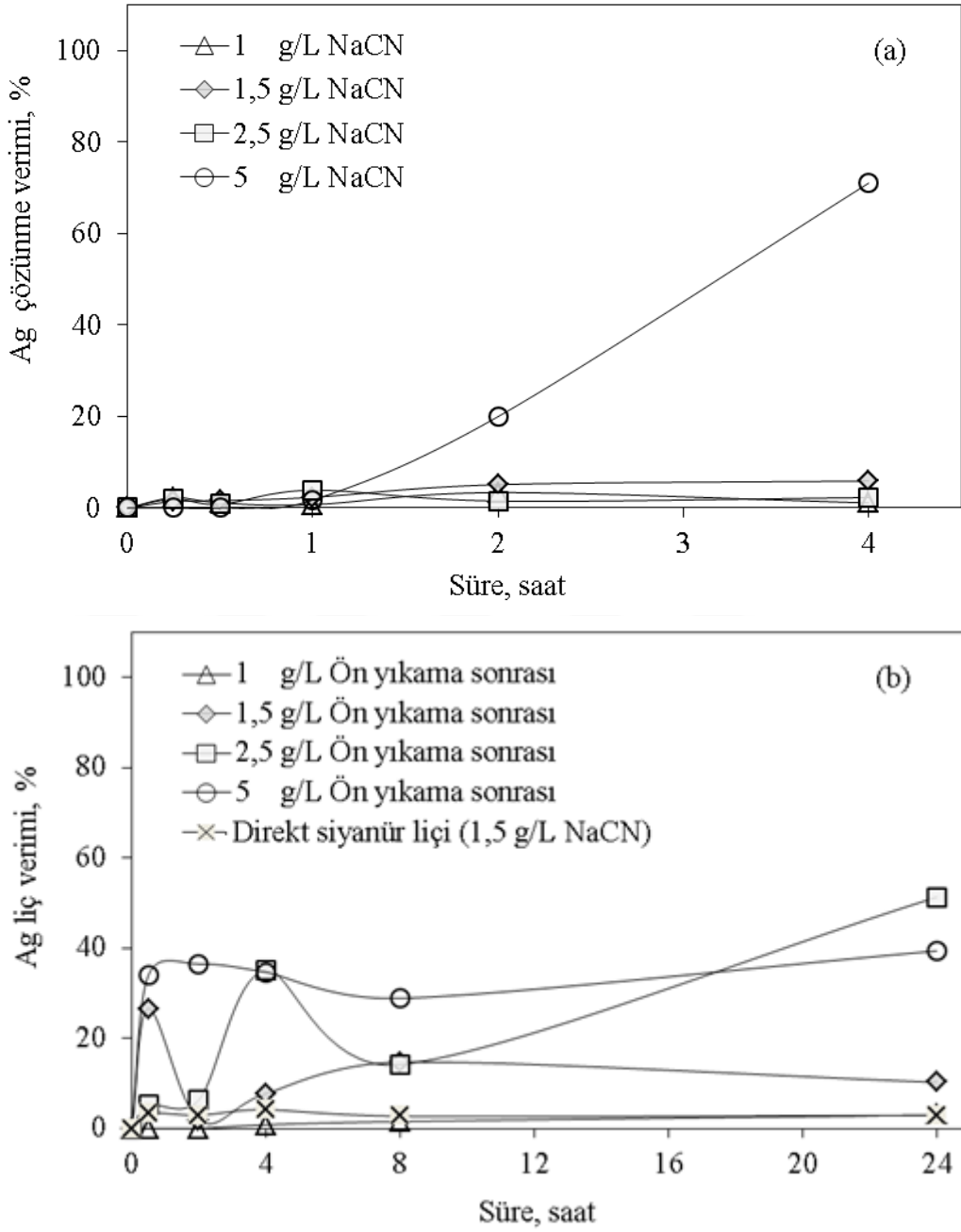




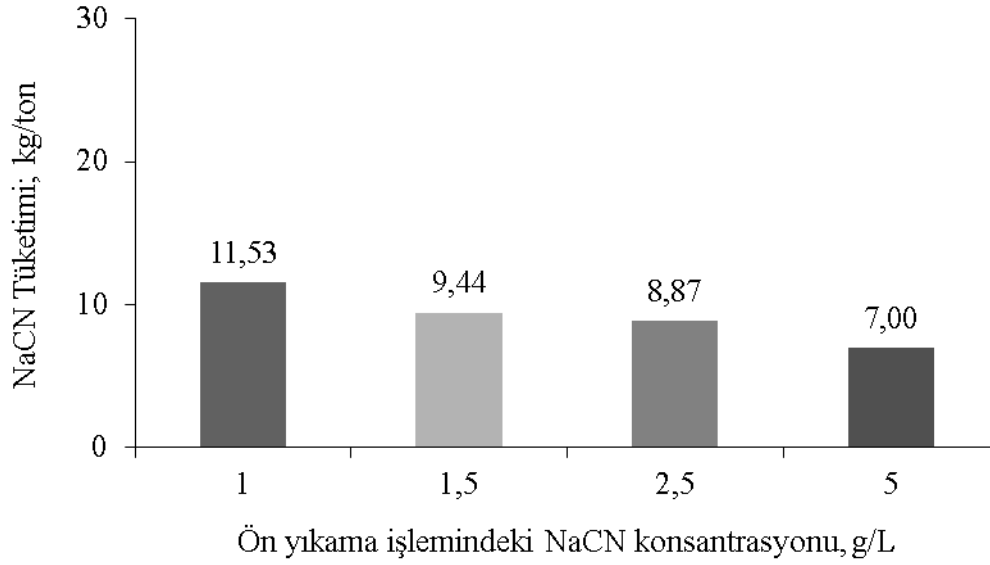
Şekil 38. (a) 4 saatlik ön yıkama işleminde siyanür konsantrasyonunun (1,5-5 g/L NaCN) Cu çözünlmesine etkisi (d_{80} : 60 μm , 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH: 11) ve (b) Ön yıkama sonrasında siyanür liçinin Cu çözünlmesine etkisi (d_{80} : 60 μm , 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



Şekil 39. (a) 4 saatlik ön yıkama işleminde siyanür konsantrasyonunun (1,5-5 g/L NaCN) Au çözünmesine etkisi (d_{80} : 60 μ m, 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH: 11) ve (b) Ön yıkama sonrasında siyanür liçinin Au çözünmesine etkisi (d_{80} : 60 μ m, 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



Şekil 40. (a) 4 saatlik ön yıkama işleminde siyanür konsantrasyonunun (1,5-5 g/L NaCN) Ag çözünmesine etkisi (d_{80} : 60 μ m, 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH: 11) ve (b) Ön yıkama sonrasında siyanür liçinin Ag çözünmesine etkisi (d_{80} : 60 μ m, 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)

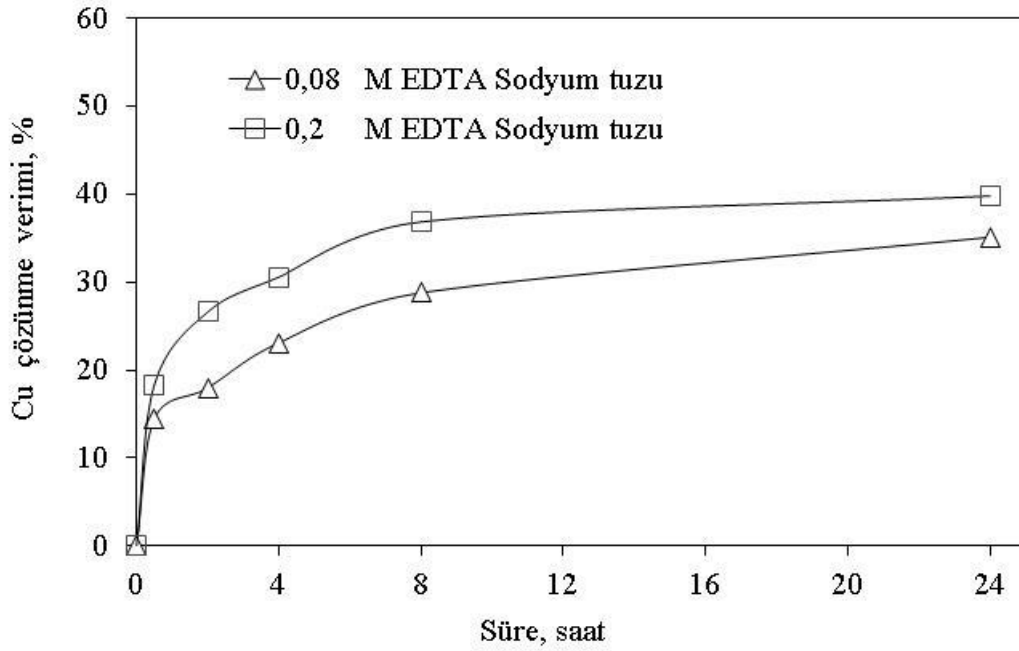


Şekil 41. Ön yıkama işlemi (1-5 g/L NaCN) sonrasında uygulanan siyanür liçi testlerine ait siyanür tüketimleri.

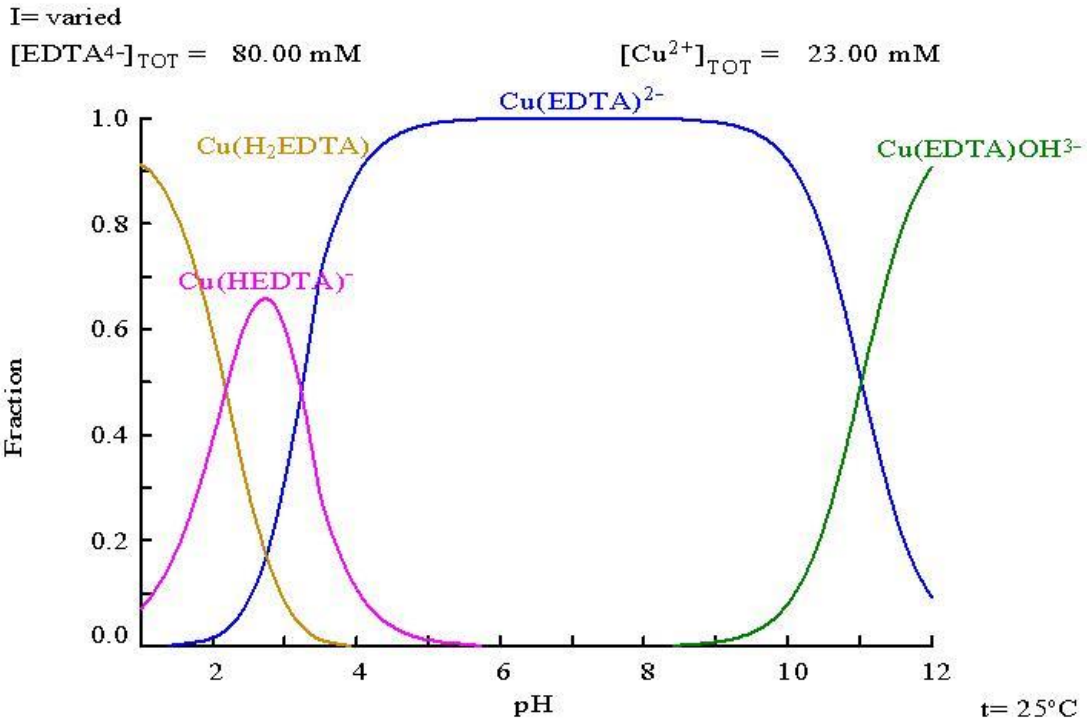
3.2. EDTA Katkılı Liç Testleri

3.2.1. EDTA ile Ön Yıkama Testleri

Bu testlerde EDTA çözeltileri kullanılarak bir sonraki siyanür liçi aşamasından önce bakırın uzaklaştırılması hedeflenmiştir. EDTA çözeltileri ile ön yıkama işlemi sonunda Au çözünmesi gerçekleşmemekle birlikte, Ag çözünmesi 0,5 M EDTA çözeltisinde %5,7, Zn çözünmesi <%3,5 ve Fe çözünmesi ise <%2,4 olarak belirlenmiştir. 24. saat sonunda %43,6 bakır çözünmesi gerçekleşmiştir. Ön yıkama işleminde çözülmüş oksijen miktarı 9-10 mg/L olarak ölçülmüştür. Şekil 42’de EDTA ile ön yıkama işleminin Cu çözünme verimine etkisi verilmektedir. Bakır-EDTA anyonik komplekslerinin pH’a bağlı türleme grafiği Şekil 43’te sunulmuştur. Bakır-EDTA komplekslerinin geniş bir pH aralığında kararlı olduğu görülmektedir. Ön yıkama testlerinin gerçekleştirildiği pH 10-11 koşullarında bakır $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ ve $\text{Cu}(\text{EDTA})\text{OH}^{3-}$ kompleksleri halinde bulunmaktadır.

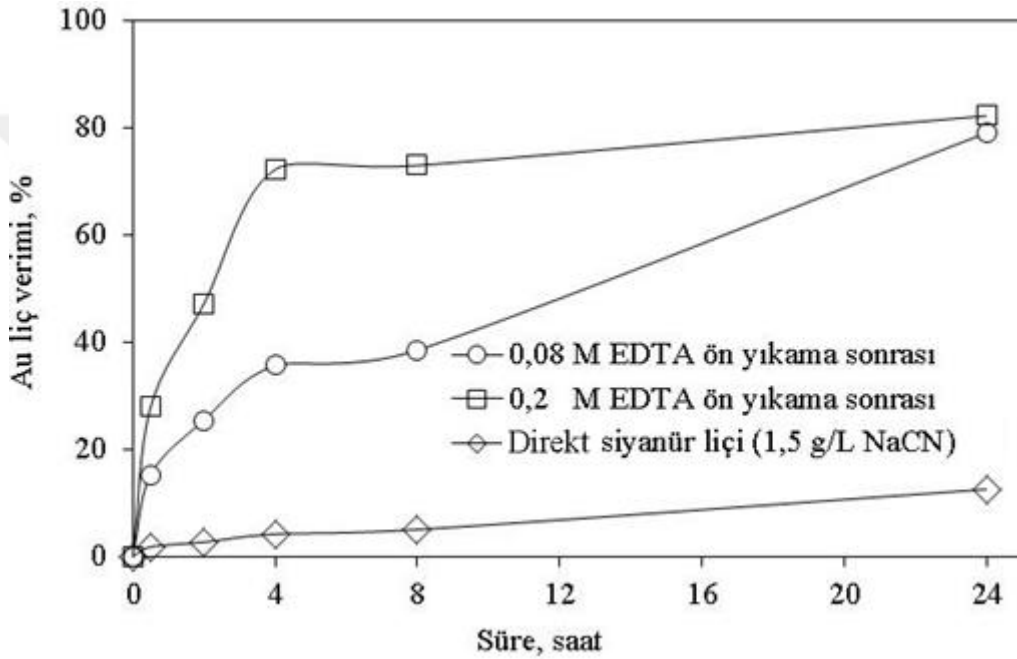


Şekil 42. EDTA ile ön yıkama işleminin Cu çözünme verimine etkisi (d_{80} : 60 μm , Hava: 1,8 L/dk, %25 ağırlık katı oranı, pH 11)

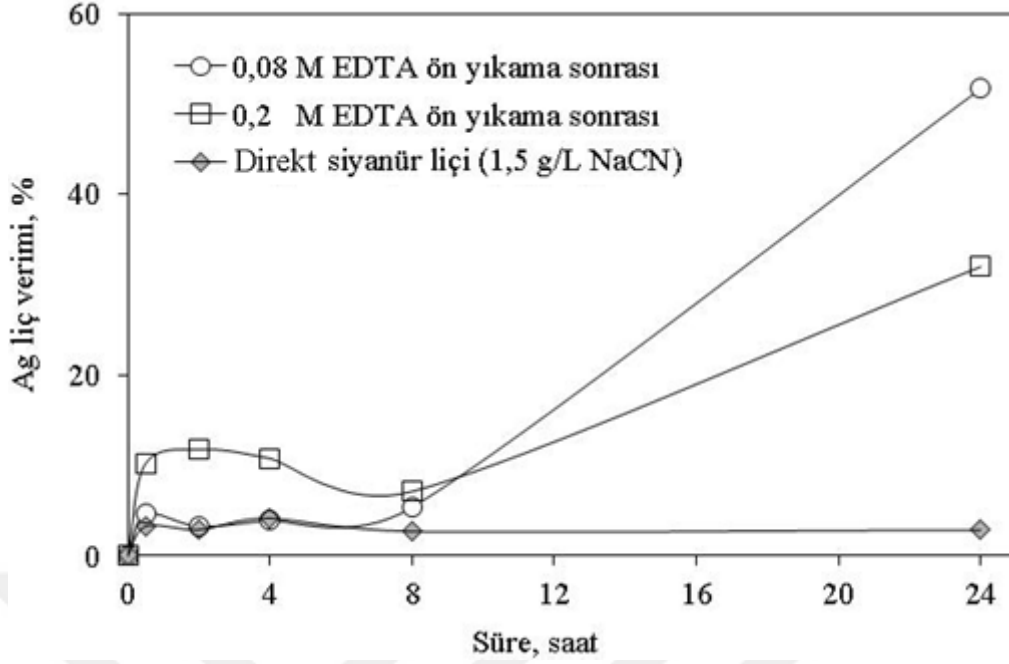


Şekil 43. Bakır-EDTA komplekslerinin pH'a bağlı türleme grafiği ($\text{Cu}^{2+} = 1,5 \text{ g/L}$ (23 mM), $\text{EDTA}^{4-} = 0,08 \text{ M}$, 25°C) (MEDUSA, 2009)

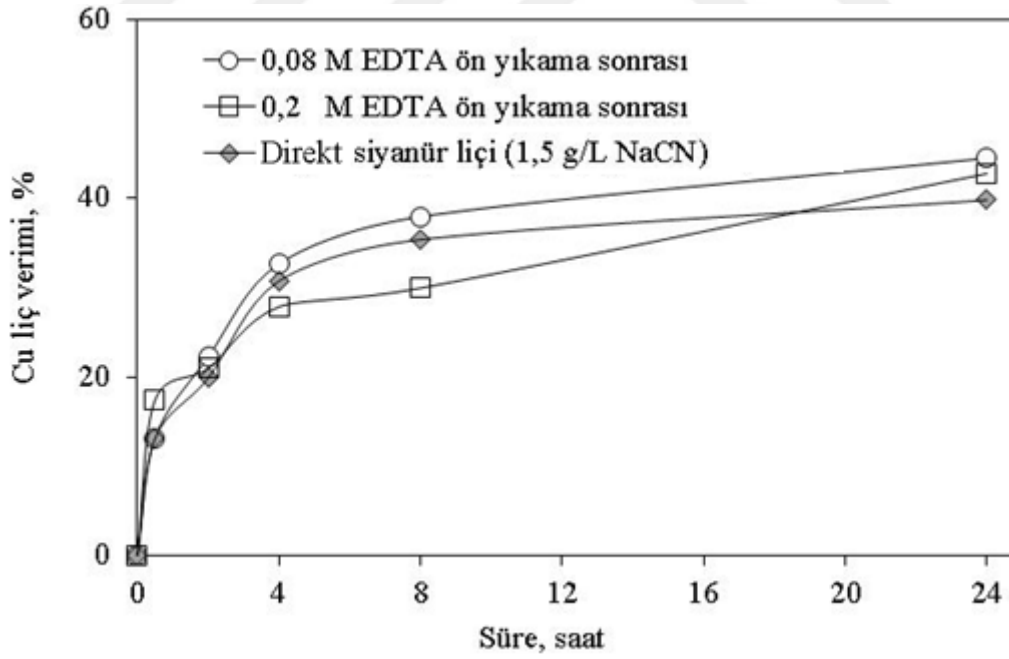
Şekil 44'te EDTA ile yıkama sonrasında yapılan siyanür liçi testlerinin Au kazanımı grafiği yer almaktadır. EDTA çözeltileri ile ön yıkama işlemi sonunda uygulanan 1,5 gr/L NaCN liçinde 24. saat sonunda Şekil 45'te Ag ve Şekil 46'da Cu çözünmesi verilmiştir. Şekil 47'de EDTA ile ön yıkama işlemi sonrasında siyanür liçi işlemlerinin ve doğrudan 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunun siyanür tüketimleri verilmektedir. Direkt siyanür liçi ile karşılaştırıldığında EDTA ile ön yıkama sonrası yapılan liç testlerinde reaktif tüketiminde bakırın uzaklaştırılmasına bağlı olarak 2,3 kat azalma olduğu görülmektedir.



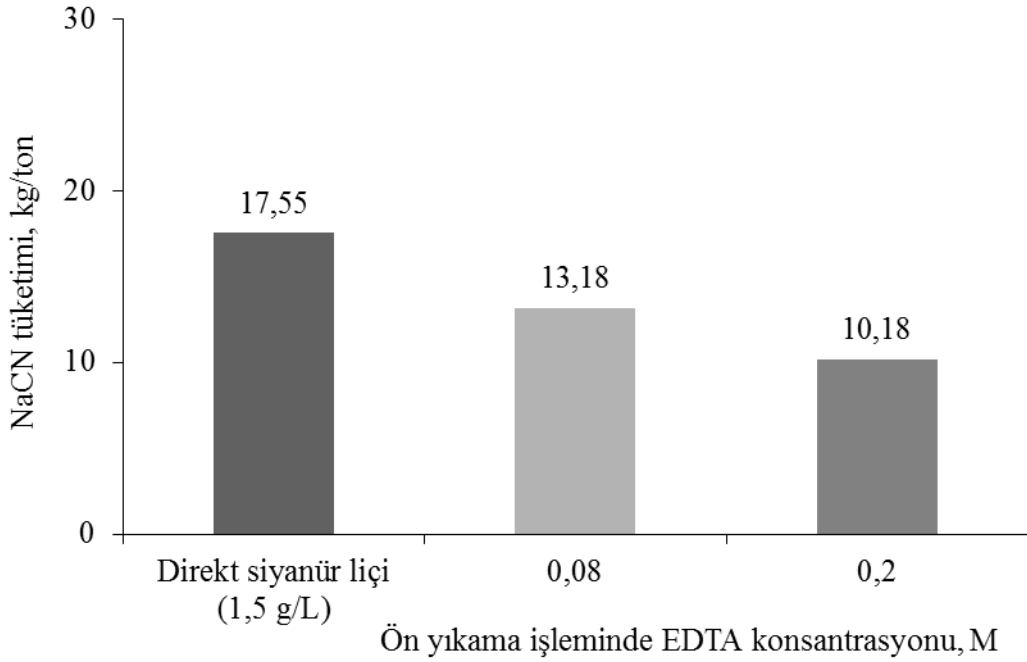
Şekil 44. EDTA ile ön yıkama işlemi sonrasında siyanür liçinin Au çözünme verimine etkisi (d_{80} : 60 μ m, 1,5 g/L NaCN, %25 ağırlık katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



Şekil 45. EDTA ile ön yıkama işlemin sonrasında siyanür liçinin Ag çözünme verimine etkisi (d_{80} : 60 μ m, 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



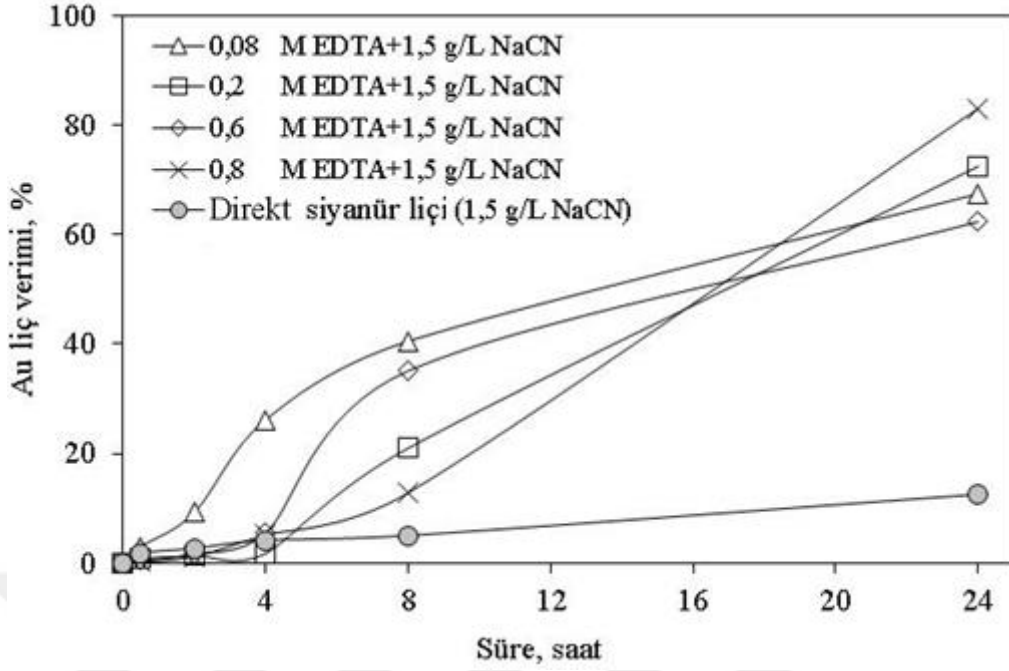
Şekil 46. EDTA ile ön yıkama işlemin sonrasında siyanür liçinin Cu çözünme verimine etkisi (d_{80} : 60 μ m, 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



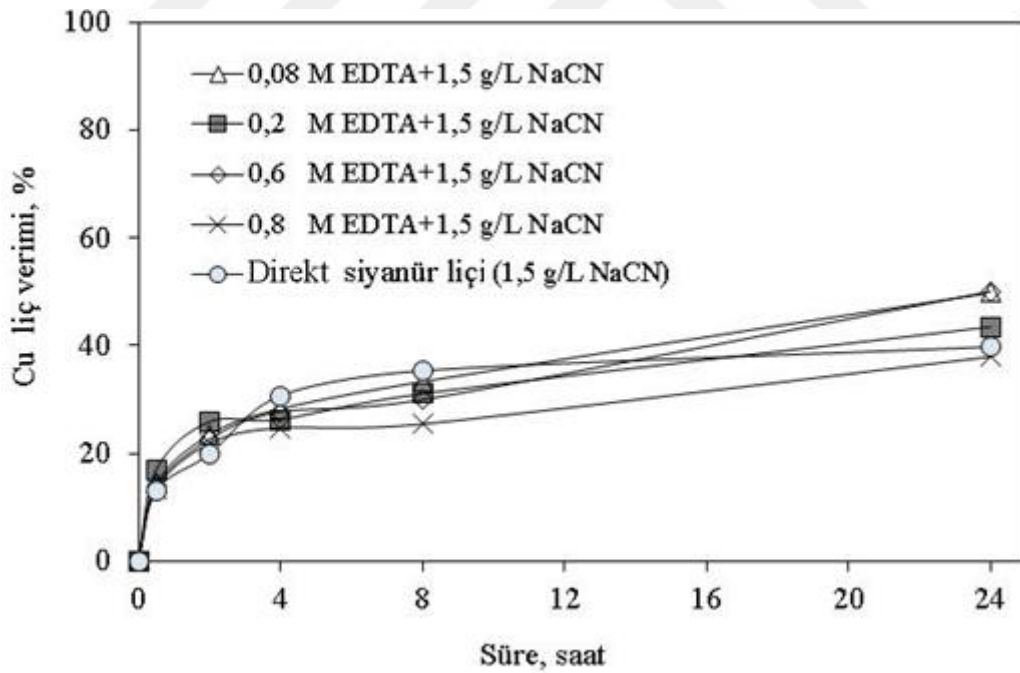
Şekil 47. EDTA ile ön yıkama işlemi sonrasında siyanür liçine ait (1,5 g/L NaCN) siyanür tüketimleri

3.2.2. EDTA Katkılı Siyanür Liçi Testleri

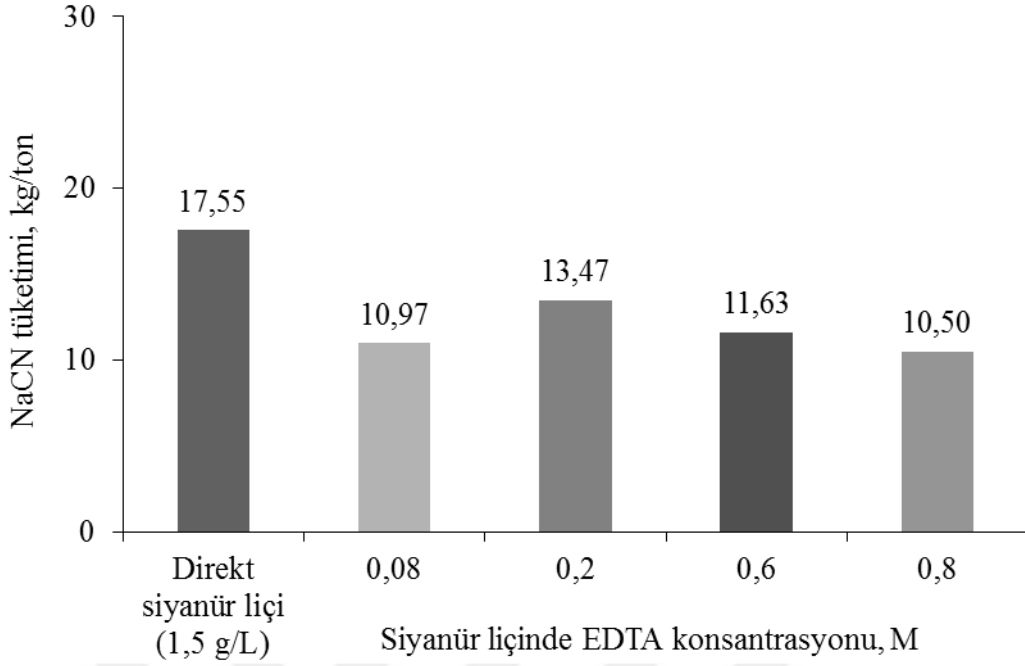
EDTA varlığında siyanür liçi işlemi sonucunda Ag çözünmesi $<10,3\%$ olarak gerçekleşmiştir. EDTA varlığında siyanür liçinin Au çözünme verimine etkisi Şekil 48’de gösterilmiştir. EDTA varlığında siyanür liçinin Cu çözünme verimine etkisi Şekil 49’da gösterilmiştir. Şekil 50’de EDTA varlığında siyanür liçi testlerine ait siyanür tüketimleri verilmektedir. EDTA konsantrasyonunun artmasıyla altın kazanımı $\cong 0,35$ kat artmıştır. EDTA varlığında bakır çözünmesi $43,5-50\%$ arasında değişmiştir. EDTA yokluğunda yapılan direkt siyanür liçindeki reaktif tüketimleri ile kıyaslandığında EDTA varlığında daha düşük (1,67 kata varan) tüketimler elde edilmiştir (Şekil 50).



Şekil 48. EDTA varlığında siyanür liçinin Au çözünme verimine etkisi (d_{80} : 60 μm , 1,5 g/L NaCN, %25 ağırlık katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



Şekil 49. EDTA varlığında siyanür liçinin Cu çözünme verimine etkisi (d_{80} : 60 μm , 1,5 g/L NaCN, %25 ağırlık katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)

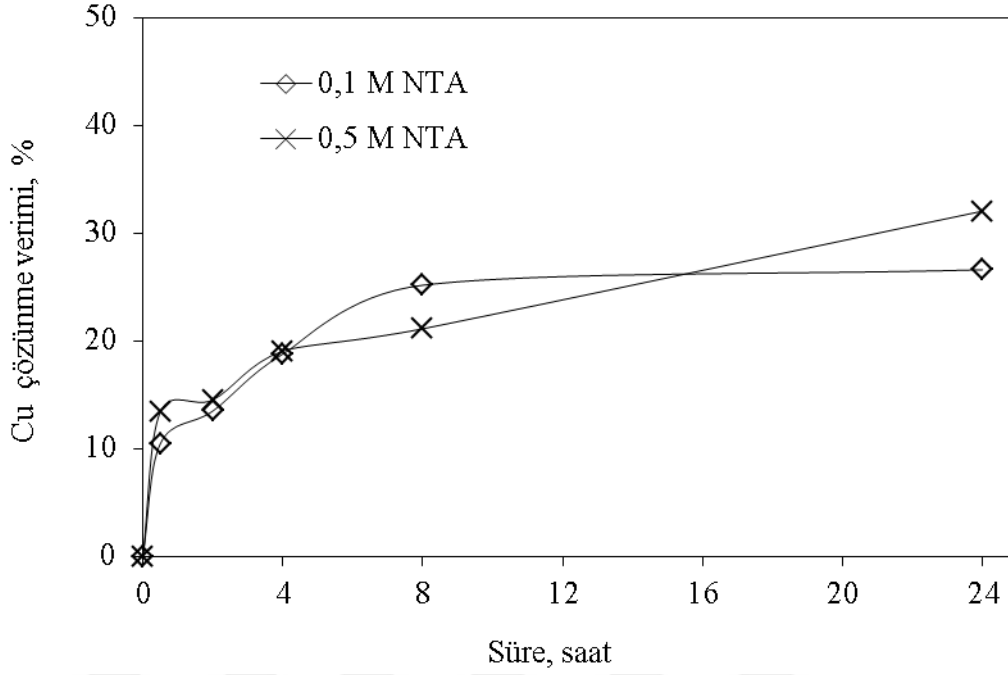


Şekil 50. Değişen EDTA konsantrasyonları varlığında siyanür liçi testlerine ait siyanür tüketimleri

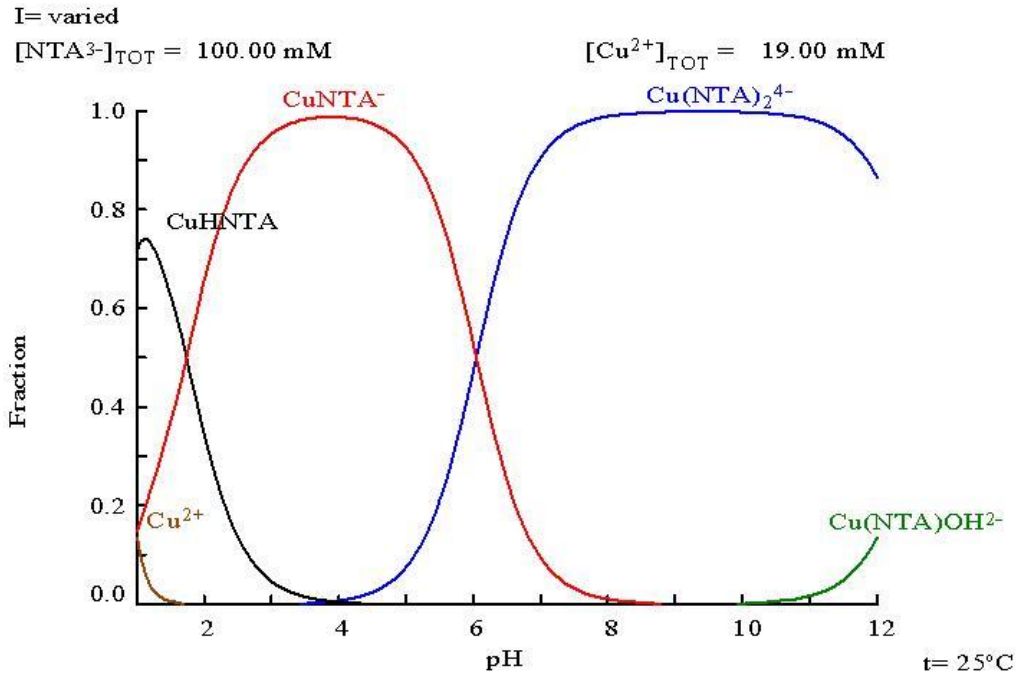
3.3. NTA Katkılı Liç Testleri

3.3.1. NTA ile Ön Yıkama Testleri

Bu testlerde de NTA çözeltileri kullanılarak takip eden siyanür liçi aşamasından önce bakırın uzaklaştırılması hedeflenmiştir. NTA çözeltileri ile ön yıkama işlemi sonunda Au çözünmesi gerçekleşmemiştir. En yüksek NTA konsantrasyonunda (0,5 M NTA) Ag çözünmesi %7,38, Zn çözünmesi <%4,71 ve Fe çözünmesi ise <%2,1 olarak gerçekleşmiştir. 24. saat sonunda bakırın %32,7'si çözülmüştür. Şekil 51'de NTA ile ön yıkama işleminin Cu çözünme verimine etkisi sunulmuştur. NTA'nın pH'ya bağlı olarak bakır ile oluşturduğu kompleksler Şekil 52'de görülmektedir. Türlenme grafiği 0,1 M NTA ile yapılan testteki bakır konsantrasyonu dikkate alınarak oluşturulmuştur. Bakır NTA ile geniş bir pH aralığında kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Test koşullarında (pH 11) bakır baskın olarak $\text{Cu}(\text{NTA})_2^{4-}$ kompleksi halinde bulunmaktadır.

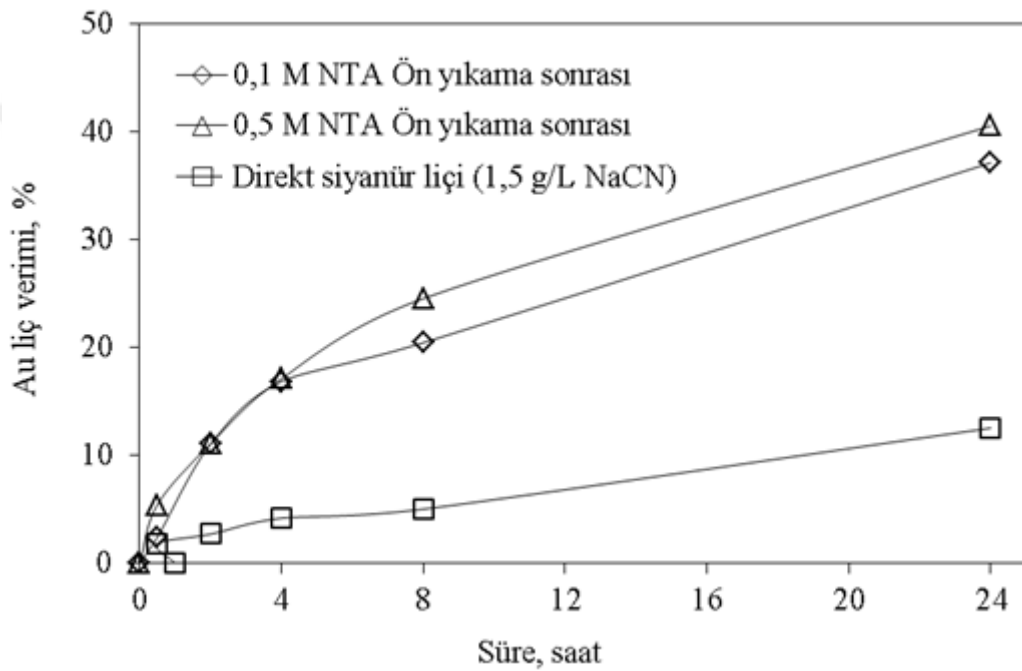


Şekil 51. NTA ile ön yıkama işleminin Cu çözünme verimine etkisi (d_{80} : 60 μm , Hava: 1,8 L/dk, %25 ağ/h katı oranı, pH 11)

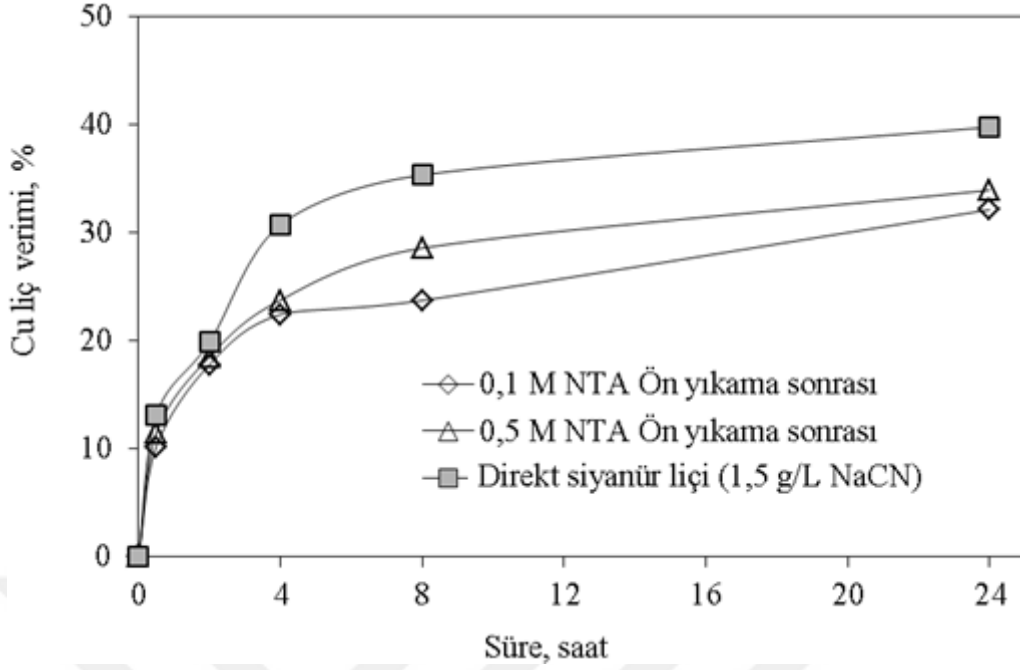


Şekil 52. Bakır-NTA komplekslerinin pH'a bağlı türleme grafiği ($\text{Cu}^{+2} = 1,2 \text{ g/L}$ (0.019 mM), $\text{NTA}^3 = 0,1 \text{ M}$, 25°C) (MEDUSA, 2009).

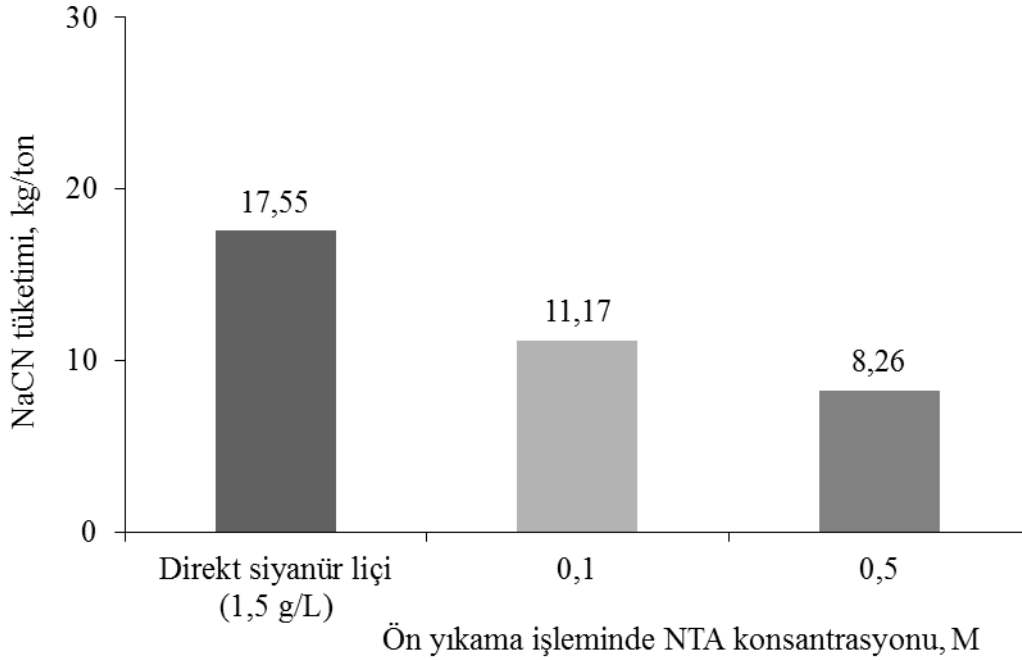
NTA ile ön yıkama sonrasında yapılan siyanür liçi testlerine ait altın kazanımları Şekil 53'te sunulmuştur. NTA çözeltileri ile ön yıkama işlemi sonunda uygulanan siyanür liçinde 24. saat sonunda Ag çözünmesi $<10,3$ olarak gerçekleşmiştir. Şekil 54'te Cu çözünmesi verilmiştir. Şekil 55'te NTA ile ön yıkama işlemi sonrasında yapılan siyanür liçi testlerine ait siyanür tüketimleri verilmektedir. NTA ile ön yıkama sonra yapılan siyanür liçi testlerinde direkt siyanür liçine göre daha düşük siyanür tüketimleri (1,12 kat) elde edilmiştir. Reaktif tüketimindeki bu azalma ön yıkama aşamasında bakırın bir kısmının uzaklaştırılmasına bağlanmaktadır.



Şekil 53. NTA ile ön yıkama işlemi sonrasında siyanür liçinin Au çözünme verimine etkisi (d_{80} : 60 μm , 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



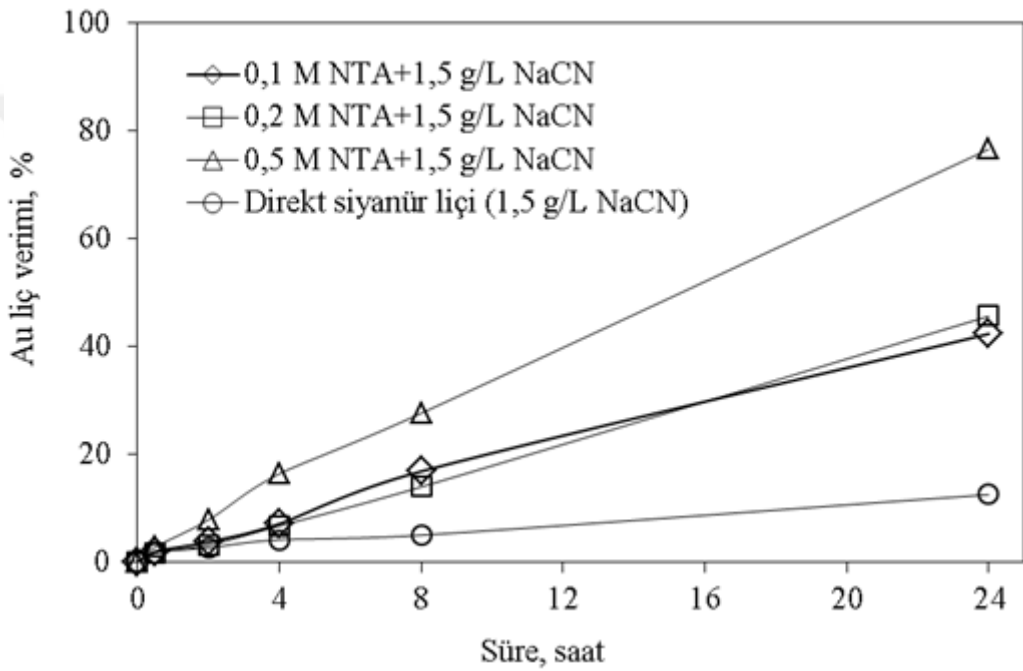
Şekil 54. NTA ile ön yıkama işlemin sonrasında siyanür liçinin Cu çözünme verimine etkisi (d_{80} : 60 μ m, 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



Şekil 55. NTA ile ön yıkama işlemi sonrasında uygulanan siyanür liçi testlerine ait (1,5 g/L NaCN) siyanür tüketimleri.

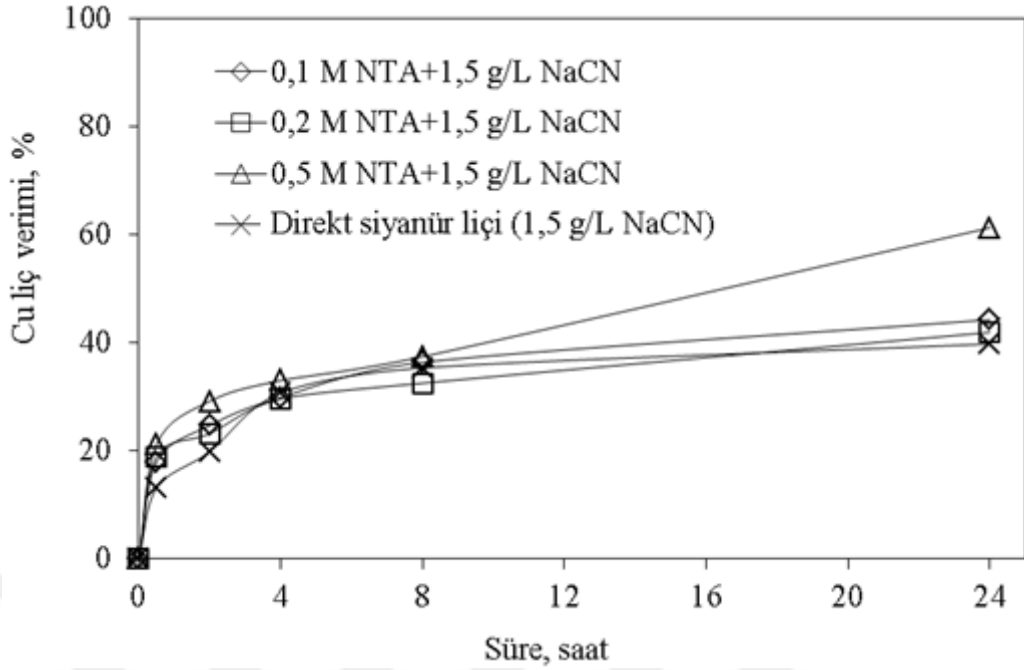
3.3.2. NTA Katkılı Siyanür Liçi Testleri

NTA varlığında siyanür liçi işlemi sonucunda Ag çözünmesi $<10,4$ olarak gerçekleşmiştir. NTA varlığında siyanür liçinin Au çözünme verimine etkisi Şekil 56'da ve NTA varlığında siyanür liçinin Cu çözünme verimine etkisi Şekil 57'de verilmektedir. NTA varlığında siyanür liçi testlerine ait siyanür tüketimleri Şekil 58'de verilmektedir.

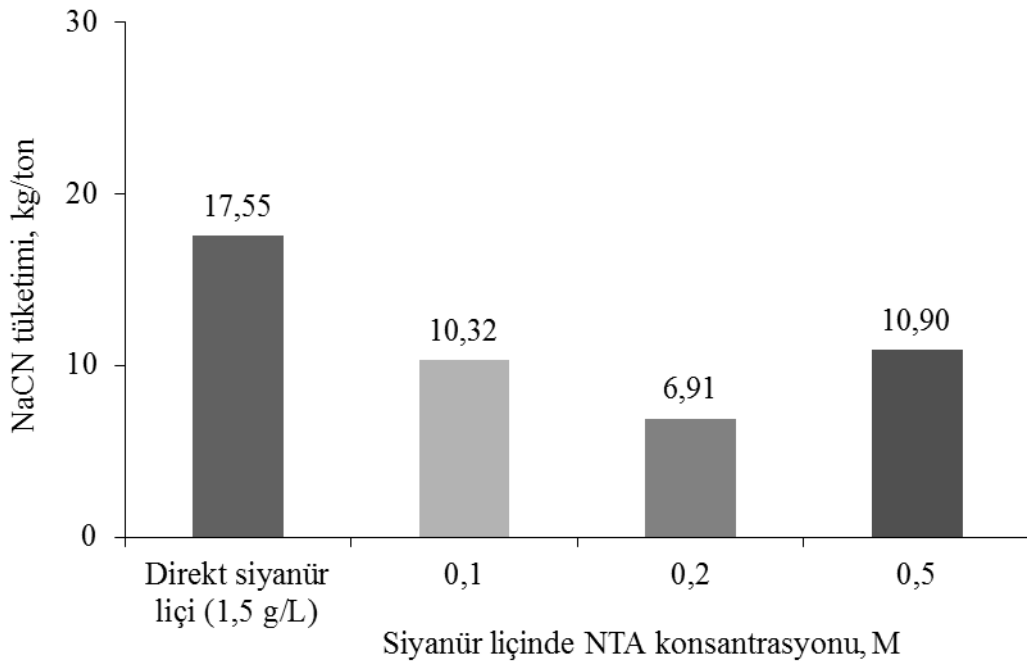


Şekil 56. NTA varlığında siyanür liçinin Au çözünme verimine etkisi (d_{80} : 60 μ m, 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)

NTA varlığı siyanür liçinde altın kazanımını önemli oranda arttırmıştır. NTA konsantrasyonunun 0,1 M'dan 0,5 M'a artırılması ile altın kazanımı %42,3'ten %76,6'ya yükselmiştir. NTA varlığında bakır çözünmesi %41,9-61,3 seviyesinde gerçekleşmiştir. Reaktif tüketimi NTA varlığında 0,1 M ve 0,5 M için sırasıyla 1,61-2,54 kat azalmıştır (Şekil 58).



Şekil 57. NTA varlığında siyanür liçinin Cu çözünme verimine etkisi (d_{80} : 60 μm , 1,5 g/L NaCN, %25 ağ/h katı oranı, Hava: 1,8 L/dk, pH 11)



Şekil 58. Değişen NTA konsantrasyonları varlığında siyanür liçi testlerine ait siyanür tüketimleri

4. SONUÇLAR

Refrakter Mastra (Gümüşhane) cevherinden direkt siyanür liçi ile birlikte siyanür konsantrasyonu ve havanın etkisinin altın çözünmesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Direkt siyanür liçi testleri ile düşük siyanür konsantrasyonunda (1,5 g/L NaCN) düşük altın kazanımı (%12,53) ve yüksek siyanür tüketimi (17 kg/ton) belirlenmiştir. Yüksek siyanür konsantrasyonlarında (5 g/L NaCN) yüksek altın kazanımları (%92,9) elde edilmiştir ancak reaktif tüketimi yüksek olduğu için maliyet ve çevresel risk açısından bu koşulda liç işleminin uygun olmadığı değerlendirilmektedir. Bakır içeriği yüksek refrakter altın cevherlerinin direkt siyanür liçi işlemi yerine ön işlem ile muamele yapıldıktan sonra liç işlemine tabi tutulması incelenmiştir. Siyanür ile ön yıkama çalışmaları yapılmış olup ilk dört saatlik liç işleminde altının çözünmediği bakırın sistemden seçimli olarak uzaklaştırılabildiği ön yıkama sonrası siyanür liçi (1,5 g/L NaCN, 24 saat) kazanımının arttırıldığı (%66,8) ve siyanür tüketiminin azaldığı belirlenmiştir. Alternatif olarak bakırın uzaklaştırılması işlemi için EDTA veya NTA katkı maddeleri ile ön liç veya siyanür liçi testleri yürütülmüştür. Özellikle EDTA katkı maddesi ile ön yıkama işleminden sonra (bakırın %43,6'sı uzaklaştırılmış) siyanür liçinde %82,2 altın kazanımı elde edilmiştir. EDTA varlığında siyanür liçinde %83,1 altın kazanımı ve \cong 12 kg/ton NaCN tüketimi ile liç performansında artış sağlanmıştır. Direkt siyanür liçlerine kıyasla %50-60 oranında siyanür tüketimleri azalmıştır.

Sonuç olarak, bakır içeriği yüksek refrakter altın içeren cevherler için EDTA katkı maddesi varlığında ön işlemlerin ve direkt siyanür ile birlikte liç işleminde EDTA varlığının liç işlemlerinde sorun yaratan bakırın uzaklaştırılmasında etkili olduğu görülmektedir. Siyanür ön yıkama işlemleri ve katkı maddeleriyle ön yıkama ve katkı maddeleri varlığında siyanür liçi işlemleri sonrasında yüksek Au verimleri elde edilmiştir. Ülkemizde son yıllarda büyük bir gelişme gösteren altın madenciliğinde, mevcut ve yeni aramalarla birlikte ortaya çıkarılmış ve çıkarılacak olan özellikle bakır içeriği yüksek refrakter altın cevherlerinin değerlendirilmesinde, katkı maddelerinin siyanür liçi ile birlikte uygulanmasıyla ekonomik altın kazanımlarının elde edilebileceği ön görülmektedir.

5. ÖNERİLER

Katkı maddeleri varlığında gerçekleştirilen siyanür liç testlerinde direkt siyanür liçi testine göre daha yüksek Au/Ag verimleri elde edilmesine rağmen en yüksek verim %82,3 ile sınırlı kalmıştır. Kabul edilebilir kazanımlara (>%90) ulaşabilmek için bu durumun nedenlerinin irdelenmesi gerekmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlardaki testler uzun liç sürelerinde incelenmelidir. Ayrıca, katkı maddelerinin liç sonrası işlemlere (adsorpsiyon, desorpsiyon, siyanür bozundurma vd.) etkisinin belirlenmesi için bu aşamalara yönelik detayların testlerin yürütülmesi önerilmektedir.



6. KAYNAKLAR

- Adams, M., 2016. Gold Ore Processing, 2nd Edition, Project Development and Operations, Elsevier Science.
- Afenya, P.M., 1991. Treatment of Carbonaceous Refractory Gold Ores, Minerals Engineering, 4,7-11, 1043-1055.
- Akçıl A. ve Çiftçi H., 2009. Refrakter Altın Cevherlerine Uygulanan Ön İşlemler, Madencilik, 48,1, 17-30.
- Alp, İ., Celep, O., Tüysüz, N., Vıçıl, M. ve Lermi, A., 2003. Mineralojik Yapının Cevher Zenginleştirme İşlemine Etkisi: Mastra ve Kaletaş (Gümüşhane) Altın Cevherleri Üzerine Örnek Çalışma, Proceedings of the 18th Mining Congress of Turkey, Antalya, 147-153.
- Altıntepe, M., 2003. Altının farklı liç çözeltilerinde çözünme davranışı, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aylmore, M.G., 2016. Thiosulfate as an Alternative Lixiviant to Cyanide for Gold Ores. In: M.D. Adams (Ed.), Advances in Gold Ore Processing. Elsevier Science, 485-523.
- Andrew C.G., Greg W.D., Matthew J.S. ve Paul R.H., 2003. Leaching and Recovery of Gold Using Ammoniacal Thiosulfate Leach Liquors-A Review, Hydrometallurgy, 69, 1-21.
- Asamoah, R.K., Amankwah, R.K. and Addai-Mensah, J., 2014. "Cyanidation of Refractory Gold Ores: A Review", UMaT Biennial International Mining and Mineral Conference, 3, 204.
- Bas, A.D., Yazıcı, E.Y. ve Deveci H., 2012. Treatment of Copper Rich Gold Ores by Ammonia Assisted Cyanide Leaching, XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC). New Delhi, India, 356-365.
- Baş, A.D., Yazıcı, E.Y. ve Celep, O., 2013. Altın Metalürjisinde Yeni Gelişmeler, Madencilik TMMOB Maden Mühendisleri Odası Dergisi, 52,1.
- Bayraktar, İ., ve Yarar, B., 1985. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi ve Altının Ekstraksiyonu, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 9. Kongresi, Mayıs, Ankara, Bildiriler Kitabı, 75-96.

- Bhappu, R.B., 1990. Hydrometallurgical Processing of Precious Metal Ores, Miner Process Extr. Metall. Rev., 6, 67-80.
- Botz, M., Kaczmarek, A. ve Orser, S., 2011. Managing Copper in Leach Solution at the Çöpler Gold Mine: Laboratory Testing and Process Design, Miner. Met. Process. J., 28, 133-138.
- Breuer, P.L., Sutcliffe, C.A. ve Meakin, R.L., 2011. Cyanide Measurement by Silver Nitrate Titration: Comparison of Rhodanine and Potentiometric End-Points, Hydrometallurgy, 106, 135-140.
- Celep, O., Baş, A. D., Yazıcı, Y. E. ve Deveci, H., 2018. Altın Cevherlerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Mikro Analitik Yöntemler, Madencilik, 57,4 281-298.
- Celep, O. ve Alp İ., 2010. Refrakter Akoluk Au-Ag Cevherinin Karıştırmalı Değirmen ile İnce Öğütülmesi, Madencilik, 49,2, 41-52.
- Celep, O., 2005. Mastra ve Kaletaş(Gümüşhane) Cevherlerinden Altın Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Celep, O., 2004. Processing of Gold from Mastra (Gümüşhane-Turkey) Ore by Knelson Gravity Concentrator, 4 th International Conference of Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection, SGEM, June, Bulgaria, 259-266.
- Celep, O., 2011. Refrakter Cevherlerden Siyanür Liçi İle Altın ve Gümüş Kazanımında Alkali Ön İşlemlerin Uygulanması, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Celep, O., 2015. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi, 220, Türkçe.
- Celep, O., Altınkaya, P., Yazıcı E.Y., and Deveci H., 2015. Recovery of Silver From an Arsenical Silver Ore by Knelson Concentrator and Cyanide Leaching, 24th International Mining Congress and Exhibition of Turkey-IMCET'15 April, Antalya, Turkey, 14-17, 1194-1198
- Celep, O., 2008. Alp, İ. ve Deveci, H., 2008. Application of Diagnostic Leaching Technique for Refractory Gold Ores, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16, 77-87.
- Celep, O. ve Alp, İ., 2010. Refrakter Akoluk Au-Ag Cevherinin Karıştırmalı Değirmen ile İnce Öğütülmesi, Madencilik, 49,2, 41-52.
- Celep, O., Alp, İ., Deveci, H. ve Yılmaz, T., 2005. Characterisation of Refractory Behaviour of Kaletaş (Turkey) Gold Ore by Ultrafine Grinding and Diagnostic Leaching, 5th Int. Conf. of Modern Management of Mine Producing, Geology and Env. Protection-SGEM, April, Bulgaristan, Bildiriler Kitabı, 169-176.

- Çelik H., Mordoğant, H. ve İpekoğlt, Ü., 1997. Siyanürlü Altın Üretim Tesisi Atıklarının Arıtma Yöntemleri, Madencilik Dergisi, 36,1 (1997) 33-45.
- Çelik, H., 2005. Refrakter Altın Cevherlerinin/Konsantrelerinin Ön İyileştirilmesinde Biyooksidasyon Yönteminin Kullanımı, Madencilik Dergisi, 44,3, 35-46.
- Dai, X., Simons, A., Breuer, P., 2012. A Review of Copper Cyanide Recovery Technologies for the Cyanidation of Copper Containing Gold Ores. Miner. Eng. 25, 1–13.
- Eivazihollagh, A., 2018. Metal-Chelate Complexes in Alkaline Solution: On Recovery Techniques and Cellulose-based Hybrid Material Synthesis, Faculty of Science, Technology and Media Thesis for Doctoral Degree in Chemical Engineering Mid Sweden University Sundsvall.
- Eksteen, J.J., Oraby, E.A. ve Tanda B., 2016. An Alkaline Glycine-Based Process for Copper Recovery and Iron Rejection from Chalcopyrite, IMPC 28th International Mineral Processing Congress.
- Firidin, G. ve Kargin, F., 2016. Bakır ve Bakır+EDTA Karışımlarının Oreochromis Niloticus'un Kan Dokusundaki Antioksidant Parametrelere Etkisi, Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi, 9,2, 10-15.
- Fleming, C.A., 2010. Cyanide Management in the Gold Industry, SGS Minerals Services, Technical Paper.
- Fleming, C.A., 2011. Dealing with Cyanide-Soluble Copper in the Gold Mining Industry, Fray International Symposium on Metals and Materials Processing in a Clean Environment, Mexico, 173–190.
- Güneş N. ve Akçıl A., 1997. Altın Kazanımında Kimyasal Proseslerin İncelenmesi , PA.Ü. Mühendislik Bilimleri Dergisi, 3,2, 389-392.
- Habashi, F., 1967. Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution, Montano College of Mineral Science and Technology, Butte, Montana, April Bulletin, 59.
- Habashi, F., 1999. Textbook of Hydrometallurgy, 2nd edition, Metallurgie Extractive Quebec.
- Hayes, G.A. ve Corrans I.J., 1992. Leaching of Gold-Copper Ores Using Ammoniacal Cyanide, Proceedings of International Conference on Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals, Melbourne, Australasian Inst Min Metall, 349–353.
- Hedjazi, F. ve Monhemius, A.J., 2013. Copper-Gold Ore Processing with Ion Exchange and SART Technology at Anglo Asian's Gedabek Mine in Azerbaijan, in: 23rd International Mining Congress & Exhibition of Turkey (IMCET), 16-19 Nisan. Antalya, Türkiye, 1385–1393.

- Hiçdönmez, Ş., 1997. Türkiye’de Altın Madenciliği, II. Ulusal Toksikoloji Kongresi Panel Notları, Antalya, 75-84.
- Jie D., Price, W., Stephen R. and Gordon G. W., 2003. Polym. Int. Recovery of Gold Cyanide Using Inherentlyconducting Polymers, 52, 51–55.
- Kakı, E., 1995. Altının Çözeltiye Alınması İçin Yeni Bir Yöntem, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kesler, S.E., Chryssoulis, S.L. ve Simon, G., 2002. Gold in Porphyry Copper Deposits: Its Abundance and Fate, *Ore Geol. Rev.*, 21, 103–124.
- Kim, J.E. ve Baek K., 2014. Extractive and Oxidative Removal of Copper Bound to Humic Acid in Soil, in *Environmental Science and Pollution Research*, November.
- Komnitsas, C. ve Pooley, F.D., 1989; "Mineralogical Characteristics and Treatment of Refractory Gold Ores", *Minerals Engineering*,
- Koza Altın İşletmeleri Tesis Bilgilendirme Sunumu, 15 Kasım 2011.
- Küçük, S., 2012. Uluslararası Finansal Piyasaların ve Forex Piyasalarının Gelişimi: Türkiye’deki Durumu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Adana.
- La Brooy, S.R., Linge, H. G. ve Walker, G. S., 1994. Review of Gold Extraction from Ores, *Mineral Engineering*, 7,10, 1213-1241.
- Lewis, A., 1982. Gold Geology Basics, *Engineering and Mining Journal*, February.
- Longsdon, M. J., Hagelstein, K. ve Mudder, T. I., 2002. Altın üretiminde siyanür yöntemi, *International Council on Metals and the Environment (ICME)*, 40.
- Lawrence, R.W. ve Bruynesteyn, A., 1983. Biological Preoxidation to Enhance Gold and Silver Recovery from Refractory Pyritic Ores and Concentrates, *CIM Bulletin*, 76, 857, 107.
- Marsden, J.O. ve House, C.L., 2006. The Chemistry of Gold Extraction, SME, Colorado.
- Mark, J., Karen H. ve Mudder, I. 2001. Altın Üretiminde Siyanür Yönetimi, ICME, Kasım.
- MEDUSA., 2009. Software for Chemical Equilibrium Diagrams, 32 bit version. Royal Institute of Technology, Sweden.
- Miller, J.D., Wan, R.Y., ve Diaz, X., 2005. Preg-robbing Gold Ores, *Advances in Gold Ore Processing, Developments in Mineral Processing*, Elsevier, M.D. Adams, ed., Amsterdam, 15, 937-971.
- Mordoğan, H., 1997. Madencilikte Siyanürün Kullanımı, Kimyası ve Arıtım Yöntemleri, Ulusal Toksikoloji Kongresi Panel Notları, Antalya, 55-74.

- Mosher, J.B., 2005. "Comminution Circuits for Gold Ore Processing", Developments in Mineral Processing, Advances in Gold Ore Processing, Chapter 15, 253-277.
- MTA, 2016. Türkiye ve Dünyada Altın, Fizibilite Etütleri Dairesi Başkanlığı, Temmuz.
- Mudder, T.I. ve Botz, M.M., 2001. The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes, 2nd ed. Mining Journal Books Ltd, London.
- Muir, D.M., La Brooy, S.R. ve Fenton, K., 1991. Processing Copper-Gold Ores with Ammonia or Ammonia-Cyanide Solutions, World Gold 1991, 21-25 Nisan, Cairns Qld, 145-150.
- Muir, D.M., 2011. A review of the Selective Leaching of Gold from Oxidised Copper-gold Ores with Ammonia-cyanide and New Insights for Plant Control and Operation, Miner. Eng., 24, 576-582.
- Nan, X., Cai X., and Kong, J. 2014. Pretreatment Process on Refractory Gold Ores with As ISIJ International, 54, 3, 543-547.
- Nodwell, M., Kratochvil, D. ve Lopez, O. 2012. Risk Management and Mitigation for the SART Copper Cyanide Recovery Process, Hydroprocess 2012, Fourth Int. Seminar on Process Hydrometallurgy, Temmuz, Santiago, Chile, 1-7.
- Okyay V., 2014. Madencilikte Yığın Liçi (Heap Leaching) Uygulamaları, Madencilik Türkiye Dergisi, 100-105.
- Oygür, V., 1996. Dünya Altın Madenciliği ve Türkiye'nin Altın Potansiyeli, Jeoloji Mühendisleri Dergisi, 49, 55-62.
- Petruk, W., 2000. Applied Mineralogy in the Mining Industry, Elsevier, 268.
- Sayın, E.Z., 2010. Altın Konsantresinden Doğrudan Liç ile Altın Eldesi, Doktora Tezi, D.E.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Sayiner, B., 2000. Bergama Ovacık Altın Cevherine Tiyosülfat Liçinin Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sayiner, B., Siyanür Liçinde Altının Aktif Karbona Adsorpsiyonunda Çeşitli Metallerin Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
- Sayın, E., Batar, T., Kaya E., ve Tufan B. 2010. Altın Üretiminde Siyanür Tüketiminin Azaltılması İçin Farklı Bir Yöntem: Gravite Zenginleştirme ve Liç Kombinasyonu, Ekoloji, 19, 77, 65-71.
- Sceresini, B., 2005. Gold-copper ores, Mike D. Adams and B.A. Wills (Ed.), Developments in Mineral processing. Elsevier, 789-824.

- Selengil, U., 2005. Gümüşhane-Kaletaş Cevherinden Tiyoüre ile Altın Özütleme Yönteminin Araştırılması, Doktora Tezi, E.O.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- SGS, 2006, Gold Processing. SGS Minerals Services
- Sinclair, W.D., 2007. Porphyry deposits, Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods. Ed: Goodfellow, W.D., Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication 5, 223-243.
- Soleimani, M., Majid, A., Hajabbasi, A.M. ve Borggaard, O., 2010. Comparison of Natural Humic Substances and Synthetic Ethylenediaminetetraacetic Acid and Nitrilotriacetic Acid as Washing Agents of a Heavy Metal-Polluted Soil, Journal of Environmental Quality, May.
- Song, Y., Benamar, A., Ammami, T.M. ve Mezazigh, S., 2016. Effect of EDTA, EDDS, NTA and Citric Acid on Electrokinetic Remediation of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn Contaminated Dredged Marine Sediment, in Environmental Science and Pollution Research, January.
- Syed, S., 2012. Recovery of Gold from Secondary Sources-A Review, Hydrometallurgy, 115,116, 30-51
- Tanda, B.C., 2017. Glycine as a Lixiviant for the Leaching of Low Grade Copper-Gold Ores, Degree of Doctor of Philosophy, Curtin University February.
- Thomas, K.G., 1991. Barrick Gold Autoclaving Processes, In World Gold '91, Cairns, Publ. Series2, Australasian Inst. Min. Metall., Parkville.
- Thomas, K.G., 2005. "Pressure Oxidation Overview", Developments in Mineral Processing, Advances in Gold Ore Processing, Chapter 15, 253-277.
- Toprak, E., Köse, D.A., Şahin, C. ve Büyükgüngör, O., 2010. Cu(II) Metal İyonunun Glisin Amino Asidiyle Yaptığı Kompleksin Sentezi Yapısal Karakterizasyonu, 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak.
- Türkiye Madenciler Derneği, 2002. Dünyada ve Türkiye’de Altın Madenciliği, Cilt:Söz Mücellit, Eylül.
- Ulusoy, U. ve Girgin İ., 1998. Refrakter Cevherlerden Siyanürleme Dışı Altın Üretim Yöntemleri, Madencilik Dergisi, 37,4, 23-33.
- URL-1, <http://altinmadencileri.org.tr/wp-content/uploads/2018/03/Slayt9.png>. 20 Ocak 2019.
- URL-2, <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Altin>. 05 Ocak 2018.

- URL-3, <http://altinmadencileri.org.tr/turkiyedeki-altin-yataklari/>. 18 Şubat 2018
- URL-4, <https://www.slideshare.net/huntpatell/fundamentals-of-flotation>. 12 Mart 2018.
- URL-5, <http://akbelkimya.com.tr/e-d-t-a-183-urun>. 18 Aralık 2018.
- URL-6, <http://www.edta.gen.tr/edta.html>. 18 Aralık 2018.
- URL-7, <https://sciencing.com/what-is-edta-5002665.html>. 19 Aralık 2018
- URL-8, <http://www.imalatansiklopedileri.com/makaleler/detaylar/nitriлотriasetik-asit-ntamsdskullanimi.html>. 19 Aralık 2018.
- URL-9, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/n9877?lang=en®ion=US>.
- URL-10, 2018 http://www.cefic.org/Documents/Other/EAC_broch_NTA_03.pdf.
19 Aralık 2018.
- Ünal İ. H., Tuncel S., Yoleri B. ve Arslan M., 2016. M.T.A., Türkiye ve Dünyada Altın, Fizibilite Etütleri Dairesi Başkanlığı, Temmuz.
- Yazici, E.Y., Celep, O. ve Deveci, H., 2018. Bakırlı Altın Cevherlerinden Altın Kazanımı, Madencilik Türkiye, 75, 146-150.
- Yıldız, N., 2010. Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme, Ertem Basım Yayın Dağıtım Sanayi ve Ticaret Limited Şti., Ankara.
- Yigit, O., 2006. Gold in Turkey—A Missing Link in Tethyan Metallogeny, *Ore Geol. Rev.*, 28, 147–179.
- Yüce, A. E., 1995. Altın-Gümüş İçeren Sülfürlü Bakırlı- Pirit Cevherlerinden Tiyoüre Liçi ile Altın ve Gümüş Kazanımı, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zhou, J., Jago, B., and Martin, C., 2004. Establishing the Process Mineralogy of Gold Ores, *SGS Minerals Technical Bulletin*, 3.
- Xie, F., 2010. Solvent Extraction of Copper and Cyanide from Waste Cyanide Solution, Doktora Tezi, The University of British Columbia, Nisan.

ÖZGEÇMİŞ

Mert KUZU, 1992 yılında Balıkesir Bigadiç ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Cumhuriyet İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini Bigadiç Anadolu Lisesi'nde tamamladı. İlköğrenim ve lise eğitim süreleri içinde atletizm ve voleybol sporlarında birçok bölgesel başarı sağladı. 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği'nde lisans eğitimine başladı. 2011 yılında yabancı dil hazırlık eğitimini ve 2015 yılında bölüm ikincisi olarak lisans eğitimini tamamladı. Mezun olduğu yıl K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda cevher hazırlama üzerine yüksek lisans eğitimine başladı. Lisan ve yüksek lisans eğitimi boyunca bir (1) adet TÜBİTAK projesinde bursiyer ve iki (2) adet KTÜ-BAP projesinde araştırmacı olarak görev yaptı. 2017 yılında yedek subay olarak askerlik hizmetini tamamladı. Aynı yıl içinde açık öğretim Uluslararası Ticaret ve Lojistik Yönetimi 2. lisans eğitim sürecine başladı. 2017 yılı aralık ayında Koza Altın İşletmeleri A.Ş. Mastra Altın Madeni İşletmesi'nde Tesis Mühendisi olarak işe başlamış ve halen aynı işletmedeki mühendislik çalışmasına devam etmektedir. Nişanlı olup orta derecede İngilizce bilmektedir.