

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**





**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 Ana Bilim Dalında  
Saleban MOHAMED MUSE tarafından hazırlanan

REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNİN BASINÇ OKSİDASYONU

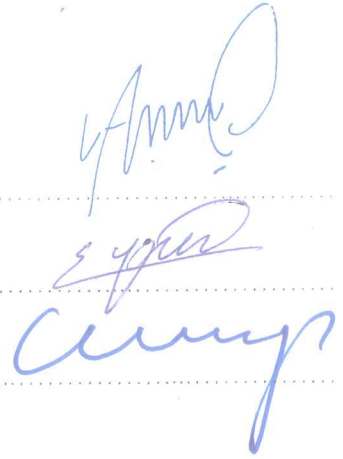
başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 28 / 05 / 2019 gün ve 1806 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak kabul edilmiştir.

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 Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu tezin gerçekleşmesi için maddi destek sağlayan Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı (YTB) nezdinde Türkiye Cumhuriyeti Devleti'ne teşekkürü bir borç bilirim. Bu çalışmamda yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübesi ile her aşamada yön gösterici olan tez danışmanım Doç.Dr. Ersin Yener YAZICI'ya teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımda tecrübelerinden faydalandığım ve her türlü akademik katkıda yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Hacı DEVECİ ve Doç.Dr. Oktay CELEP'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda her zaman yardımcı olan ve yol gösteren Arş. Gör. Fırat AHLATCI ve Arş. Gör.Elif YILMAZ'a teşekkür ederim. XRD analizlerinde yardımlarından dolayı Öğr. Gör.Dr. Fatih ÖZKALAYCI'ye teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını eksik etmeyen çalışma arkadaşlarım Jeoloji Mühendisi Deus Albert Msumange, Maden Yüksek Mühendisi Yasin Lawan İbrahim Boulma Omar, Maden Mühendisi Muhammed Ali TANIDIR, Maden Yüksek Mühendisi Mürsel ORAK'a teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitim hayatım boyunca bana destek olan arkadaşlarım Abdulaziz Artan ve Hamdi Aden'e teşekkür ederim.

Bu günlerimize gelmemizde maddi ve manevi yönden desteğini esirgemeyen Sevgili Ailem'e teşekkür ederim.

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Refrakter Altın Cevherlerinin Basınç Oksidasyonu” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI'nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, 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.



Saleban Mohamed Muse

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No.

ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IX
TABLolar LİSTESİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Siyanür Liçi ile Altın Kazanımı.....	4
1.3. Refrakter Altın Cevherleri ve Uygulanan Ön İşlemler.....	8
1.3.1. Kavurma.....	11
1.3.2. Biyooksidasyon.....	11
1.3.3. Kimyasal Oksidasyon.....	13
1.3.4. İnce Öğütme.....	13
1.3.5. Basınç Oksidasyonu.....	14
1.3.5.1. Alkali Basınç Oksidasyon.....	20
1.3.5.2. Asidik Basınç Oksidasyon.....	21
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	30
2.1. Malzeme ve Ön Hazırlık İşlemleri.....	32
2.2. Malzeme Karakterizasyonu.....	33
2.3. Ön Asit Yıkama İşlemi.....	34
2.4. Basınç Oksidasyonu (POX).....	35
2.5. Siyanür Liçi Testleri.....	37
2.6. Analiz Yöntemleri.....	38
2.6.1. Katıdan Analiz.....	38
2.6.2. Siyanür Tayini.....	38

2.6.3.	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) Analizleri .....	39
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA .....	41
3.1.	Direkt Siyanür Liç Testleri .....	41
3.2.	Ön Asit Yıkamanın Siyanür Liçine Etkisi .....	44
3.3.	Basınç Oksidasyonu Testleri.....	47
3.3.1.	Asit Konsantrasyonunun Etkisi.....	47
3.3.2.	Sıcaklık Etkisi .....	52
3.3.3.	Oksijen Basıncının Etkisi.....	54
3.3.4.	Sürenin Etkisi.....	57
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	60
5.	KAYNAKLAR .....	62
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

## REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNİN BASINÇ OKSİDASYONU

Saleban Mohamed Muse

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI  
2019, 65 Sayfa, 4 Sayfa Ek

Günümüzde, serbest altın cevherlerinin tükenmesiyle birlikte refrakter özellikteki cevherlere (doğrudan siyanür liçinde  $<90$  Au kazanımı) olan ilgi sürekli artmaktadır. Sülfürlü minerallerin içerisinde kapanım halinde bulunan altın/gümüşü açığa çıkarmak amacıyla sülfürleri oksitlemek için liç öncesi basınç oksidasyonu, kavurma ve biyooksidasyon yöntemleri önerilmektedir. Basınç oksidasyonu yüksek ilk yatırım/işletme maliyetlerine rağmen yüksek etkinliği nedeniyle tercih edilmektedir. Bu çalışmada, refrakter özellikte (siyanür liçinde  $<74,4$  Au) bakır içeriği nispeten yüksek ( $0,30$ ) piritik bir altın cevherinin ( $d_{80}=79$   $\mu\text{m}$ ) siyanür liçi öncesinde piriti oksitlemek amacıyla asidik basınç oksidasyonu test edilmiştir. Basınç oksidasyonunda sıcaklık ( $180-220^{\circ}\text{C}$ ), oksijen basıncı ( $p_{\text{O}_2}=5-10$  bar), süre ( $30-120$  dk.) ve asit konsantrasyonu ( $20-50$  g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Oksidasyon öncesi ön asit yıkama işleminin de ( $20-50$  g/L) etkisi ayrı olarak test edilmiştir. Basınç oksidasyonunda sıcaklık, oksijen basıncı, süre ve asit konsantrasyonundaki artış takip eden siyanür liçinde daha yüksek altın kazanımlarına ulaşılmasını sağlamıştır. Basınç oksidasyonu sonunda elde edilen katıdan yapılan piritik kükürt ( $\%S$ ) ve XRD analizleri sülfür oksidasyonundaki artışı desteklemektedir. Uygun koşullarda; ön asit yıkama işlemi ( $50$  g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sonrası otoklavda ( $220^{\circ}\text{C}$ ,  $50$  g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 saat) bakırın  $95,9$ 'u uzaklaştırılmıştır. Takip eden siyanür liçinde ( $2$  g/L NaCN) altının  $97,4$ 'ü kazanılmıştır. Elde edilen bulgular, basınç oksidasyonu yönteminin bu çalışmada kullanılan refrakter altın cevherinden altın kazanımını artırmak ( $>90$ ) için kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Altın, Refrakterlik, Bakır, Pirit, Siyanür liçi, Basınç oksidasyonu.



Master Thesis

SUMMARY

PRESSURE OXIDATION OF REFRACTORY GOLD ORES

Saleban Mohamed Muse

Karadeniz Technical University

The Graduate School of Natural and Applied Sciences

Mining Engineering Graduate Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ersin Yener YAZICI

2019, 65 Pages, 4 Pages Appendix

Due to the depletion of free gold ores, the interest in the refractory gold ores (<90% Au recovery in direct cyanide leaching) is constantly increasing. Pressure oxidation, roasting and biooxidation methods are recommended for oxidizing sulphides in order to release gold / silver locked in sulfide minerals. Pressure oxidation is preferred due to its high efficiency despite its high initial investment / operating costs. In this study, acidic pressure oxidation was tested in order to oxidize pyrite in a refractory gold ore (direct cyanide leaching offered <74.4% Au ( $d_{80} = 79 \mu\text{m}$ )) with a relatively high copper content (0.30%) prior to cyanide leaching. The effects of temperature (180-220°C), oxygen pressure ( $p\text{O}_2 = 5\text{-}10 \text{ bar}$ ), residence time (30-120 min.) and acid concentration (20-50 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) parameters were investigated. The effect of acidulation (20-50 g/L) before the oxidation was tested separately. Increasing the temperature, oxygen pressure, residence time and acid concentration in pressure oxidation resulted in higher gold recoveries in subsequent cyanide leaching. Pyritic sulfur (S%) and XRD analyzes from the solids obtained at the end of the pressure oxidation confirmed the increase in sulfur oxidation. Under suitable conditions; 95.9% of the copper was removed in the autoclave (220°C, 50 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 hour) after the acidulation process (50 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Subsequent cyanide leaching (2 g/L NaCN) yielded 97.4% of gold. The results showed that pressure oxidation method can be used to enhance the gold recovery (>90%) from the refractory gold ore used in this study.

**Key Words:** Gold, Refractoriness, Copper, Pyrite, Cyanide leaching, Pressure oxidation,

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa No.

Şekil 1 .	Altının kullanım alanları (MTA, 2016).....	2
Şekil 2 .	Altın fiyatlarındaki değişim (2000-2018) (URL-1, 2019).....	2
Şekil 3 .	Dünya altın rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (MTA, 2016).....	3
Şekil 4 .	Altın üretiminin ülkelere göre dağılımı (MTA, 2016).....	3
Şekil 5 .	Dünyada üretilen siyanürün madencilikte kullanım oranı (Logsdon vd., 1999).....	5
Şekil 6 .	pH'ya bağlı olarak CN <sup>-</sup> /HCN dengesi (Logsdon, vd., 1999).....	6
Şekil 7 .	Altın cevherlerinin sınıflandırılması (La Brooy vd., 1994).....	8
Şekil 8 .	Refrakter altın cevherleri için önerilen ön hazırlık işlemleri (La Brooy vd., 1994).....	10
Şekil 9 .	Refrakter altın cevherlerinde uygulanan ön işlemler ve liç yöntemleri (Celep, 2011; Marsden ve House, 2006).....	10
Şekil 10 .	İnce öğütmenin altın liç verimine etkisi (1.5 g/L NaCN, pH 10.5, 25±3°C, hava akış hızı: 1,8 L/dk., katı oranı: %20; karıştırma hızı: 600 rpm) (Celep, vd., 2016).....	14
Şekil 11 .	Yatay otoklav şematik görünümü (Fleurialt, 2016).....	15
Şekil 12 .	Basınç oksidasyonun tipik uygulama akım şeması.....	16
Şekil 13 .	Sülfürlerin pH 3'ün altında sıcaklığa bağlı oksidasyon derecesi (Marsden ve House, 2006).....	17
Şekil 14 .	Sıcaklığa bağlı pirit oksidasyonu (Long ve Dixon, 2004).....	18
Şekil 15 .	Barrick refrakter altın cevherinin basınç oksidasyon devresi akım şeması (Thomas, 2005).....	21
Şekil 16 .	pH ve sıcaklığa bağlı olarak jarosit, hematit ve götit oluşum bölgeleri (Choque vd., 2016).....	22
Şekil 17 .	Cambell madenin basınç oksidasyonu şeması (Thomas, 2005).....	23
Şekil 18 .	Çöpler altın madeninin akım şeması.....	24
Şekil 19 .	Flotasyon konsantrelerine uygulanan doğrudan ve basınç oksidasyonu sonrası siyanür liçi verimleri karşılaştırılması.....	25
Şekil 20 .	Cevher numunelerine uygulanan doğrudan ve basınç oksidasyonu sonrası siyanür liçi verimlerin karşılaştırılması.....	26
Şekil 21 .	Refrakter altın cevherlerine uygulanan basınç oksidasyonu, sıcak-kireç ve siyanür liçi içeren akım şeması (Fleming, 2010).....	29
Şekil 22 .	Efemçukuru altın yataklarının yer bulduru haritası (URL-4, 2019).....	30
Şekil 23 .	Efemçukuru tesisi proses akım şeması (Eldorado Gold, 2007).....	30
Şekil 24 .	Deneysel çalışmaların akım şeması.....	31
Şekil 25 .	Otomatik numune bölünücü.....	32
Şekil 26 .	Malzemenin tane boyut analizi.....	33
Şekil 27 .	Konsantre numunesinin XRD analizi.....	34
Şekil 28 .	Nüve NF 400 santrifüj cihazı.....	35

Şekil 29 .	AMAR marka otoklav (2 L hacimli model) (URL-5, 2019).....	36
Şekil 30 .	Çoklu mekanik karıştırılmalı liç düzeneği .....	37
Şekil 31 .	Çözündürme için kullanılan ısıtıcı tabla.....	38
Şekil 32 .	Çözeltilerden metal analizinde kullanılan Perkin Elmer AAnalyst 400 atomik absorpsiyon spektrometresi. ....	40
Şekil 33 .	Direkt sodyum siyanür liçinde altının çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	42
Şekil 34 .	Direkt sodyum siyanür liçinde gümüşün çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	42
Şekil 35 .	Direkt siyanür liçinde bakırının çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11 ). ....	43
Şekil 36 .	Direkt siyanür liçinde siyanür tüketimleri (24 sa., Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	43
Şekil 37 .	Ön asit yıkama (Asit konsantrasyonu: 20 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Karıştırma hızı: 600 dev/dk, 20±3°C, katı oranı: %25).....	44
Şekil 38 .	Ön asit yıkama (Asit konsantrasyonu:50 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Karıştırma hızı: 600 dev/dk, 20±3°C, katı oranı: %25).....	44
Şekil 39 .	Ön asit yıkama sonrası siyanür liçinde altının çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	45
Şekil 40 .	Ön asit yıkama sonrası siyanür liçinde gümüş çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	46
Şekil 41 .	Ön asit yıkama sonrası siyanür liçinde bakırının çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	46
Şekil 42 .	Asit konsantrasyonunun bakır/demir çözünme verimine ve piritik kükürt oksidasyonuna (%) çözünme verimine etkisi (Süre: 1saat, pO <sub>2</sub> : 10 bar, katı oranı: %15). ....	47
Şekil 43 .	POX sonrası siyanür liçinde altının çözünme verimleri (Karıştırma hızı:600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11). ....	48
Şekil 44 .	POX sonrası siyanür liçinde gümüş çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	48
Şekil 45 .	POX sonrası siyanür liçinde bakırının çözünme verimleri (Karıştırma hızı:600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11). ....	49

Şekil 46 .	Asit konsantrasyonu bakır/demir çözünme verimine etkisi; (Süre: 1 saat, pO <sub>2</sub> : 10 bar, katı oranı: 15%, karıştırma hızı:600 dev/dk, Sıcaklık: 200°C).....	49
Şekil 47 .	Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde altının çözünme verimleri (Karıştırma hızı:600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	50
Şekil 48 .	Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde gümüşün çözünme verimleri (Karıştırma hızı:600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	51
Şekil 49 .	Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde bakırın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	51
Şekil 50 .	Sıcaklığın bakır/demir çözünme verimine ve piritik kükürt oksidasyonuna (%) etkisi (Asit konsantrasyonu: 50 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Süre: 1saat, pO <sub>2</sub> : 10 bar, katı oranı: %15 ). .....	52
Şekil 51 .	Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde altın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	53
Şekil 52 .	Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde gümüşün çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	53
Şekil 53 .	Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde bakırın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	54
Şekil 54 .	Oksijen basıncının bakır/demir çözünme verimine ve piritik kükürt oksidasyonuna (%) etkisi (Asit konsantrasyonu: 50 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Süre: 1 saat, Sıcaklık: 200°C, katı oranı: %15).....	55
Şekil 55 .	Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde altın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	55
Şekil 56 .	Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde gümüşün çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	56
Şekil 57 .	Ön asit yıkama ve POX sonrası sodyum siyanür liçinde bakırın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).....	56
Şekil 58 .	Sürenin bakır/demir çözünme verimine ve piritik kükürt oksidasyonuna (%) etkisi (Asit konsantrasyonu: 50 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Sıcaklık: 200°C, pO <sub>2</sub> : 10 bar, Katı oranı: %15) .....	57
Şekil 59 .	Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde altın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, 20±3°C, katı oranı: %25, pH: 10,5-11).....	58

- Şekil 60 . Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde gümüş çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk,  $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ , katı oranı: %25, pH: 10,5-11). ..... 58
- Şekil 61 . Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde bakırın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk,  $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ , katı oranı: %25, pH:10,5-11). ..... 59



## TABLolar LİSTESİ

### Sayfa No.

Tablo 1.	Altının genel özellikleri.....	1
Tablo 2.	Türkiye’deki altın madenleri (Ahlatcı, 2016; Celep, 2011; URL-2, 2018).....	4
Tablo 3.	Siyanüre alternatif çözücü sistemler (Ahlatcı vd., 2017; Hilson ve Monhemius, 2006).....	7
Tablo 4.	Altının kazanma verimine bağlı olarak refrakterlik derecesi (La Brooy vd., 1994).....	9
Tablo 5.	Refrakter cevherlere uygulanan önışlemlerin karşılaştırılması (Büyüktanır, 2017).....	16
Tablo 6.	Flotasyon konsantrelerine uygulanan doğrudan ve basınç oksidasyonu sonrası siyanür liçi verimleri (Au, %) (Berezowsky ve Weir, 1984). ....	25
Tablo 7.	Cevher numunelerine uygulanan doğrudan ve basınç oksidasyonu sonrası siyanür liçi verimleri (Au, %) (Berezowsky ve Weir, 1984 ). ....	26
Tablo 8.	Dünyada otoklav uygulanan refrakter altın cevherleri ve konsantreleri (Karastelev, 2013; Ivana, vd., 2017).....	28
Tablo 9.	Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve bazı özellikleri .....	31
Tablo 10.	Cevherin kimyasal analizi .....	33
Tablo 11.	Yapılan basınç oksidasyonu testleri ve koşulları .....	36
Tablo 12.	Siyanür liçi deneylerin parametreleri .....	37
Tablo 13.	AAS’de metal tayini için kullanılan parametreler: .....	40
Tablo 14.	Deneysel sonuçların özeti.....	60

## 1. GENEL BİLGİLER

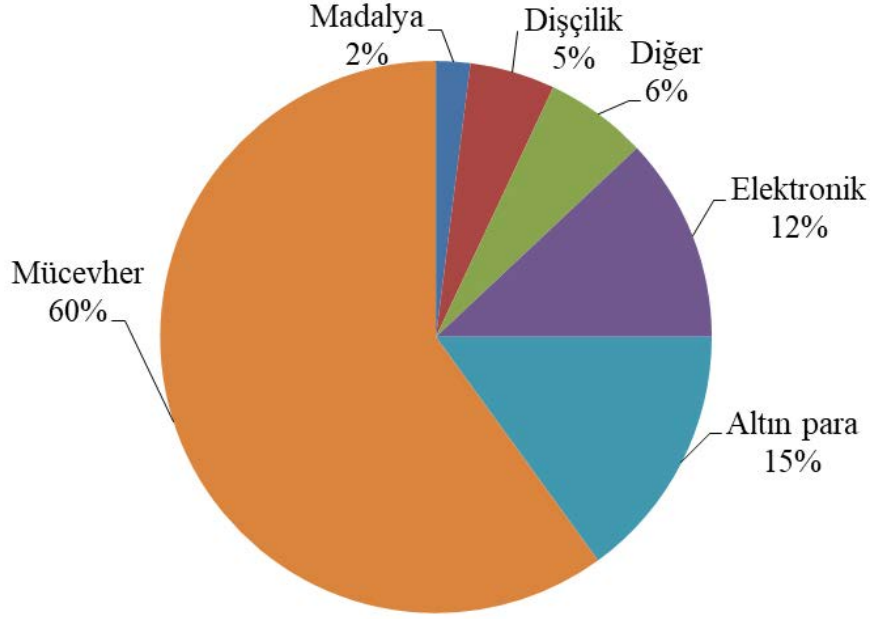
### 1.1. Giriş

Metalik altın 'Au' sembolüyle gösterilen yumuşak, parlak sarı renkte olan bir elementtir. 1B grubu soy metallerinden olan Altın, korozyona, sülfürlenmeye ve oksitlenmeye karşı dayanıklıdır. Altının işlenebilirliği ve ısı/elektrik iletkenliği yüksektir. Kolay alaşım yapabilme özelliğine sahiptir. Altının genel özellikleri Tablo 1'de sunulmuştur (Greenwood ve Ernschaw, 1997).

Tablo 1. Altının genel özellikleri

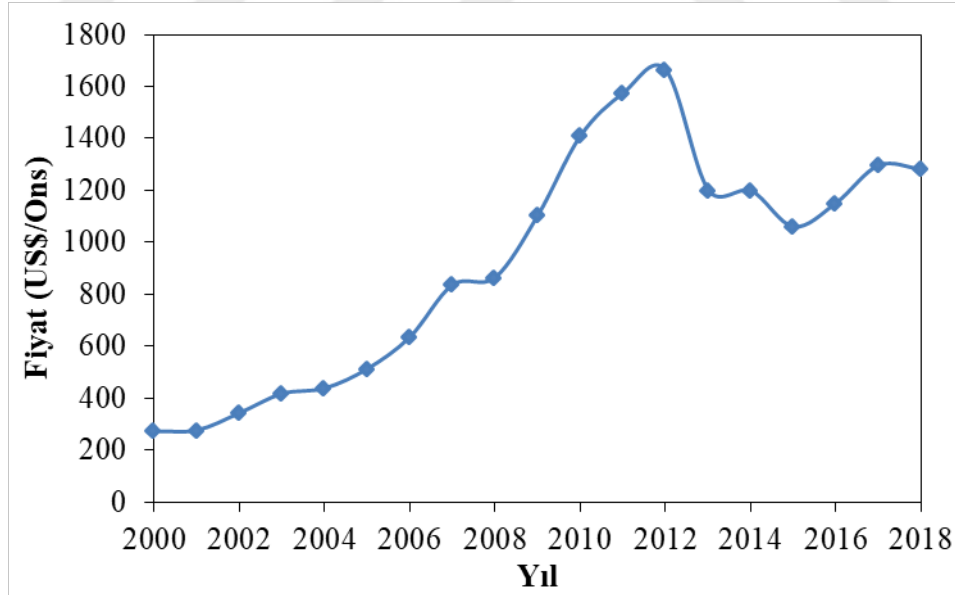
Özellik	
Kimyasal simgesi	Au
Atom ağırlığı, gr/mol	79
Atom numarası	47
Mohs sertliği	2,5-3
Ergime noktası, °C	1064,18
Yoğunluk (20°C de), gr/cm <sup>3</sup>	19,3
Kaynama sıcaklığı, °C	2808
Elektrik direnci (20°C de), µΩ.cm	2,3
Kristal şekli	Kübik

Altın, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok sektörde kullanılmaktadır. Mücevherat, elektronik, dişçilik, uzay, kimya, sağlık, dekorasyon, madalyon, hatıra para basımı ve resmi para basımı gibi birçok amaca hizmet vermektedir. Dünya'da üretilen altının %60'i mücevher alanda kullanılmaktadır. Altın kullanım alanları aşağıdaki Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Altının kullanım alanları (MTA, 2016).

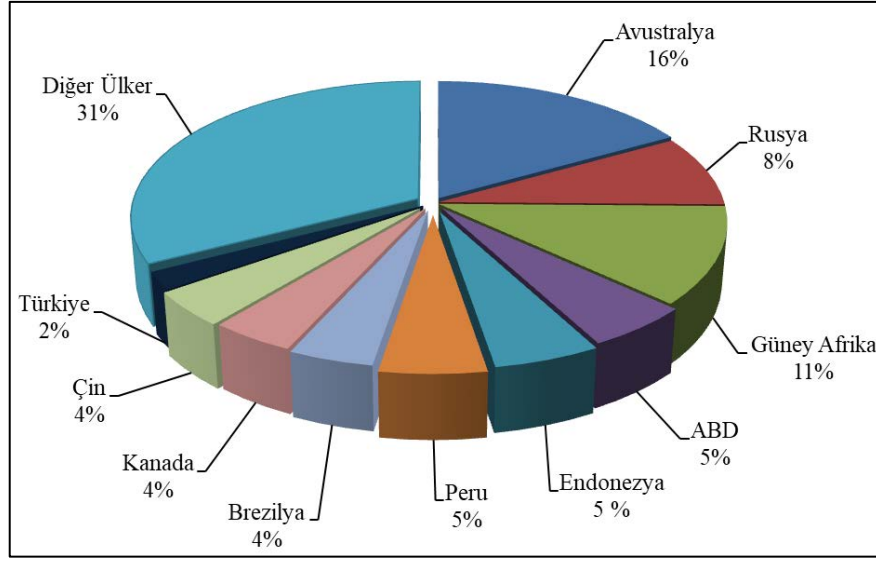
Dünyada altın fiyatları 2000’de 270 \$ iken 2012’de en üstü seviyede ulaşıp 1664 \$ olmuştur. Günümüzde ise 1301 \$ seviyelerine gerilemiştir. Altın fiyatlardaki değişim Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Altın fiyatlarındaki değişim (2000-2018) (URL-1, 2019).

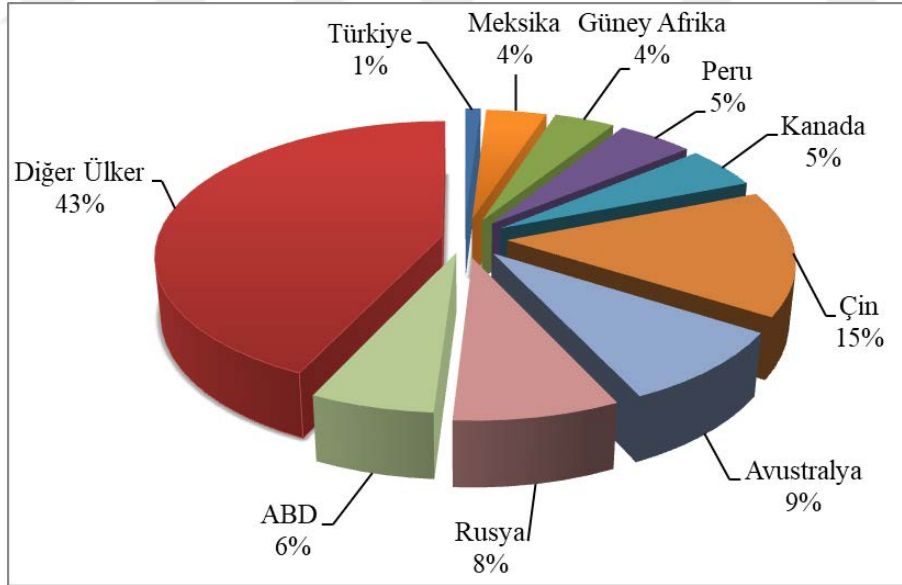
2000’li yıllarda dünya altın rezerv ortalaması 42.000 ton civarında iken yapılan arama ve rezerv geliştirme neticesinde dünya geneli altın rezervleri 2015’te 56.000 tona çıkmıştır (MTA, 2016). Dünya rezerv ortalamasına göre Avustralya, Rusya, Güney Afrika, ABD, Endonezya ve Peru en büyük paya sahiptir (Şekil 3).





Şekil 3. Dünya altın rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (MTA, 2016)

Dünyada altına olan ihtiyaç sürekli artmaktadır ve bununla birlikte üretimi de artmaktadır. 2007’de 2.393 ton olan altın üretimi 2015’te %30 artış göstererek 3.117 ton olmuştur (MTA, 2016). En çok altın üretim yapan ülkelerin de başına Çin, ABD, Avustralya, Rusya, Güney Afrika, Kanada ve Peru gelmektedir (Şekil 4).



Şekil 4. Altın üretimin ülkelere göre dağılımı (MTA, 2016).

Türkiye’de işletilen 15 tane tesis bulunmaktadır. Türkiye’de ilk tesis Koza Altın işletmelerine ait olan Ovacık altın madenidir. 2001’de ilk altın dökümü gerçekleştirilmiştir (URL-2). Türkiye’de altın üretimi yapan firmalar Tablo 2’de görülmektedir.

Tablo 2. Türkiye'deki altın madenleri (Ahlatcı, 2016; Celep, 2011; URL-2, 2018)

	<b>Maden</b>	<b>Şirket</b>	<b>Rezerv (milyon ton)</b>	<b>Altın Tenörü (g/ton)</b>	<b>Üretim Başlangıcı</b>
1	Ovacık (İzmir)	Koza	2,8 <sup>a</sup>	9 <sup>b</sup>	2001
2	Sart	Pomza			2002
3	Kışladağ (Uşak)	Tüprag	153 <sup>a</sup>	1,2 <sup>b</sup>	2006
4	Mastra (Gümüşhane)	Koza	1,4 <sup>a</sup>	12,1 <sup>a</sup>	2009
5	Çöpler (Erzincan)	Anagold		1,4 <sup>b</sup>	2010
6	Efemçukuru	Tüprag	2,5 <sup>a</sup>	12,6	2011
7	Kaymaz (	Koza		7,9 <sup>b</sup>	2011
8	Bolkardağ/Tepeköy (Niğde)	Gümüştaş			2012
9	Midi (Gümüşhane)	Yıldızbakır			2012
10	Himmetdede	Koza			2014
11	Altıntepe (Ordu)	Bahar			2015
12	Bakırtepe	Demirexport			2015
13	Kızıltepe	Zenit			2017
14	Konya İnce	Esan			2017
15	Lâpseki	Tümad			2018

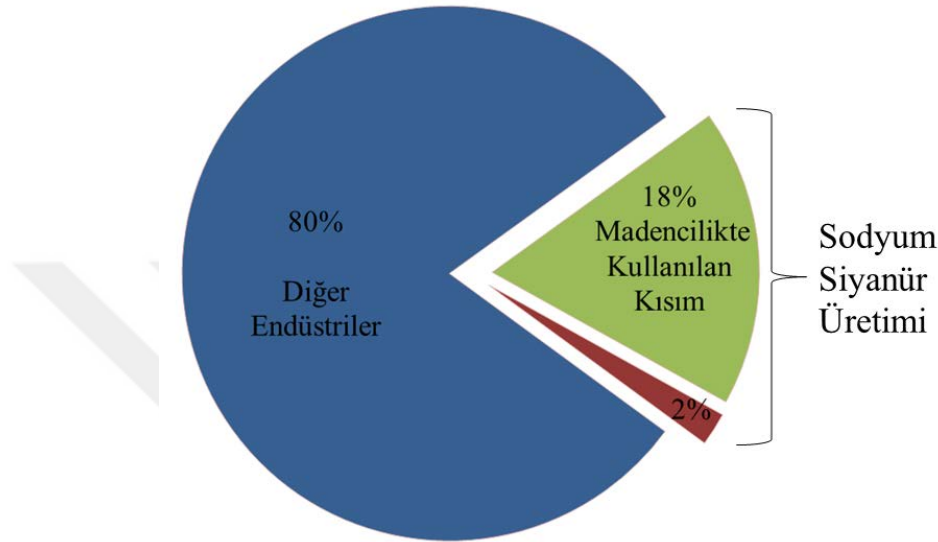
<sup>a</sup> Celep (2011); <sup>b</sup> Ahlatcı (2016)

## 1.2. Siyanür Liçi ile Altın Kazanımı

Siyanür liçinde altının çözünürlüğü ilk kez 1783 İsviçreli Scheele tarafından tanımlanmış olup, daha sonra ise 1840-1850'lerde Elkington, Bagration, Elsner ve Faraday tarafından çalışılmıştır (Ahlatcı, 2016; Marsden ve House, 2006). Dünyada Cevherlerden altın kazanımında en yaygın kullanılan yöntem siyanür liç yöntemidir. (Celep, 2011; Marsden ve House, 2006).

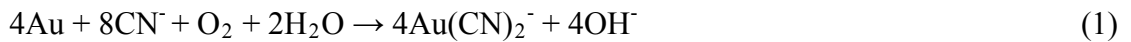
Siyanür madencilikte altın ve gümüş cevherlerden, özellikle ince taneli ve fiziksel zenginleştirme ile kazanılamayan altın cevherlerinde uygulanır (Logsdon, vd., 1999). Dünyada üretilen siyanürün yaklaşık olarak % 80'i organik kimyasalların üretimi,

elektrolitik kaplama, sentetik kauçuk üretimi, alüminyum üretimi, fotoğrafçılık işlemleri ve demir-çelik üretimi gibi işlemlerde, geri kalan %20'lik siyanür üretimi ise sodyum siyanür olarak üretilmektedir. Bunun % 90'ı (toplam üretimin %18'i), madencilikte ve çoğunlukla altın kazanımında kullanılır (Logsdon, vd., 1999). Dünyada üretilen siyanürün kullanım oranları Şekil 5'de verilmiştir.

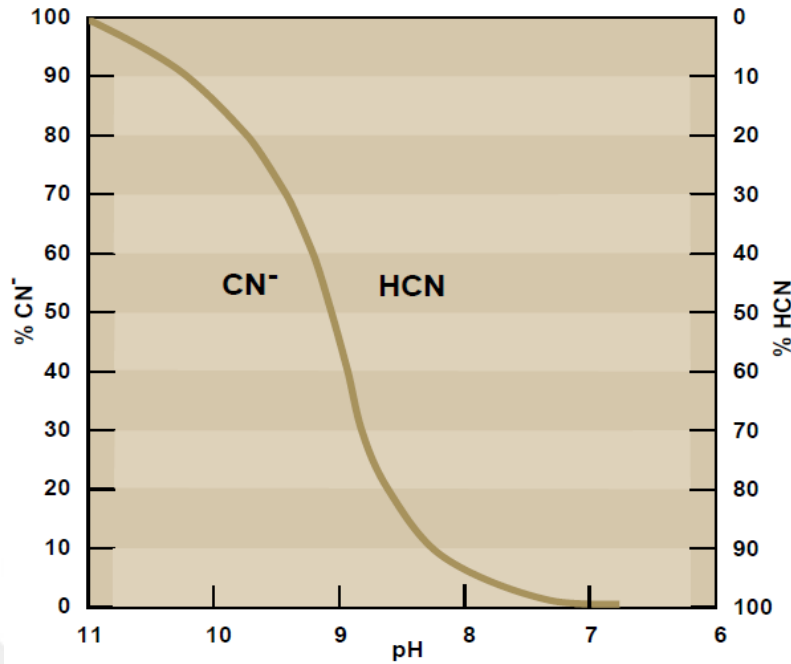


Şekil 5. Dünyada üretilen siyanürün madencilikte kullanım oranı (Logsdon vd., 1999)

Siyanür liçi; siyanür çözeltisi içinde altının çözünmesi ve çözülden altının kazanılması temeline dayanır (Sayın, 2010). Yöntem, atmosferik basınç altında seyreltik sodyum ya da potasyum siyanür ( $\approx 1$  gr/L) ile cevherlerdeki değerli metalin (altın, gümüş)  $O_2$ 'nin varlığında alkali ortamda (pH 10,5-11) çözündürülmesi ve çözülden tekrar kazanılması olarak tanımlanmaktadır (Celep, 2011). Siyanür işleminde; oksijen ( $O_2$ ), altını  $Au^+$  haline oksitlenmekte ve siyanür iyonları ile  $Au(CN)_2^-$  kompleks oluşturularak Elsner denkleme göre çözünmektedir (1). Çözülden altının çinko sementasyonu (2) veya karbon adsorpsiyonuyla kazanılmaktadır.



Katı sodyum siyanür suda pH'ya bağlı olarak  $Na^+$  ve  $CN^-$  ayrışır ve sulu çözeltide zararlı hidrojen siyanür (HCN) gazını oluşturmaktadır (Şekil 6). Hidrojen siyanür (HCN) oluşmasını önlemek için pH'yı 10–11 arasında kontrol etmek gerekmektedir.



Şekil 6. pH'ya bağlı olarak CN⁻/HCN dengesi (Logsdon, vd., 1999).

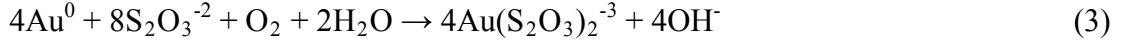
Siyanür liçi ile cevherden altının kazanılması uzun süreden beri uygulanması, prosesin kimyasal mekanizmasının iyi bilinmesi, uygulama yönteminin basit olması, tenörü düşük ve çok ince taneli cevherlere uygulanabilmesi avantajları arasında sayılmaktadır. Fakat diğer taraftan siyanür çözeltilerinin çevresel açıdan zararlı olması, liç kinetiğinin yavaş olması (24-48 saat), siyanisit (sülfürlü, bakır oksitli, karbonlu mineraller gibi) içeren bazı cevherlerin liçinde altın kazanma verimlerinin düşük olması dezavantajlarındandır (Koç, 2016; Sayın, 2010).

Liç çözeltilisinden altın kazanımından sonra açığa çıkan atıklardan siyanürün uzaklaştırılması için çeşitli bozundurma veya siyanür geri kazanım yöntemleri kullanılmaktadır. Siyanür liçi toksik özelliğe sahip olması 'preg-robbing' türü ve oksijen/siyanür tüketen cevherlerde uygulandığında ortaya çıkan sorunlardan dolayı siyanür liçine alternatif olarak diğer yöntemlere duyulan ilgide bir artış gözlenmektedir (Ahlatci vd., 2017; Akçıl, vd., 2007; Ulusoy, ve Girgin., 1998). Tiyosülfat, tiyoüre, tiyosiyanat, halojenler, amonyak ve sülfid siyanüre alternatif reaktiflerdir . Bu yöntemler arasında sadece tiyosulfat yöntemi endüstriyel olarak uygulanmaya başlamıştır (Altınkaya, 2016). Dünya'daki ilk ticari/endüstriyel tiyosülfat liçi uygulaması Barrick Gold firması tarafından 2015 yılında hayata geçirmiştir (Ahlatci vd., 2017).

Tablo 3. Siyanüre alternatif çözücü sistemler (Ahlatcı vd., 2017; Hilson ve Monhemius, 2006)

Reaktif Türü	Konsantrasyon	pH	Kimyasal Esasları	Araştırma seviyesi	Ticarileşme Durumu
Amonyak	Yüksek	8-10	Basit	Düşük	Pilot ölçekte, +100 °C
Amonyak / siyanür	Düşük	9-11	Basit	Yaygın	Cu/Au cevherlerine uygulanır
Amonyum tiyosülfat	Yüksek	8,5-9,5	Karmaşık	Yaygın	Yarı-ticari
Pulp CN-elektroliz	Düşük	9-11	Basit	Geçmişte	Sınırlı, geçmişte çalışıldı
Sodyum sülfür	Yüksek	8-10	Basit	Düşük	Jeolojik ilgi düzeyinde
Alfa-hidroksinitriller	Orta	7-8	Nispeten karmaşık	Oldukça düşük	Yok
Malononitril	Orta	8-9	Nispeten karmaşık	Düşük	Yok
Alkali siyanoform	-	9?	Bilinmiyor	Düşük	Yok
kalsiyum siyanür	-	9?	Bilinmiyor	Düşük	Yok
CSTU(1)	Yüksek	9-10	Bilinmiyor	Çok düşük	Yok
Alkali polisülfid	Yüksek	8-9	Bilinmiyor	Düşük	Yok
Hipoklorit/klorür	Yüksek klorür	6-6.5	İyi biliniyor	Yaygın	Geçmiş ve modern zamanlarda uygulandı
Bromosiyanoür	Yüksek	6-7	Bilinmiyor	Geçmişte	Geçmişte uygulandı
İyodür	Yüksek	3-10	Bilinmiyor	Düşük	Yok
Bisülfat/sülfür dioksit	Yüksek	4-5	Nispeten basit	Düşük	Yok
Bakteriler	Yüksek	7-10	Nispeten karmaşık	Düşük, gelişmekte	Yok
Doğal organik asitler	Yüksek	5-6	Nispeten karmaşık	Düşük	Yok
DMSO, DMF	Bilinmiyor	7	Bilinmiyor	Çok düşük	Yok
Brom/Bromür	Yüksek	1-3	İyi biliniyor	Düşük	Geçmişte uygulandı
Tiyöüre	Yüksek	1-2	İyi biliniyor	Oldukça yaygın	Bazı konsantrelerde uygulandı
Tiyosiyanat	Düşük	1-3	İyi biliniyor	Düşük	Yok
Kral suyu	Yüksek	<1	İyi biliniyor	Düşük	Analitik ve rafinasyon amaçlı
Asidik ferrik klorür	Yüksek	<1	İyi biliniyor	Düşük	Elektrolitik Cu çamurları
Etilen tiyöüre	Yüksek	1-2	Bilinmiyor	Çok düşük	Yok
Haber prosesi	-		Patentli	Tek kuruma ait	Yok
“Bio-D Leachant”	-		Patentli	Tek kuruma ait	Yok
Klorlayıcı kavurma	Yüksek	6-7	Basit	Geçmişte uygulandı	Geçmişte uygulandı

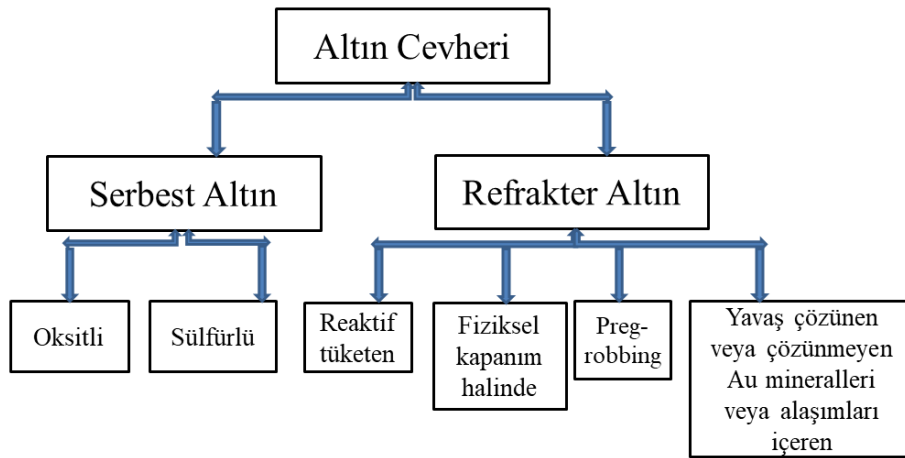
Tiyosülfat siyanüre göre daha az toksik ve daha yüksek liç kinetiğine sahiptir. Tiyosülfat iyonu alkali ortamda (>pH7) aşağıda verilen Eşitlik 3'te gösterildiği gibi altın tepkimeye girmektedir (Akçıl vd., 2007; Celep, 2011; Hilson vd., 2006).



Siyanür yönteminde, altın ve gümüşün cevherlerden kazanılması sırasında bakır, arsenik, antimon, çinko ve nikel gibi çeşitli metal safsızlıkları ile siyanür veya oksijen tüketimi meydana gelmektedir. Tiyosülfat liçinde bu safsızlıkların çözünürlüğü daha düşüktür (Aylmore ve Muir, 2001). Tiyosülfat liç yönteminin en önemli dezavantajları; liç kimyasının karmaşık olması, yüksek reaktif tüketimi, çözelti saflaştırma ve metal kazanımı aşamasında karşılaşılan problemler olarak sayılabilir (Ahlatci vd., 2017).

### 1.3. Refrakter Altın Cevherleri ve Uygulanan Ön İşlemler

Genel olarak altın cevherleri olarak iki grupta sınıflandırılmaktadır (Şekil 7). Serbest altın ve refrakter altın cevheri olarak ayrılmaktadır. Boyut küçültme işleminden sonra doğrudan siyanür reaktifli ile liç edildiğinde altın kazanma verimi %90'nin üzerinde ise serbest altın denir. Eğer verim %80'nin altında ise buna refrakter altın denilmektedir (Berezowsky ve Weir, 1989; Haque, 1987; La Brooy vd., 1994; Rusanen, vd., 2013). Pirit ve arsenopirit içeren altın cevherleri ve konsantrelerinin dünya altın rezervlerindeki payları %30'dur (Bogorodsky vd., 2010).



Şekil 7. Altın cevherlerinin sınıflandırılması (La Brooy vd., 1994)

Refrakterliğin temel nedenleri aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır (Afenya, 1991; Celep ve Alp, 2008; Marsden ve House, 2006; Nyafor vd., 1992):

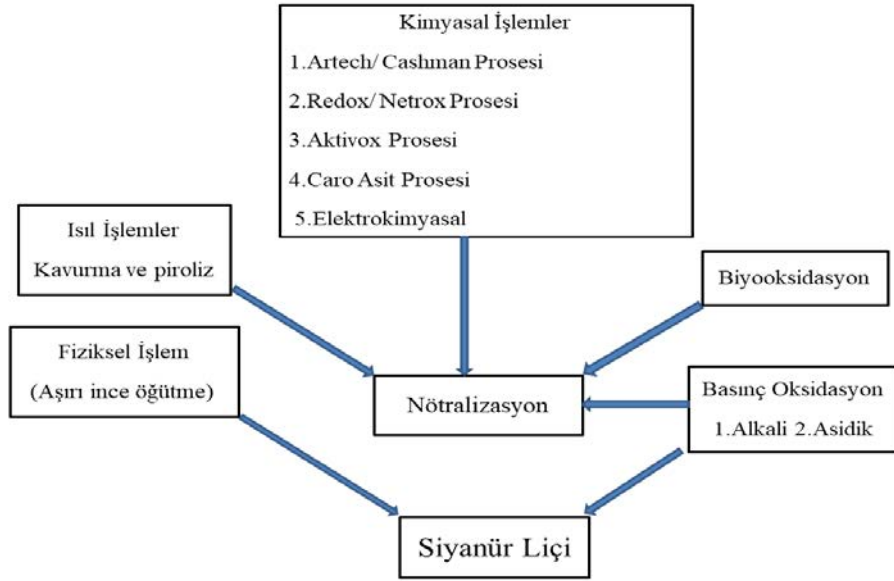
- Altın tanelerin pirit/arsenopirit mineralleri içinde çok ince ve kapanım halinde bulunulması ve altının siyanür çözeltilisi ile temasının mümkün olmaması,
- Adsorplayıcı/absorplayıcı maddeler cevherin içermesi (doğal karbon ve killer gibi).
- Aşırı reaktif tüketen maddelerin içermesi (bakır mineralleri gibi).
- Yavaş çözünen veya çözünmeyen altın mineralleri veya alaşımları içermesi.

Cevherin mineralojik yapısı refrakterlik özelliğini belirler ve Tablo 4'deki gibi refrakterlik özelliği kazanma verimine bağlı olarak derecelendirilir. Altın kazanma verimi <%50 ise yüksek refrakter, %50-80 ise orta derece, %80-90 az refrakter ve %90 üzeri ise refrakter olmayan cevher olarak adlandırılır (La Brooy vd., 1994).

Tablo 4. Altının kazanma verimine bağlı olarak refrakterlik derecesi (La Brooy vd., 1994).

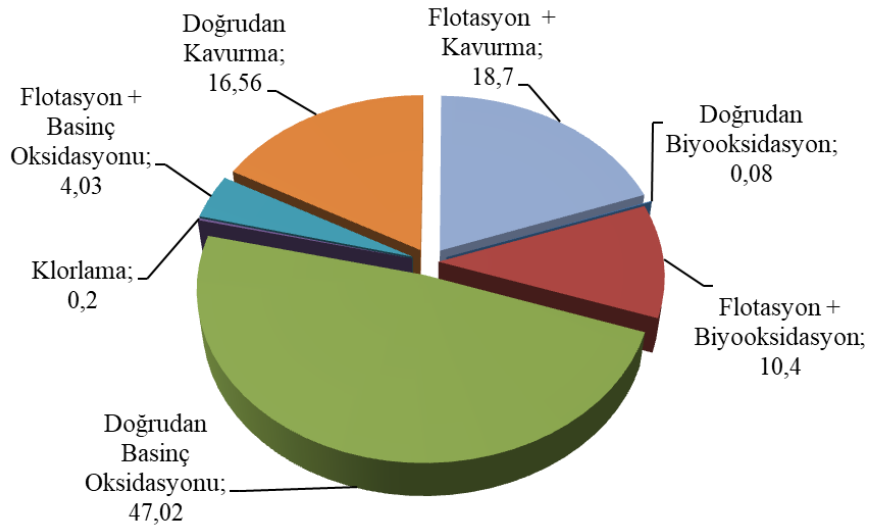
<b>Altın kazanma verimi (%)</b>	<b>Refrakterlik derecesi</b>
< 50	Yüksek refrakter
50-80	Orta refrakter
80-90	Az refrakter
90-100	Refrakter olmayan

Refrakter altın cevherleri için liç işleminden önce ön hazırlık işlemleri uygulanması gerekir. Ön hazırlık işlemi olarak fiziksel (ince/aşırı ince öğütme), kimyasal (elektrokimyasal, Redox/Nitrox prosesleri, Artech/Cashman Prosesi, Activox Prosesi), ısıl (Kavurma, Piroliz), basınç oksidasyonu ve biyooksidasyon önerilmektedir. Fakat endüstriyel olarak uygulanan yöntemler aşırı ince öğütme, kavurma, basınç oksidasyonu ve biyooksidasyondur. Refrakter altın cevherlerine yönelik önerilen ön hazırlık işlemleri Tablo 4'de verilmiştir (La Brooy vd., 1994; Hadi vd., 2015).



Şekil 8. Refrakter altın cevherleri için önerilen ön hazırlık işlemleri (La Brooy vd., 1994).

Refrakter altın cevherlerinde uygulanan ön oksidasyon yöntemlerinde; basınç oksidasyon, kavurma, biyooksidasyon gibi ön oksidasyon yöntemleri uygulanır ve bu yöntemler içerisinde en çok ( $\approx$ %50) uygulanan yöntem basınç oksidasyonudur. Refrakter altın cevherlerinde uygulanan ön işlemlerin kullanılma oranları Şekil 9’da sunulmuştur (Ahlatcı, 2016; Celep, 2011; Marsden ve House, 2006).



Şekil 9. Refrakter altın cevherlerinde uygulanan ön işlemler ve liç yöntemleri (Celep, 2011; Marsden ve House, 2006).



### 1.3.1. Kavurma

Oksitleyici kavurma refrakter tipteki sülfürlü cevher ve konsantrelerin oksidasyonunda kullanılır ve özellikle endüstriyel olarak yüksek sülfür içerikli flotasyon konsantrelerinin oksidasyonunda kullanılmaktadır (Akçil ve Çiftçi, 2009).

Kavurma yöntemi “preg-robbing” türü refrakter altın cevherleri için en etkili yöntemdir (Aylmore ve Klerk, 2003). Fakat bu yöntemin en önemli sakıncası, oluşan gazların tutulmasının zorunluluğundan kaynaklanan ekonomik ve/veya çevresel faktörlerdir. Bu sorunlardan dolayı bu yöntemin kullanımı gittikçe azaltılmaktadır.

Genel olarak kavurma yöntemi 450-820°C sıcaklık ve 500 °C civarında akışkan yataklı fırınlarda yapılmaktadır (Akçil ve Çiftçi, 2009; Thomas ve Cole, 2005). Sülfürlerin kavurulmasında minerallerin porozitesi artar ve çözelti gözeneklerden geçerek altın tanecikleri ile liç çözeltisi teması da artar (Büyüktanır, 2017). Kavurma yönteminde; Piritik cevherler için tek aşamalı kavurma işlemi yapılırken, arsenopirit içeren cevherler için ise iki aşamalı kavurma yapılmaktadır (Akçil ve Çiftçi, 2009). Kavurma boyunca meydana gelen başlıca tepkimeler aşağıda sunulmuştur (Coleman vd., 1990; Komnitsas ve Pooley, 1989):



### 1.3.2. Biyooksidasyon

Biyooksidasyon yönteminde, altının içinde kapanım halinde bulunduğu sülfürlü minerallerin kristal kafesinin bozundurulmasında asidik çözeltilerde demir ve/veya sülfür oksitleyici mikroorganizmalar kullanılmakta ve böylece geleneksel siyanür liç ile kazanım

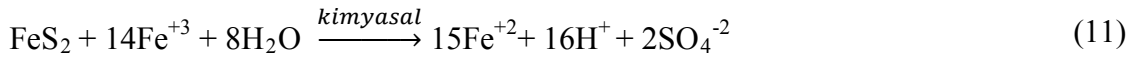
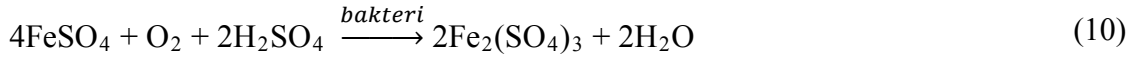
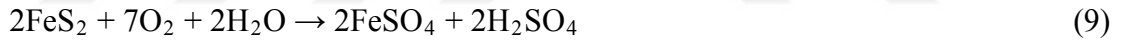
için kuşatılmış altın "serbest" hale getirilmektedir (Akçil ve Çiftçi, 2009). Altın içeren sülfürlü minerallerin biyooksidasyonu ekonomik olarak kanıtlanmış bir procestir ve birçok ülkede kullanılmaktadır (Wang vd; 2016).

Biyooksidasyon yöntemi genellikle daha küçük ölçekli işletmelerde uygulanır. Bu yöntemin ilk yatırım maliyetin düşük olması ve çevre kirliliği yaratmaması avantajlarındandır. Biyooksidasyon yönteminde kullanılan bakterilerin optimum çalışma sıcaklıklarına göre sınıflandırılması şu şekildedir (Çelik, 2005);

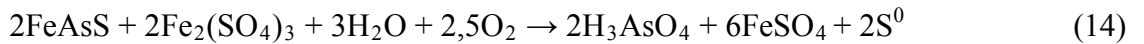
- Mezofilik bakteriler (15-45°C aralığında etkindirler)
- Orta derecede termofilik bakteriler (40-65°C aralığında etkindirler)
- Aşırı termofilik bakteriler (60-95°C aralığında etkindirler)

Sülfürlü minerallerin biyooksidasyonu süresince meydana gelen başlıca reaksiyonlar pirit, arsenopirit ve kalkopirit için aşağıda sunulmuştur (Celep, 2011; Çiftçi, 2009; Marsden ve House, 2006):

Piritin biyooksidasyonu:



Arsenopiritin biyooksidasyonu:



Kalkopiritin biyooksidasyonu:





Yöntemin avantaj ve dezavantajları aşağıda maddeler halinde aşağıda sunulmuştur (Bayat, 2018; Çiftçi ve Akçil, 2009):

Avantajlar:

- Çevre kirliliği yaratmaması
- Düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti
- Yüksek rezervli ve düşük tenörlü refrakter altın cevherlerine uygun olması
- Yüksek sıcaklık veya yüksek basınçlarda çalışan ekipmanlara gerek olmaması
- Tesis dizaynındaki kolaylıktan dolayı işletmeye geçiş süresindeki kısa sürmesi,

Dezavantajlar:

- Düşük reaksiyon hızı
- Sıcaklığın dikkatlice ayarlanma gereksinimi
- Düşük pH'lerde korozyona yol açması.

### 1.3.3. Kimyasal Oksidasyon

Sülfürlü mineralleri oksitlemek için çeşitli kimyasal oksidasyon yöntemleri mevcuttur. Nitrox ve Redox prosesleri, Artech/Cashman prosesi, Activox, HMC prosesi, Caro Asit Prosesi, kimyasal oksidasyon yöntemlerindedir (La Brooy vd., 1994). Kimyasal oksidasyon yöntemlerinin laboratuvar veya pilot ölçekte uygulamaları mevcuttur. Fakat tesis ölçekte uygulamaları bulunmamaktadır (Akçil ve Çiftçi, 2009).

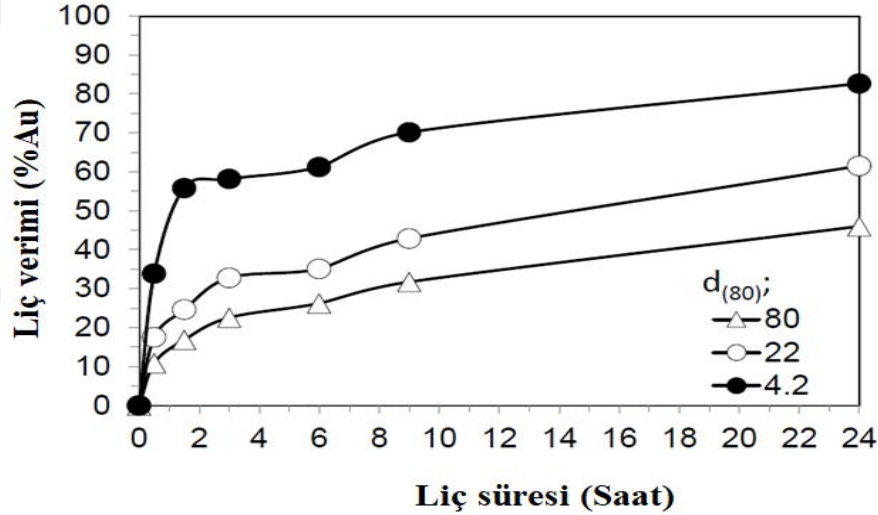
### 1.3.4. İnce Öğütme

Refrakter altın cevherleri siyanür liçiyile kazanılabilmesi için aşırı öğütme bir ön hazırlama işlemi olarak uygulanabilir. Cevher 10 µm altında öğütülerek pirit/arsenopirit bağlı altın tanecikleri serbest hale getirilir ve altın tanecikleri liç reaktifinin temasını sağlar. Aşırı öğütmede farklı karıştırılmalı değirmenler kullanılmaktadır. Bunlar Tower

mill, VertiMill, Isa mill, Svedala detritör, Sala agitated mill ve ANI-Metsoprotech SVM değirmenlerdir. Aşırı ince öğütme sürecinde üç farklı mekanizma gerçekleşmektedir (Celep vd., 2008):

- ✓ Mekanik aktivasyon,
- ✓ Kapanım haldeki altını açığa çıkararak serbestleşme etkisi sağlamak
- ✓ Tane yüzeyinde oluşan olan pasifleştirici film tabakasının uzaklaştırılması.

İnce öğütmenin altın kazanımına etkisine örnek olarak Celep vd. (2016) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları gösterilebilir. Bu çalışmada ince öğütmenin ( $d_{80}$ : 4,2-80  $\mu\text{m}$ ) etkisi incelenmiş ve doğrudan ( $d_{80}$ : 80  $\mu\text{m}$ ) siyanür liçinde 24 saat sonunda altın kazanma verimi %46 iken aşırı öğütme sonrası ( $d_{80}$ : 4,2  $\mu\text{m}$ ) siyanür liç testlerinde %82 altın kazanma verimleri elde edilmiştir (Şekil 10).



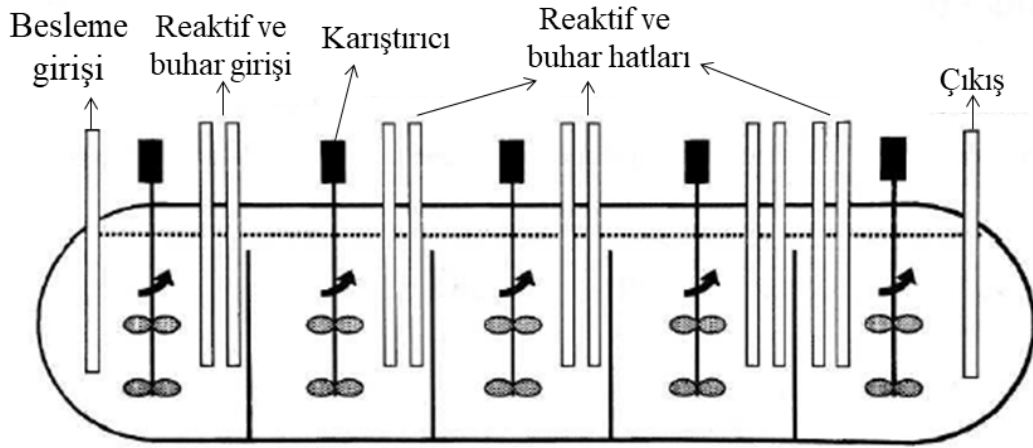
Şekil 10. İnce öğütmenin altın liç verimine etkisi (1.5 g/L NaCN, pH 10.5,  $25\pm 3^\circ\text{C}$ , hava akış hızı: 1,8 L/dk., katı oranı: %20; karıştırma hızı: 600 rpm) (Celep, vd., 2016).

### 1.3.5. Basınç Oksidasyonu

Refrakter altın cevheri doğrudan liç edildiğinde liç verimini düşük olması nedeniyle bazı ön hazırlık işlemlerinin uygulanması gerekir. Bunlardan birisi de basınç oksidasyonudur. Genellikle basınç oksidasyonunda oksitleyici olarak genellikle oksijen kullanılır. Basınç oksidasyonunda tepkimenin hızı, oksijenin mineral yüzeyine taşınması ile kontrol edilmektedir. Liç hızını etkileyen başlıca parametreler; ortamın sıcaklığı ve asit

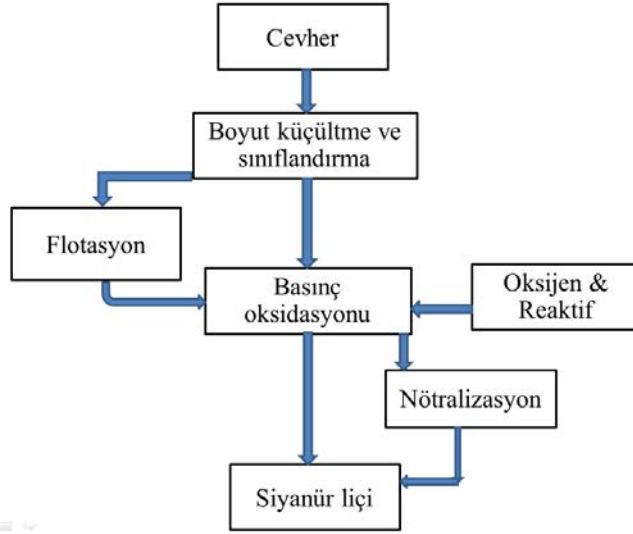
miktardır. Basınç oksidasyonu iki şekilde uygulanabilir. Birincisi alkali ortamda, ikincisi ise asidik ortamda yapılan basınç oksidasyonudur (Long, 1995). Alkali basınç oksidasyonu, asit tüketen karbonatlı refrakter cevherlere uygulanmaktadır (Akçıl ve Çiftçi, 2009).

Genel olarak basınç oksidasyonu, 170-225°C sıcaklık aralığında ve 1-3 saat arasında oksidasyon zamanı ile Şekil 11’de görüldüğü gibi 4 veya 5 bölmeli “otoklav” olarak adlandırılan ekipmanda gerçekleştirilmektedir (Berezowsky ve Weir, 1989; La Brooy vd. 1994).



Şekil 11. Yatay otoklav şematik görünümü (Fleuriault, 2016).

Alkali basınç oksidasyon yönteminin uygulamasında cevher direkt siyanür liğine tabi tutulur. Eğer asidik ise cevher nötralize edilerek siyanür liğine verilir. Basınç oksidasyonun tipik uygulama akım şeması Şekil 12’de verilmiştir.



Şekil 12. Basınç oksidasyonunun tipik uygulama akım şeması.

Tablo 5. Refrakter cevherlere uygulanan önışlemlerin karşılaştırılması (Büyüktanır, 2017)

	Kavurma	Biyooksidasyon	Basınç Oksidasyonu	Aşırı İnce Öğütme
<b>Teknik risk</b>	Düşük	Yüksek	Yüksek	Düşük
<b>Çevresel risk</b>	Yüksek (Gaz arıtımına bağlı)	Düşük	En düşük	Düşük
<b>Yatırım maliyeti</b>	Çok yüksek	Yüksek	Yüksek	Düşük
<b>İşletme Maliyeti</b>	Düşük	Yüksek	Yüksek	Düşük
<b>Kolaylık</b>	Gaz arıtma sistemin olmadan uygulanamaz	Basit proses	Özel malzemenen imal ediliyor	Basit
<b>Asit nötralizasyon</b>	Düşük	Yüksek	Yüksek	Düşük
<b>Siyanür tüketimi</b>	Orta	Yüksek	Yüksek	Orta
<b>Elektrik tüketimi</b>	Düşük	Çok yüksek	Yüksek	Orta
<b>Malzeme yapısı</b>	Tipik	Özel	Özel	Tipik
<b>Proses kimyası</b>	Basit	Karmaşık	Karmaşık	Basit
<b>Proses performansını yönlendiren etken</b>	Sülfür seviyesi	Enerji maliyeti/Au:S oranı	Basınç ve sıcaklık	Enerji maliyeti
<b>Uygulama seviyesi</b>	Uygulanıyor (başarılı)	Düşük (eksikler mevcut)	Zor proses	İyi (uygulaması artıyor)
<b>Çalışabilirlik</b>	Basit	Zor (öğrenme aşamasında)	İyi (tecrübe gittikçe artıyor)	İyi (aşınma sorunları, enerji maliyeti)
<b>Kazanım</b>	Çok iyi	Ortam koşullardaki performansına bağlı	Mükemmel	Öğütme etkinliğine bağlı

Basınç oksidasyonunda etki eden parametreler aşağıda açıklanmıştır:

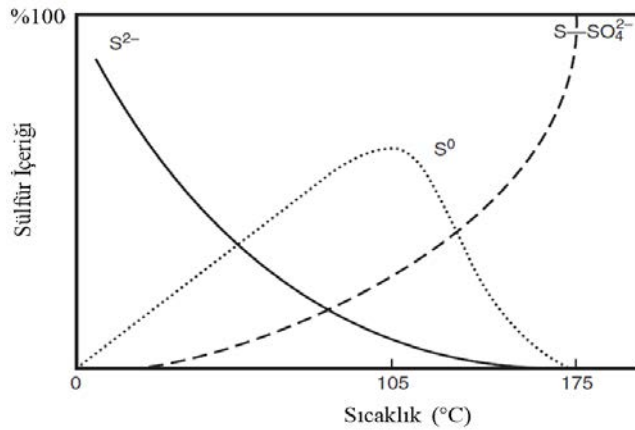
a) Sıcaklık

Genel olarak sıcaklık arttıkça oksitleme oranı da artmaktadır. Fakat sıcaklığın artmasıyla birlikte basınçta artmaktadır bu nedenle sistemin tasarlanması ve kontrolü zorlaşmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınçta oksidasyon işleminin temel olumsuz yönleri şunlardır (Marsden ve House, 2006; Karastelev, 2013):

- ❖ Mekanik karıştırıcı contaların basınçlı reaktörlerdeki sınırlamaları
- ❖ Daha agresif koşullar nedeniyle malzemenin korozyon hızının artması
- ❖ Yatırım ve işletme maliyetinin artması

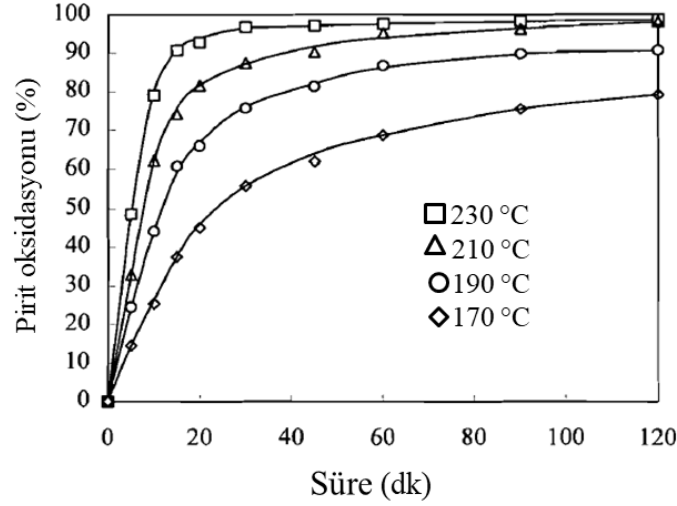
Elementer sülfür oluşumu sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir (Şekil 13). Kükürt oluşumu  $<160^{\circ}\text{C}$  koşulunda meydana gelmektedir ve tanelerin yüzeyini kaplayarak, piritin tam oksitlemesi gerçekleşmeden önce oksidasyon reaksiyonunu engeller/yavaşlatır (Thomas, 2005). Otoklavda elementer sülfürün oluşmasını engellemek için  $180-225^{\circ}\text{C}$  aralıkta çalışılmalıdır (Long, 2000). Elementer sülfürün oluşması bazı teknik sorunlara neden olur (Berezowsky ve Weir, 1984; Marsden ve House, 2006; Thomas, 2005; Long, 2000):

- ✓ Reaksiyona girmemiş sülfürlerin kaplanması,
- ✓ Oksidasyonun tamamlanmasını engellemek,
- ✓ Siyanür liçi sırasında altın parçacıkları kaplayarak altın kaybına neden olması,
- ✓ Oksijen tüketimine neden olması.
- ✓ Siyanür liçi sırasında sülfür iyonlarının siyanür ile reaksiyona girerek tiyosiyanat oluşması ve siyanür tüketimine neden olması.



Şekil 13. Sülfürlerin pH 3'ün altında sıcaklığa bağlı oksidasyon derecesi (Marsden ve House, 2006).

Basınç oksidasyonunda sıcaklığın tipik etkisi Şekil 14'te görülmektedir (Long ve Dixon, 2004). Araştırmacılar yaptıkları çalışmada 170-230°C arasında sıcaklığın pirit oksidasyonuna etkisini incelemişlerdir. Pirit oksidasyonunun kuvvetli bir şekilde sıcaklığın artışına bağlı olarak arttığını göstermişlerdir.



Şekil 14. Sıcaklığa bağlı pirit oksidasyonu (Long ve Dixon, 2004).

#### b. Oksijen Kısmi Basıncı

Oksijen basıncındaki artış, sülfidlerin, arsenitlerin ve metal iyonlarının daha iyi bir şekilde oksidasyonun sağlanmasını sağlar.

#### c. Tane Boyutu

Tane boyutunun küçültülmesiyle birlikte yüzey alanı artmaktadır ve daha kısa sürede oksitlenmektedir. Optimum tane boyutu, boyut küçültme maliyetleri, oksidasyon kalma süresinin maliyetleri ve gereken oksidasyon derecesi ile belirlenir. Cevherlerin basınç oksidasyonunda 70% - 80% <75 µm olması gerekirken konsantrasyon ürünlerinde %70 - 80 < 37µm işletilir (Karastelev, 2013).

#### d. Asit Konsantrasyonu

Genel olarak, asit konsantrasyonu 10 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinde tutulur. Asit konsantrasyonu, cevherin bileşimine bağlı olarak aşağıdaki faktörler göz önüne alınarak seçilir (Karastelev, 2013; Marsden ve House, 2006):

- Demirin çökmesini engellemek için çözeltide serbest asit miktarı yeterli olmalı,



- Yeterli seviyede yüksek oksitleyici ortam sağlanmalı,
- Oksidasyon sonrası nötralizasyon maliyetleri göz önüne alınarak uygun seviyede olmalı.

e. Karıştırma Hızı

Otoklavdaki pülpün iyi ısı ve kütle transfer özelliklerine sahip olmasını sağlamak için yeterli hızda karıştırma gereklidir (Marsden ve House, 2006).

f. Pulp Yoğunluğu

Basınç oksidasyonunda mümkün olan en küçük reaktör boyutunda en yüksek pulp yoğunluğu kullanılması istenir. Bununla beraber ideal pulp yoğunluğu seçilirken en yüksek oksijen kütle transferinin gerçekleştiği katı oranı tercih edilmelidir. Bununla birlikte cevherin elementer sülfür içeriği ve mineralojisi de oksidasyonu etki etkilemektedir. Düşük sülfür içeren (<5% S) cevherlerde elementer sülfür oluşumu problem oluşturmamaktadır ve pulp yoğunluğu %45-55 olarak seçilebilir. Yüksek sülfür içeren cevherlerde ise (flotasyon konsantresi gibi) düşük pulp yoğunluğunda (%30-40 ve bazen %10-15 katı oranı) oksidasyon gerçekleştirilir. Oluşan elementer sülfürü bozundurmak için malzemenin bir kısmı geri sisteme verilmelidir. Benzer şekilde karbonat içeren cevherlerde jips oluşumunu ve viskozite üzerindeki etkisini engellemek için daha düşük pulp yoğunluğunda çalışılması gerekmektedir. Yüksek kil içeriğine sahip cevherlerde de gereken uygun pulp viskozitesini korumak için daha düşük pulp yoğunluğunda işlem yapılması gerektirebilir (Karastelev, 2013; Marsden ve House, 2006).

Sülfürlerin oksidasyon işlemi ekzotermik reaksiyondur ve bunun için otoklavın çalışma sıcaklığını istenen seviyede tutmak için oksidasyon reaksiyonunda yeterli ısı sağlayacak şekilde besleme pulp yoğunluğu sülfür içeriğine göre hesaplanır (19) (Fleming, 2010):

$$\text{Pulp yoğunluğu} = 100 / \{0,3[S^{2-}] + 0.825\} \quad (19)$$

Basınç oksidasyonunun avantajları şöyle sıralanabilir (Thomas, 2005):

- Liç işleminde daha yüksek altın kazanımı sağlar
- Arsenik ve kükürt gaz emisyonları yoktur

- Arsenik, özel atık depolaması gerektirmeyen düşük toksik özelliğe sahip ferrik arsenat formunda çöktürülür
- Sb ve Pb gibi yabancı maddelerin varlığına karşı düşük hassasiyet gösterir
- Cevher ve flotasyon konsantrelerin işletilebilir
- Yüksek tenörlü ve sülfürlü minerallerin tamamen oksidasyonu gereken cevherler için oldukça uygundur
- Sülfürleri oksitleme kabiliyeti yüksektir.

Yöntemin dezavantajları ise şunlardır:

- İlk yatırım maliyeti oldukça yüksektir.
- İşletme maliyeti yüksektir.

### 1.3.5.1. Alkali Basınç Oksidasyon

Alkali ortamda yapılan basınç oksidasyonu karbon içeriği yüksek ve düşük sülfürlü cevherlere uygulanabilmektedir (Akçil ve Çiftçi, 2009; Dani, 2012). Genel olarak alkali ortamda yapılan basınç oksidasyonunun verimi asidik basınç oksidasyonundan daha düşüktür. Bunun sebebi alkali oksidasyonunda çözünmeyen demir oksit/hidroksit bileşiklerinin oluşarak altın ve sülfürlü minerallerin yüzeylerini kaplamasıdır (Marsden ve House, 2006; Thomas, 2005).

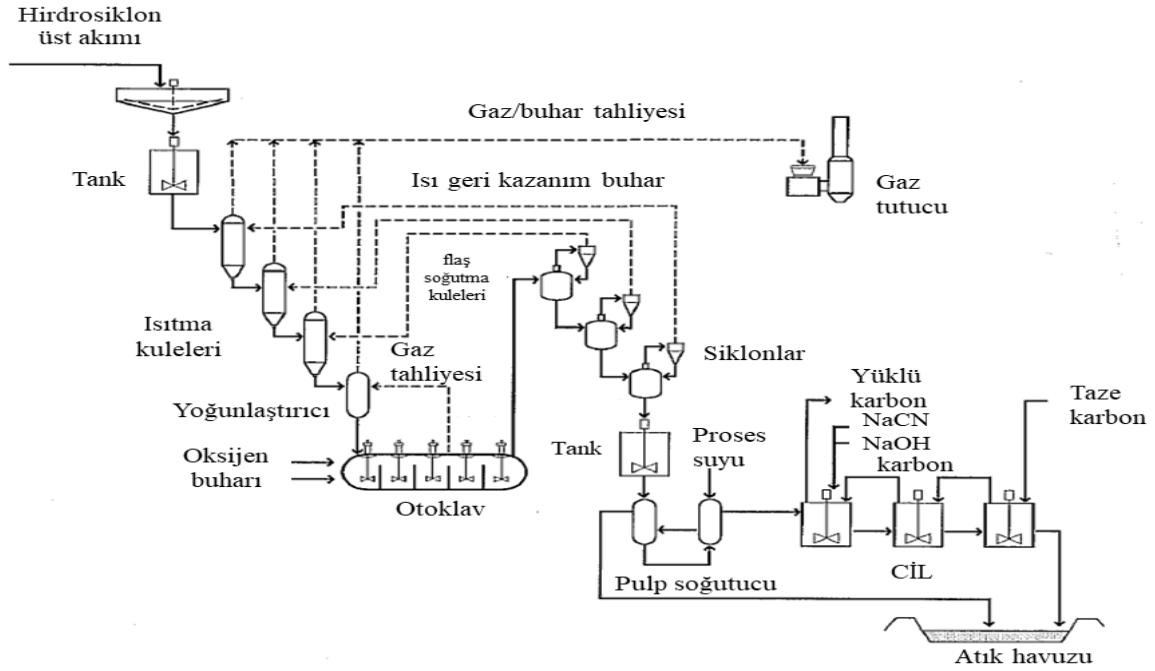
Alkali basınç oksidasyonu ilk kez Barrick Mercur tesisinde (Utah, ABD) uygulanmıştır. Proses 3,66x15,2 m ebadında bir otoklavda 220°C'de 140-180 kPa kısmi oksijen basıncı altında gerçekleştirilmektedir. Pirit, sülfürik asit ve demir oksit/hidroksit formuna dönüşmektedir. Mercur refrakter cevheri, %20'ye kadar karbonat içermektedir. Proseste oluşan asit, cevherdeki karbonat ile nötrleştirilmektedir (Akçil ve Çiftçi, 2009). Prosesin akım şeması Şekil 15'de verilmiştir.

Alkali ortamda pirit ( FeS<sub>2</sub> ) gerçekleşen reaksiyon;



Alkali ortamda arsenopirit (FeAsS<sub>2</sub>) gerçekleşen reaksiyon;



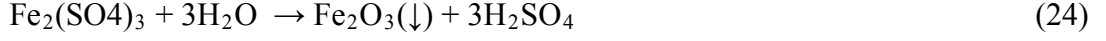
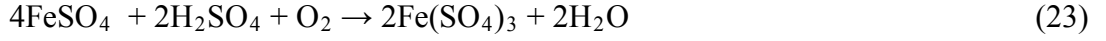


Şekil 15. Barrick refrakter altın cevherinin basınç oksidasyon devresi akım şeması (Thomas, 2005).

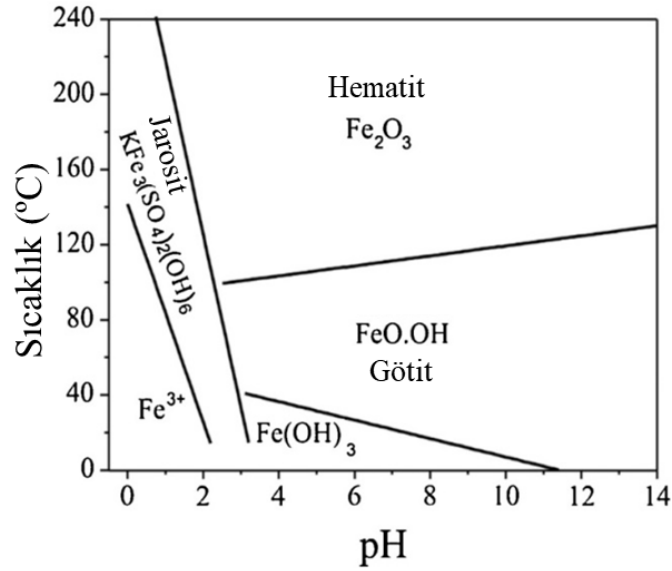
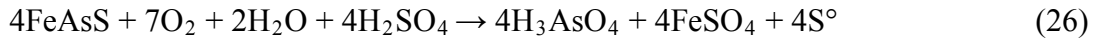
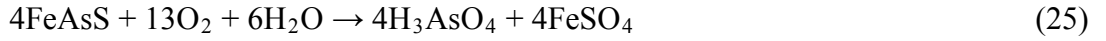
Alkali basınç oksidasyonunun avantajları; nispeten daha düşük sıcaklıklarda uygulanması, daha düşük korozif ortam sağlaması ve nötralizasyon devresinin olmamasıdır. Fakat çözünmeyen demir oksitler/hidroksitler sülfürlü mineralleri kaplayarak oksitleme derecesi ve altın çözünmesini düşürür. Alkali basınç oksidasyonu sadece yüksek miktarda bazik bileşen içeren cevher/konsantreler için uygundur (Long, 2000).

### 1.3.5.2. Asidik Basınç Oksidasyon

Asidik basınç oksidasyonu, 170-225°C sıcaklık aralığında ve 1-3 saatte 4 veya 5 bölmeli otoklavlarda gerçekleştirilmektedir (La Brooy vd., 1994; Long, 2000). Otoklavda pirit ve arsenopirit başlangıçta ferrik, arsenat ve sülfat iyonlarına dönüştürülür ve sonrada skoridit, hematit, demir(III) hidroksit ve jarosit olarak çökelebilmektedir (Berezowsky, 1986; La Brooy vd., 1994, Thomas, 1994). Şekil 16'da pH ve sıcaklığa bağlı olarak jarosit, hematit ve götit oluşum bölgeleri verilmiştir (Choque vd, 2016). Asidik ortamda pirit için meydana gelen başlıca tepkimeler aşağıdaki gibidir (Rusanen, vd., 2013):

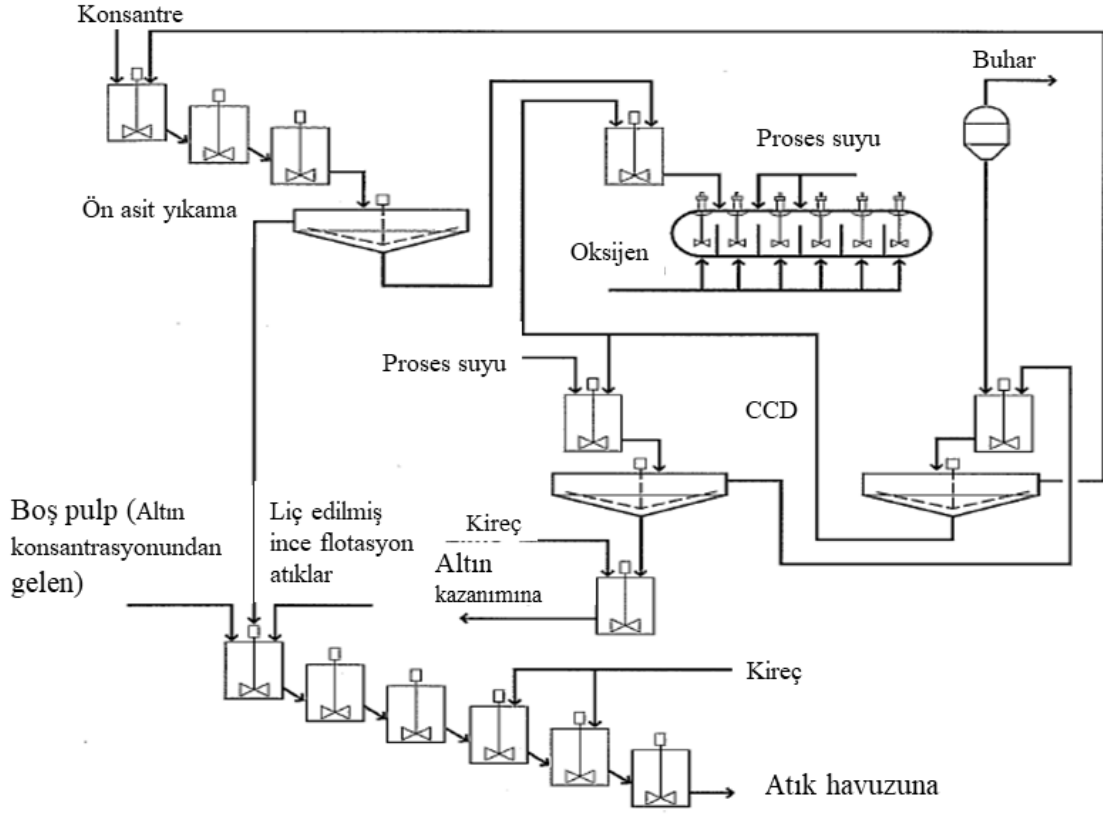


Asidi ortamda arsenopirit için meydana gelen başlıca tepkimeler aşağıdaki gibidir (Rusanen vd., 2013; Nan, vd., 2013):

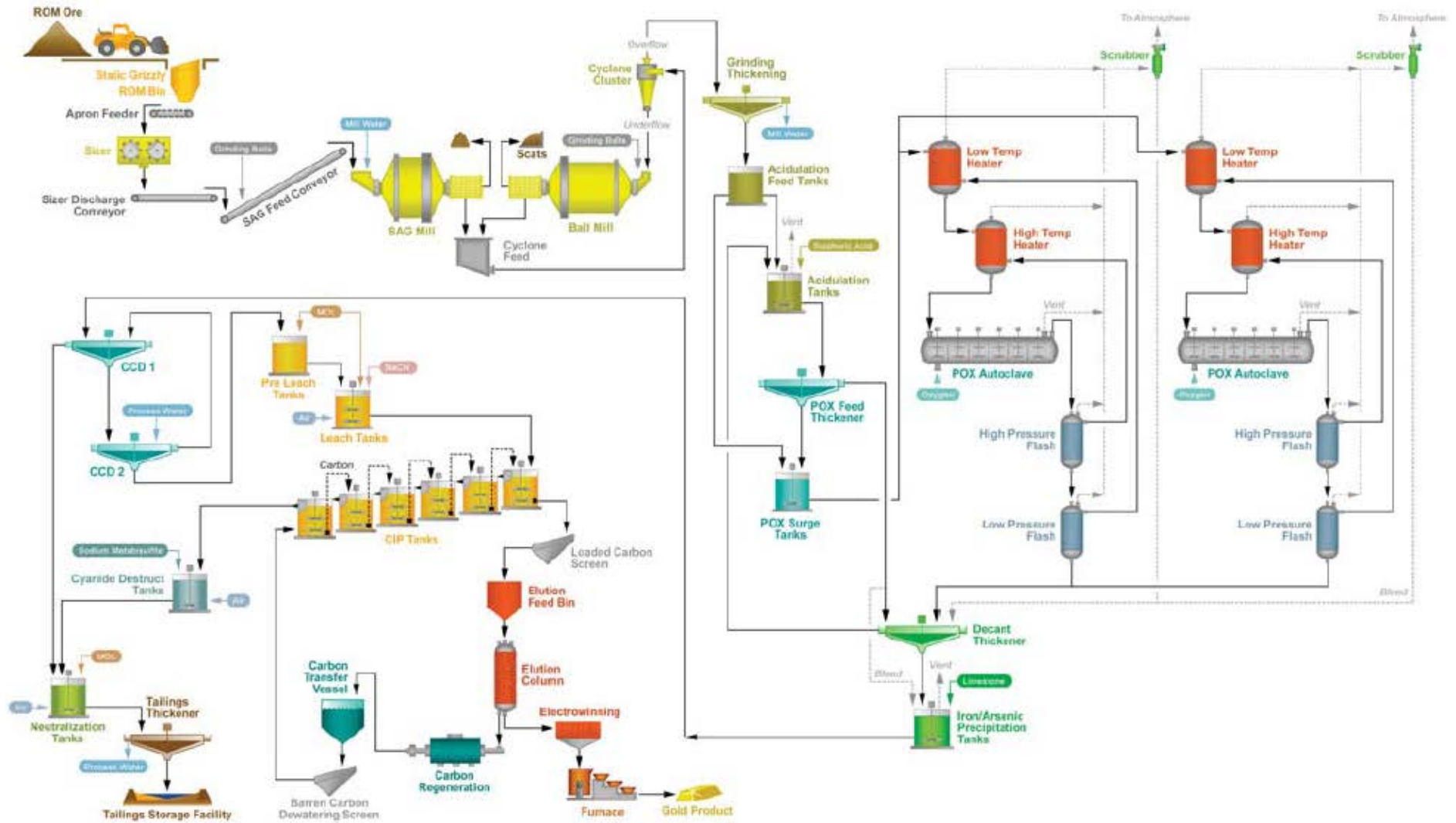


Şekil 16. pH ve sıcaklığa bağlı olarak jarosit, hematit ve götüt oluşum bölgeleri (Choque vd., 2016).

Cambell madeninde flotasyon konsantresi bir ön asit yıkama işleminden geçirilmekte, katı/sıvı ayırımından sonra katı kısım otoklava beslemektedir. Otoklavdan alınan malzeme nötrale edildikten sonra yaparak siyanür liçine tabi tutulur (Şekil 17).



Şekil 17. Cambell madenin basınç oksidasyonu şeması (Thomas, 2005).

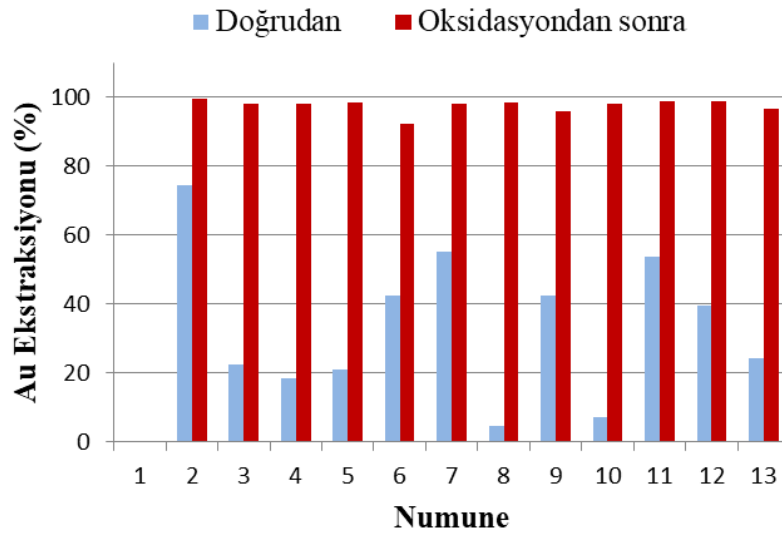


Şekil 18. Çöpler altın madeninin akım şeması (Alacer Gold, 2018)

Sheritt Araştırma Merkezinde pirit/arsenopirit konsantreleri ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Basınç oksidasyon deneyleri genel olarak 170-190 °C sıcaklıklarda, 1500-2000 kPa basınçta ve 2 saat civarında yapılmıştır (Tablo 6). Basınç oksidasyon altın ekstraksiyon üzerindeki etkisi aşağıdaki tabloda özetlenmiştir. Altın ekstraksiyonu direkt siyanür liçinde %5-78 seviyelerinde iken oksidasyon sonrası %96-98'e yükselmiştir (Berezowsky ve Weir, 1984).

Tablo 6. Flotasyon konsantrelerine uygulanan doğrudan ve basınç oksidasyonu sonrası siyanür liçi verimleri (Au, %) (Berezowsky ve Weir, 1984).

Numune	Flotasyon konsantresi tenörü			Siyanür liçinde Au kazanımı (%)	
	g/t	%		Doğrudan	Oksidasyon sonrası
	Au	As	S		
1	232	5,89	18,7	74,4	99,4
2	76,7	0,93	16,3	22,3	98,1
3	74,1	8,87	21,8	18,4	98,1
4	51,0	19,2	28,0	21,0	98,6
5	49,1	5,0	15,7	42,6	92,4
6	39,4	0,35	28,2	55,2	98,2
7	31,9	11,6	41,8	4,7	98,6
8	30,4	0,31	22,4	42,5	95,9
9	23,8	4,64	16,5	7,3	98,2
10	22,8	0,22	32,4	53,9	99,0
11	14,1	0,40	38,5	39,6	98,7
12	8,6	0,13	25,9	24,4	96,6

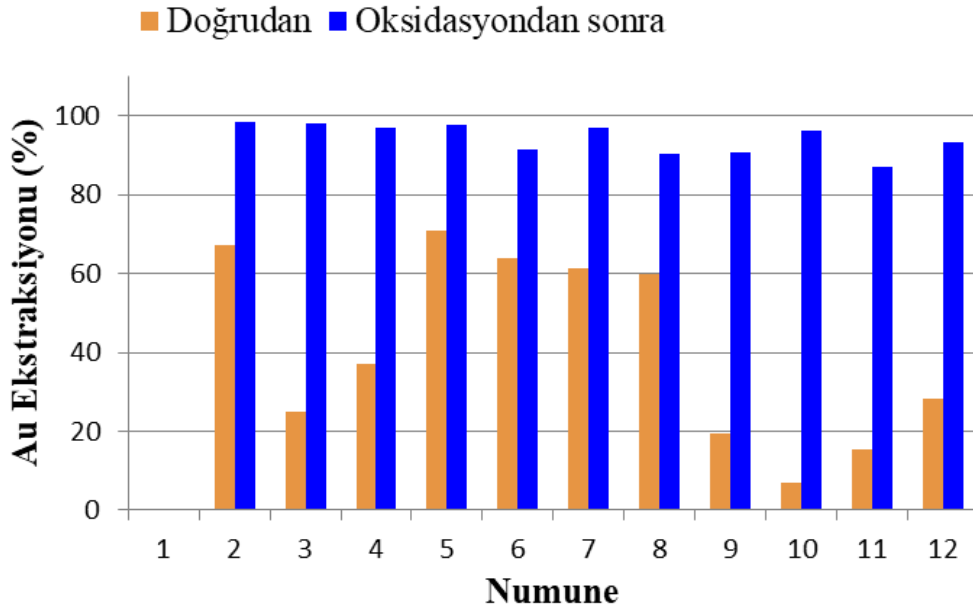


Şekil 19. Flotasyon konsantrelerine uygulanan doğrudan ve basınç oksidasyonu sonrası siyanür liçi verimleri karşılaştırılması.

Cevher flotasyona tabi tutulmadan basınç oksidasyon uygulandığında siyanür liçinde yine altın kazanma verimi yükselmiştir(Tablo 7). Altın ekstraksiyonu %7,1-71 iken basınç oksidasyonu sonrası %87–98,5 arasında verimleri elde edilmiştir (Berezowsky ve Weir, 1984).

Tablo 7. Cevher numunelerine uygulanan doğrudan ve basınç oksidasyonu sonrası siyanür liçi verimleri (Au, %) (Berezowsky ve Weir, 1984 )

Numune	Cevher Tenörü			Siyanür liçinde Au kazanımı (%)	
	g/t	%		Doğrudan	POX sonrası
	Au	As	S		
1	23,0	0,47	1,11	67,2	98,5
2	10,1	3,63	6,38	24,9	98,1
3	7,59	0,96	2,16	37,2	96,8
4	7,23	1,64	4,61	70,8	97,6
5	7,10	0,02	2,63	63,8	91,5
6	6,63	0,06	4,77	61,2	97,0
7	6,10	0,01	2,22	59,8	90,2
8	3,98	0,10	7,57	19,6	90,5
9	3,53	0,17	1,62	7,1	96,3
10	3,38	0,18	8,41	15,4	87,0
11	3,34	0,04	2,06	28,4	93,4



Şekil 20. Cevher numunelerine uygulanan doğrudan ve basınç oksidasyonu sonrası siyanür liçi verimlerin karşılaştırılması.

Basınç oksidasyon refrakter cevherler için Chemical Construction Corporation (ABD) ve 1950'lerde Sherritt Gordon Mines (Kanada) tarafından test edilmiş. Daha sonra



ise 1980'larda Sherritt ve Homestake Mining Company işbirliği ile Kaliforniya'daki McLaughlin projesinde kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Bunu, Fort Saskatchewan, Alberta'daki Sherritt tesislerinde yapılan birçok pilot tesis çalışması izlemiştir. Bu çalışmalar, Kanada, Brezilya ve Papua Yeni Gine'deki birçok altın operasyonunda başarılı bir ticarileşmeye yol açmıştır (Collins vd., 2011; Habashi, 2019). Dünya'da basınç oksidasyonu uygulanan refrakter altın cevherleri/konsantreleri ve çalışma koşulları Tablo 8'de sunulmuştur.

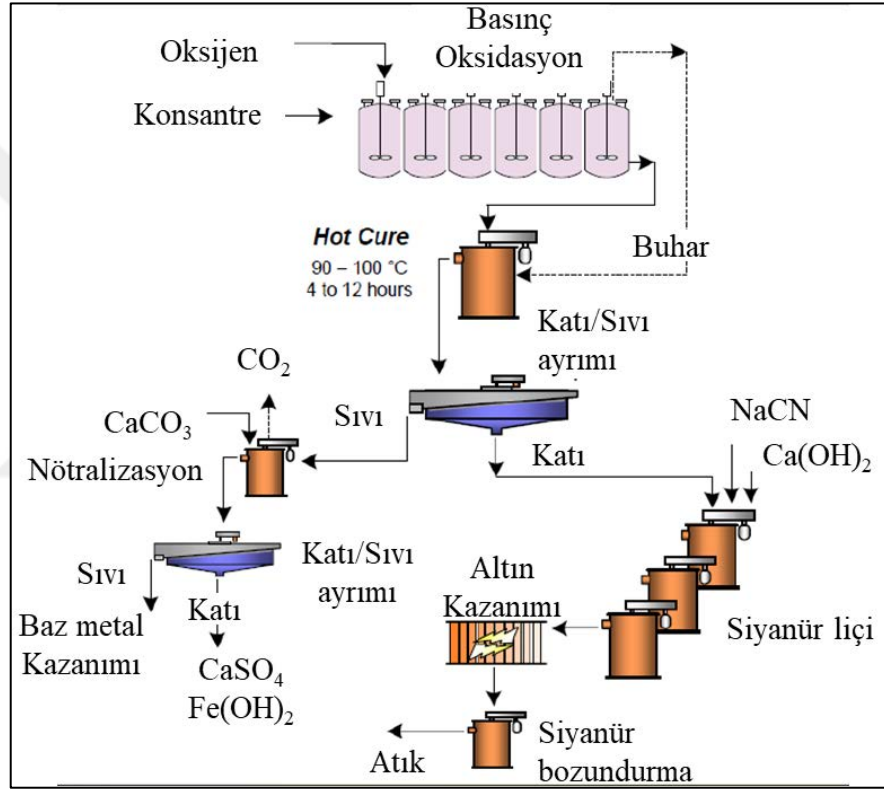
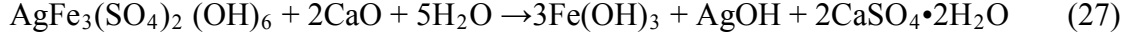


Tablo 8. Dünyada otoklav uygulanan refrakter altın cevherleri ve konsantreleri (Karastelev, 2013; Ivana, vd., 2017).

Konum	Başlama Tarihi	Firma	Besleme	Ortam	Kapasite (ton/gün)	Besleme Tane Boyutu	Otoklav Basınç Oksidasyonu			Oksidasyon Derecesi (%)
							Sıcaklık(°C)	Basınç (kPa)	Süre (dk)	
McLaughlin, USA <sup>a</sup>	1985	Homestake, USA	Cevher	Asit	3000	d <sub>80</sub> =75 µm	180	2200	60	85
San Bento, Brazil <sup>a</sup>	1986	Genmin, South Africa	Kons.	Asit	240	d <sub>90</sub> =44 µm	190-200	1600	120	95
Mercur, USA <sup>a</sup>	1988	American Barrick, Canada	Cevher	Alkali	700	d <sub>80</sub> =75 µm	215	3200	90	70
Getchell, USA <sup>a</sup>	1989	First Miss Gold	Cevher	Asit	2700	d <sub>80</sub> =75 µm	210	3100	90	95
Goldstrike, Nevada, USA <sup>a</sup>	1990	American Barrick, Canada	Cevher	Asit	16000	d <sub>80</sub> =135 µm	215-220	2900	50	90-92
Porgera, P.-N. Guinea <sup>a</sup>	1991	Placer Dome, Canada	Kons.	Asit	2100	d <sub>80</sub> =37 µm	190-200	1800	110	99
Cambell, Canada <sup>a</sup>	1991	Placer Dome, Canada	Kons.	Asit	100	d <sub>80</sub> =73 µm	200	2100	120	99
Lone Tree, USA <sup>a</sup>	1994	-	Cevher	Asit	2300	d <sub>80</sub> =75 µm	196	1860	50	55-75
Lihir, Papua N. Guinea <sup>a</sup>	1997	-	Cevher	Asit	11400	d <sub>80</sub> =106 µm	205	2650	65	98
Twin Creeks, USA <sup>a</sup>	1997	-	Cevher	Asit	7200	d <sub>80</sub> =22 µm	225	3200	50	97
Macraes, Zealand <sup>a</sup>	1999	-	Kons.	Asit	560	d <sub>80</sub> =18 µm	225	3140	45	92-98
Hillgrove, Australia <sup>a</sup>	1999	-	Kons.	Asit	24	-	220	3180	145	-
Finland <sup>b</sup>	2008	Killita /Agnico-Eagle	Kons.	-	-	-	190	-	-	-
Amursk/Russia <sup>b</sup>	2012	Polymetal	Kons.	-	400	-	205	-	-	-
Lihir/PNG <sup>b</sup>	2015	Newcrest	Cevher/ Kons.	-	21,500	-	215	-	-	-
Puebl Viejo/ dominik cum. <sup>b</sup>	2013	Barrick/Goldcorp	Cevher	-	24,000	-	230	-	-	-
Türkiye <sup>b</sup>	2017	Alacer Gold	Cevher	Asit	-	-	220	3150	-	-

<sup>a</sup>Karastelev (2013); <sup>b</sup>Ivana (2017);

Otoklavda gümüş genelde, ferrik sülfatın hidrolizi ile oluşan jarosit formunda oluşur. Jarosit ile bağlı gümüş, siyanür çözeltisinde zor çözünür ve %5'ten daha az çözünme verimi elde edilir (Thompson, vd., 1993). Ancak sıcak-kireç (hot-lime) prosesinden (Şekil 21) geçilerek (85-90°C) jarosit formunu bozduklararak (24) gümüşün siyanür liçinde çözünmesi sağlanabilir (Habashi, 1999; Thomas, 2005).



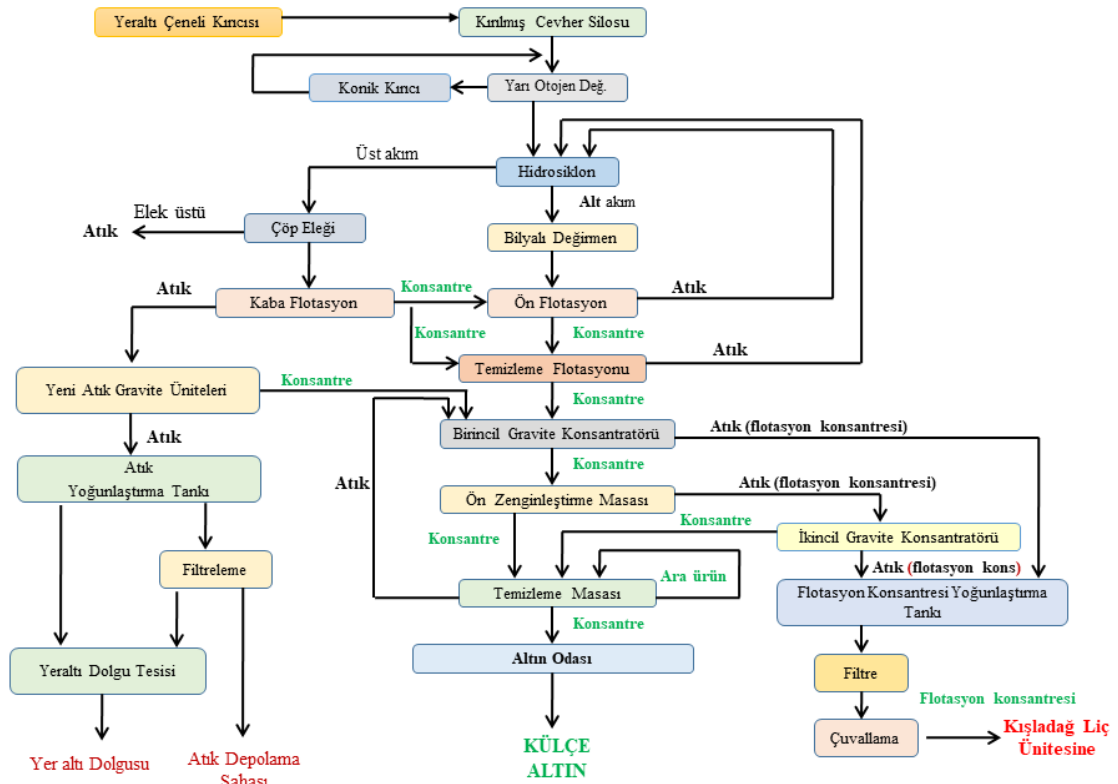
Şekil 21. Refrakter altın cevherlerine uygulanan basınç oksidasyonu, sıcak-kireç ve siyanür liçi içeren akım şeması (Fleming, 2010).

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında yapılan liç testlerinde TÜPRAG metal madencilige ait Efemçukuru maden işletmesinin piritli altın flotasyon konsantresinden alınan numuneler kullanılmıştır. Efemçukuru altın yataklarının yer bulduru haritası Şekil 22’de gösterilmektedir. Efemçukuru maden proses tesis akım şeması Şekil 23’de sunulmuştur. Deneylerde kullanılan numuneler tesisin son aşamasına gelen flotasyon konsantresidir.



Şekil 22. Efemçukuru altın yataklarının yer bulduru haritası (URL-4, 2019)

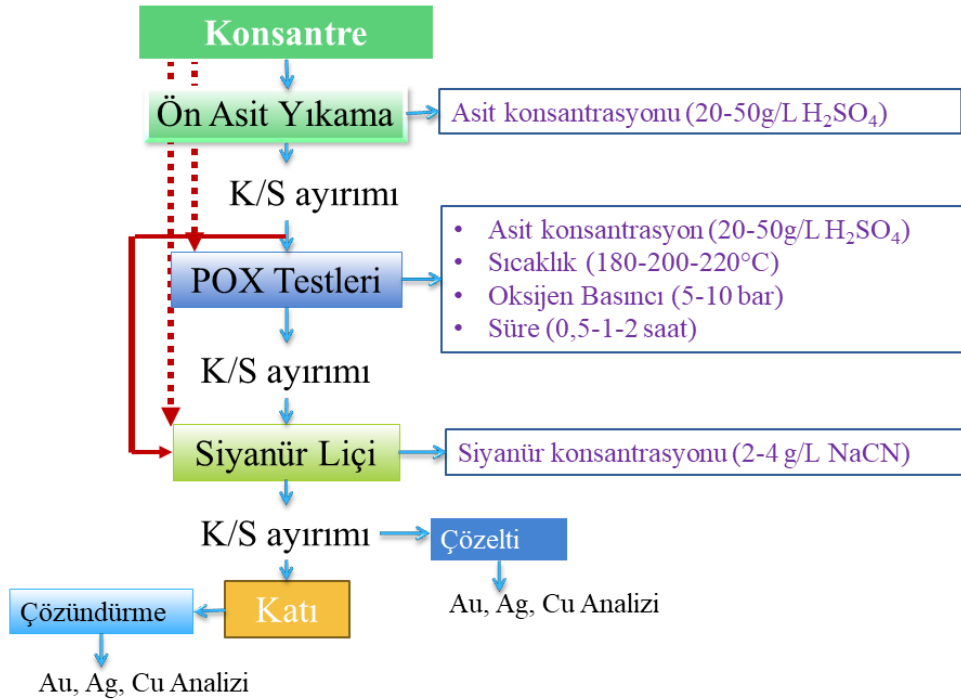


Şekil 23. Efemçukuru tesisi proses akım şeması (Eldorado Gold, 2007’den uyarlanarak)

Tez kapsamında temel olarak, mineralojik analizler, direkt sodyum siyanür liç testleri, aşırı ince öğütme, ön asit yıkama liç testleri, POX liç testleri yapılarak siyanür liçine etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmaların akım seması Şekil 24’de verilmektedir. Bu tez kapsamında yapılan testlerde/analizlerde kullanılan ve bazı özellikleri Tablo 9’da sunulmuştur.

Tablo 9. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve bazı özellikleri

Kimyasal adı	Formül	Mol. Ağ. (g/mol)	Safılık (%)	Kullanım amacı
Sülfürik asit	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1L=1,84kg	96	Liç testleri ve yaş kimyasal analiz
Hidroklorik asit	HCl	1L=1,19	37	Yaş kimyasal analiz
Nitrik asit	HNO <sub>3</sub>	1L=1,39kg	65	Yaş kimyasal analiz
Perklorik asit	HClO <sub>4</sub>	1L=1,68kg	70-72	Yaş kimyasal analiz
Hidroklorik asit	HF	1L=1,13 kg	38-40	Yaş kimyasal analiz
Siyanür	NaCN	-	95	Liç testleri
Kireç	CaO	-	-	Liç testleri



Şekil 24. Deneysel çalışmaların akım seması

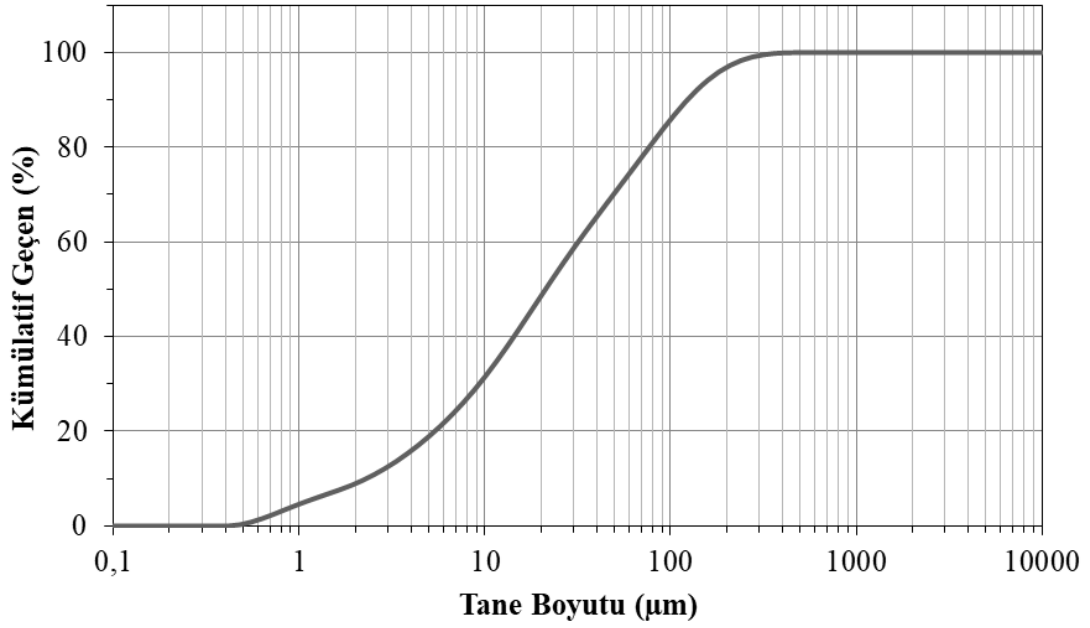
## 2.1. Malzeme ve Ön Hazırlık İşlemleri

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere Efemçukuru maden işletmesinden flotasyon konsantresi numunesi alınmıştır. Numune azaltma yöntemi olan konileme-dörtleme ile ana kütlemin tüm özelliklerini homojen olarak temsil edecek şekilde cevher numunesi 1 kg'a azaltılmıştır. Sonra ise laboratuvarında bulunan Fritsch marka Rotary Sample Divider Laborette 27 (Şekil 25) ile numune deneylerde kullanmak üzere 100 gr miktarına azaltılmıştır.



Şekil 25. Otomatik numune bölünücü

Malzemenin tane boyut dağılımı analizi Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU cihazında yapılmıştır. Tane boyut dağılımı grafiği Şekil 26'de gösterilmiştir. Cevherin %80'inin geçtiği tane boyutu ( $d_{80}$ ) 79  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.



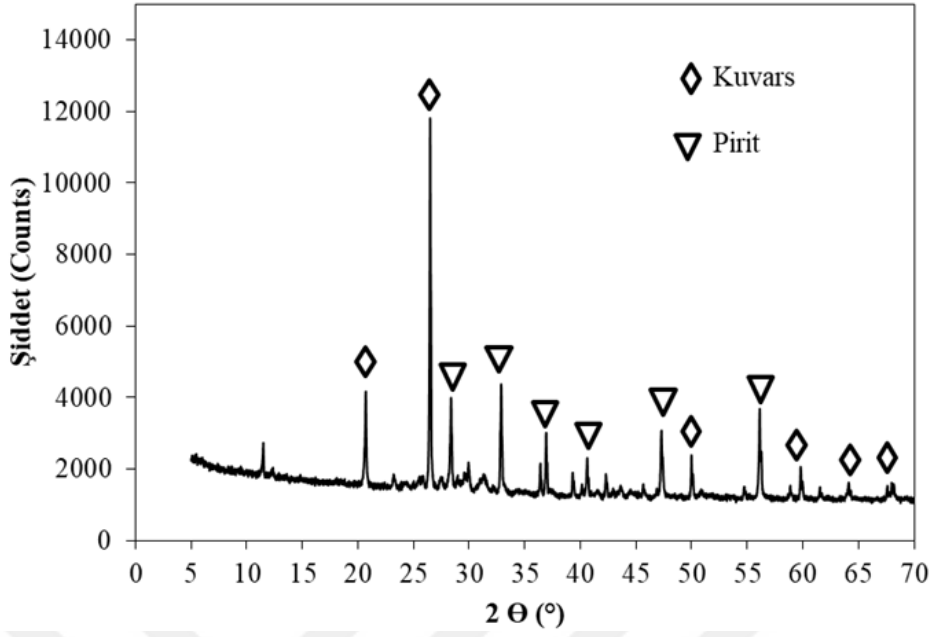
Şekil 26. Malzemenin tane boyut analizi

## 2.2. Malzeme Karakterizasyonu

Deney çalışmalarında kullanılan malzemenin kimyasal analizi, Acme Analytical Laboratories Ltd. yapılmıştır. Cevherin kimyasal içeriği Tablo 10'da verilmiştir. Cevherin XRD analizleri, Cu-k<sub>α1</sub> radyasyonu ( $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$ ) kullanılarak 30 mA akım ve 40 kV gerilim altında, tarama işlemi 2- $\theta$  için 5-70° aralığında ve 6°/dk tarama hızında (0,005 aralık) gerçekleştirilerek kuvars (SiO<sub>2</sub>), pirit (FeS<sub>2</sub>) mineralleri saptanmıştır (Şekil 27).

Tablo 10. Cevherin kimyasal analizi

Bileşik içeriği	Miktar(%)	Element	Miktar(g/t)
SiO <sub>2</sub>	32,64	Au	62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,57	Ag	110
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,55	Ba	89
CaO	3,49	Cu	3037
MgO	0,46	Zn	68935
Na <sub>2</sub> O	0,03	Pb	2670
K <sub>2</sub> O	0,67	Hg	1,2
TiO <sub>2</sub>	0,13	Sr	42,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	Sb	62,7
MnO	7,0	Ni	159
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,007	V	26
Top. S	17,9	Zr	25,2
Top. C	0,9	Cd	110,5
LOI	19,7	Ga	12,9
Top	93,32	Co	48,9



Şekil 27. Konsantre numunesinin XRD analizi

### 2.3. Ön Asit Yıkama İşlemi

Cevherde asit tüketen minerallerin olması nedeniyle otoklav öncesinde bir ön asit yıkama işlemi gerek duyulmuştur. Deneyler girdap önleyici donanıma sahip 1 litrelik beherlerde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminde, dijital hız göstergeli çoklu mekanik karıştırıcı ve paslanmaz çelikten imal edilmiş PTFE kaplı, 45° eğimli ve 4 kanatlı pervaneler kullanılmıştır. Karıştırma saat yönünde olup, pervanelerin kanatları pulpu aşağıya doğru pompalamaktadır. Deneylerde karıştırma hızı sabit tutulmuştur (600dev/dk).

Deneyler 2 saat ve katı oranı %25 (ağ) (160 g katı ve 480 mL çözelti) olarak ayarlanmıştır. Deneyler sırasında pH değişimleri kontrol edilmiş ve kimyasal analizler için örnekler (5 mL) alınmıştır. pH'ın belirlenmesinde Thermo Orion 5 Star model metre kullanılmıştır. Örnek, liç sırasında 15 mL hacimli santrifüj tüplerine alınmış ve katı/sıvı ayırımı için 4000 dev/dk hızda 6 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Katı/sıvı ayırımı Şekil 28'de verilen Nüve NF 400 markalı santrifüj cihazı kullanılmıştır. Katı/sıvı ayırımından sonra berrak liç çözeltisi atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 400) metal (Cu, Fe) derişimlerinin tayini için ya doğrudan ya da seyreltilerek kullanılmıştır. Analizler kalibrasyon sonrası ( $R^2 \geq 99,9$ ) hassasiyetle yapılmıştır. Katı kısım ise deneyde geri ilave edilmiştir.



Liç testleri bittikten sonra, basınçlı filtre ile filtrasyon işlemi yapılarak katı/sıvı ayrımı gerçekleştirilmiştir. Liç atıkları etüvde (105°C, 1 saat) kurutulmuştur. Kurulan atıktan 5 g temsili numune alınarak kral suyu (1 HNO<sub>3</sub>: 3 HCl) ile çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrası ise AAS cihazında atık metal içeriği analizi yapılmıştır. Liçte kullanılan besleme malzemesinin metal içerikleri liç sonundaki yüklü çözelti ve katı atığın metal içeriklerine göre hesaplanmıştır.



Şekil 28. Nüve NF 400 santrifüj cihazı

#### 2.4. Basınç Oksidasyonu (POX)

Asit ile yıkama işlemi tamamlandıktan sonra atık kısmı kurutulduktan sonra otoklava verilmektedir. Deneyler titanyum alaşımli 1 L'lik otoklavda yapılmıştır (Şekil 29). Otoklavda katı oranı % 15 ağırlık/hacim (120 g katı ve 680 mL çözelti) olarak ayarlanmıştır. Otoklavda sıcaklık kademeli olarak artmaktadır. İstenilen sıcaklığa geldikten sonra oksijen verilmiş ve karıştırma işlemi başlayarak deneyin süresi de bu noktadan başlamıştır. Deneyler (0,5, 1 ve 2 saat) olarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler Tablo 11'de gösterilen koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Deneyin süresi bittikten sonra soğutmak için sisteme musluk suyu verilerek 25 °C gelinceye kadar beklenmiştir. Deneylerde karıştırma hızı ve katı oranı sabit tutulmuştur.

Liç testleri bittikten sonra, basınçlı filtre ile filtrasyon işlemi yapılarak katı/sıvı ayrımı gerçekleştirilmiştir. Katı/sıvı ayrımından sonra berrak liç çözeltisi atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 400) metal (Cu, Fe)

derişimlerinin tayini için ya doğrudan ya da seyreltilerek kullanılmıştır. Katı kısım ise etüvde (105 °C, 1 saat) kurulmuştur. Kurulan atıktan 5 g temsili numune alınarak kral suyu (1 HNO<sub>3</sub>: 3 HCl) ile çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrası ise AAS cihazında atık metal içeriği analizi (Au, Ag ve Cu) yapılmıştır.

Tablo 11. Yapılan basınç oksidasyonu testleri ve koşulları

Deney No	Ön Asit (g/L)	Koşullar				
		Asit konsantrasyonu (g/L)	Katı oranı (%15)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Oksijen kısmi basıncı (bar)
1	-	20	15	200	1	10
2	-	50	15	200	1	10
3	50	20	15	200	1	10
4	50	50	15	200	1	10
5	50	50	15	200	1	5
6	50	50	15	200	0,5	10
7	50	50	15	200	2	10
8	50	50	15	180	1	10
9	50	50	15	220	1	10



Şekil 29. AMAR marka otoklav (2 L hacimli model) (URL-5, 2019).

## 2.5. Siyanür Liçi Testleri

Doğrudan ve ön işlemler (ince öğütme, asit ile yıkama, POX) sonrasında Au, Ag ve Cu kazanımı için siyanür liç deneyleri Şekil 30'da gösterilen karıştırılmalı tank liç ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler girdap önleyici donanımına sahip 1 litrelik beherlerde yapılmıştır. Karıştırma işleminde, dijital hız göstergeli çoklu mekanik karıştırıcı ve paslanmaz çelikten imal edilmiş PTFE kaplı, 45° eğimli ve 4 kanatlı pervaneler kullanılmıştır. Karıştırma saat yönünde olup, pervanelerin kanatları pülpü aşağıya doğru pompalamaktadır. Deneylerde karıştırma hızı sabit tutulmuştur (600dev/dk). Siyanür liç deneylerin Tablo 12'de verilen parametreleri ile yapılmıştır.

Tablo 12. Siyanür liç deneylerin parametreleri

Parametre	Birim	Değer
<i>Örnek miktarı</i>	gr	60-70-75-80
<i>Su</i>	pH	11
<i>Tane Boyutu</i>	d <sub>80</sub>	79, 8,7
<i>Pulp yoğunluğu</i>	% katı (ağ./hacim)	25
<i>pH</i>		10,5-11
<i>Karıştırma hızı</i>	dev/dk	600
<i>NaCN</i>	g/L	2-4
<i>Liç süresi</i>	Saat	24
<i>Sıcaklık</i>	°C	20±3
<i>Hava miktarı</i>	L/dk	1.5

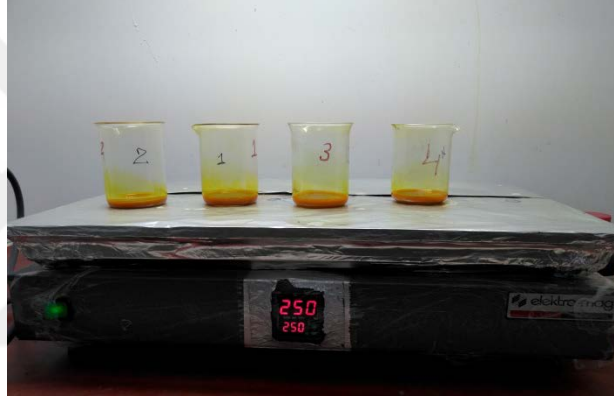


Şekil 30. Çoklu mekanik karıştırılmalı liç düzeneği

## 2.6. Analiz Yöntemleri

### 2.6.1. Katıdan Analiz

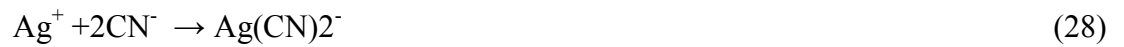
Besleme numunesinden ve liç deneylerinin sonunda atık numunelerinden 5 gr numuneler alınarak hassas terazide tartılmıştır. Tartılan numuneler 200 mL beherlere koyularak ve 250°C’de kral suyu (1 HNO<sub>3</sub>: 3 HCl) ile çözündürme işlemi ısıtıcı tabla (Şekil 31) üzerine koyularak gerçekleştirilmiştir. Çözündürme işlemi gerçekleştikten sonra 50 ml’lik balon jöje filtreye kâğıdından geçirilerek saf suyla birlikte 50 ml’ye tamamlanmış ve atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 400) analiz edilmiştir.



Şekil 31. Çözündürme için kullanılan ısıtıcı tabla

### 2.6.2. Siyanür Tayini

Siyanür liç deneyleri esnasında alınan örnek (0,5 -1- 2-4-8-24 saat) çözeltilerinden serbest siyanür tayini gümüş nitrat (AgNO<sub>3</sub>) titrasyonu ile yapılmıştır. Yöntem indikatör olarak P-dimetilaminobenzal-rodan kullanılmaktadır. Gümüş nitrat (AgNO<sub>3</sub>) titrasyon yönteminde titrant olarak siyanür çözeltisine ilave edilen gümüşün (AgNO<sub>3</sub>) siyanürle kompleks oluşturması, ortamdaki siyanür tükendikten sonra ise Ag<sup>+</sup> iyonları rodanin ile kompleks oluşturmaya başlar ve renk sarıdan pembeye döner.



Çözeltiden serbest siyanür tayini aşağıdaki gibi yapılmıştır:

- 200 ml erlen içerisine 30 mL saf su, 5 damla 0,1 M NaOH ve 10 damla %0,02 Rodanin indikatörü ilave edilir.
- Deneylelerden belli sürelerde (0,5-1-2-4-8-24 saat) alınan örnekler katı sıvı ayrımı yapılmıştır ve onlardan 1 mL çözelti alınarak erlene ilave edilir.
- Karıştırma işlemi yaparak erlene 0,02N AgNO<sub>3</sub> damlatılır. Renk dönüşümünün gerçekleştiği anda tüketilen gümüş nitrat hacmi belirlenerek eşitlik (30) yardımıyla siyanür derişimi hesaplanmıştır.

$$C_{NaCN} = 1,96 * \frac{V_{AgNO_3}}{V} \quad (30)$$

Burada; C<sub>NaCN</sub>: örneğin siyanür derişimi (gr/L);

V<sub>AgNO<sub>3</sub></sub>: titrasyon için eklenen AgNO<sub>3</sub> hacmi (ml);

V<sub>örnek</sub>: siyanür tayini için çözültiden alınan örnek hacmidir (ml).

Hesaplanan NaCN miktarı başlangıçtaki miktardan (2 gr/L) arasındaki farkı tekrar liç sistemine ilave edilmiştir. Bu yöntem serbest siyanür içeriği 1 mg/L'den yüksek çözültüler için güvenilir sonuçlar vermektedir. Yöntemin hassasiyeti ±0,1 mg/L CN<sup>-</sup>'dir. Liç çözültisinden alınan örneğe AgNO<sub>3</sub> çözültisi (0,02 mol/L) ilave edildiğinde CN<sup>-</sup> iyonları ile Ag<sup>+</sup> iyonları Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> kompleksini oluşturmaktadır (31) (Celep, 2011).



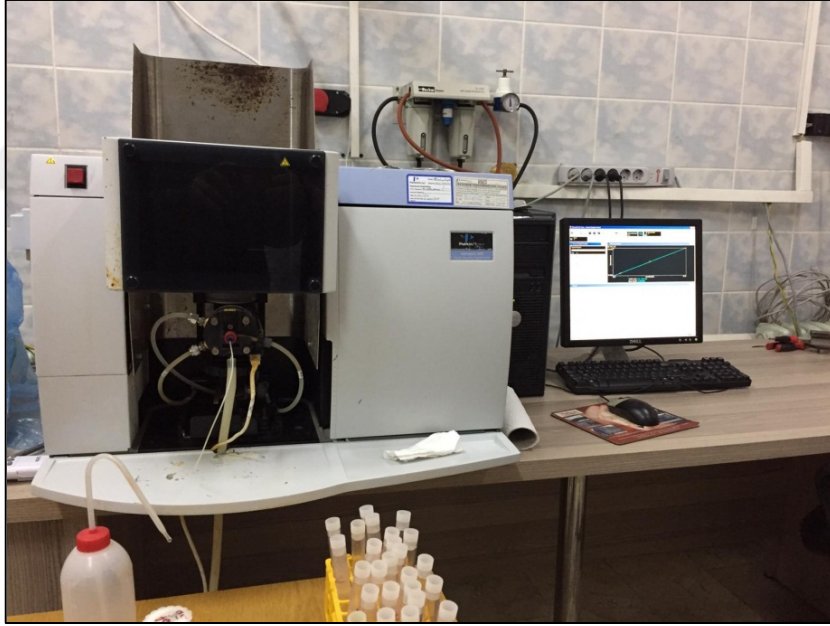
### 2.6.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) Analizleri

Metal analizleri Perkin Elmer AAnalyst 400 model atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) (Şekil 32) yapılmıştır ve 1000 (±2) mg/L metal konsantrasyonunda standart çözültüler (Merck) kullanılarak her bir element için ayrı ayrı kalibrasyon çözültüleri hazırlanmıştır. Kalibrasyon katsayısı (R) değeri (≈0,999) sağladıktan sonra numune okumaları başlamıştır. Deneysel çözültülerin okumaları, içerdikleri metal konsantrasyonuna göre ya doğrudan ya da uygun seyreltme yaparak metal tayini

yapılmıştır. Metal içeriklerinin tayininde kullanılan parametreler (dalga boyu, dalga aralığı, vb.) Tablo 13’de verilmiştir.

Tablo 13.AAS’de metal tayini için kullanılan parametreler:

<b>Metal</b>	<b>Dalga Boyu (nm)</b>	<b>Dalga aralığı (nm)</b>	<b>Kalibrasyon aralığı (ppm)</b>	<b>Alev Başlık Açısı (Derece)</b>
Au	242,8	2,7/0,8	0,5-5	180
Ag	338,29	1,8/0,6	0,3-5	180
Cu	324,75	2,7/0,8	5-40	45
Fe	248,33	1,8/1,35	0,3-3	180



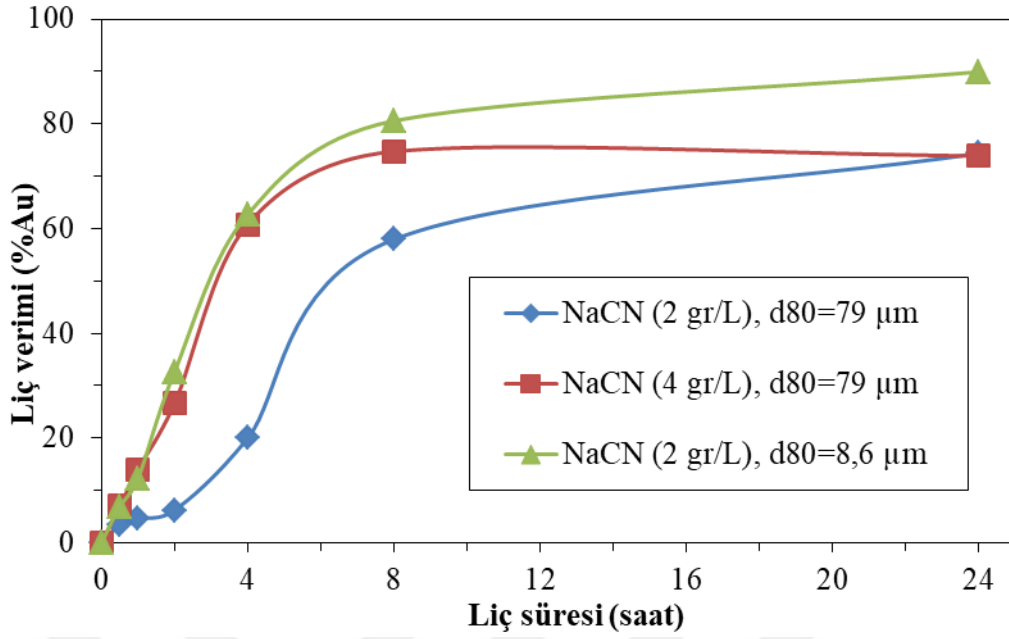
Şekil 32. Çözeltilerden metal analizinde kullanılan Perkin Elmer AAnalyst 400 atomik absorpsiyon spektrometresi.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

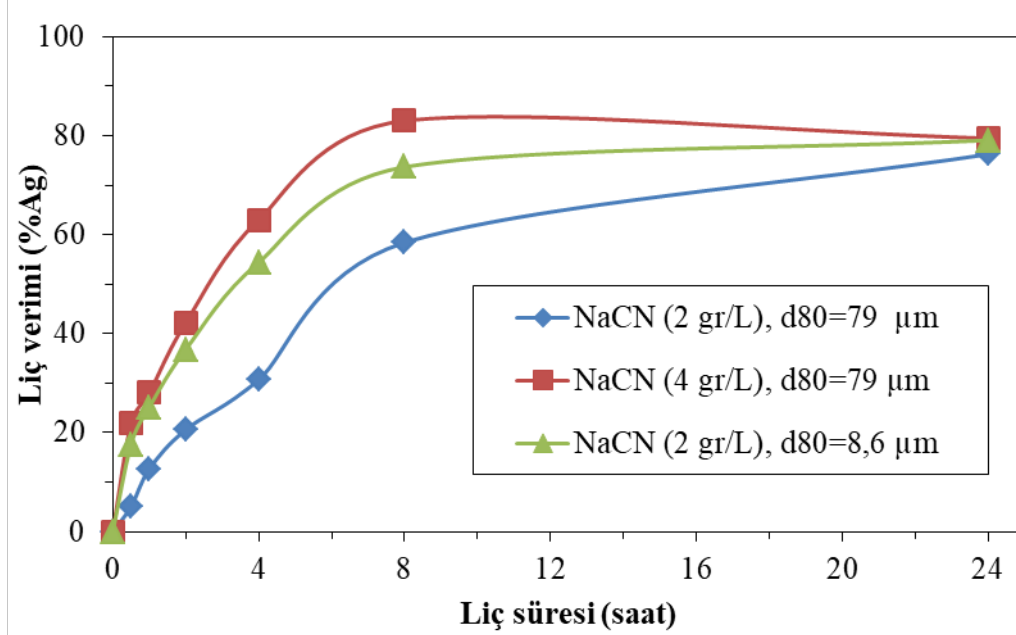
#### 3.1. Direkt Siyanür Liç Testleri

Direkt siyanür liç testlerinde farklı siyanür konsantrasyonu (2-4 g/L NaCN) ve tane boyutu ( $d_{80}=8,6-79 \mu\text{m}$ ) koşullarında Au, Ag ve Cu çözünme verimleri 24 saat boyunca takip edilmiştir. Tipik siyanür liç koşullarında (2 g/L NaCN,  $d_{80}=79 \mu\text{m}$ ) 24 saat liç süresi sonunda altının %74,4'ü (Şekil 33) ve gümüşün %76,3'ü (Şekil 34) kazanılmıştır. Aynı testte bakırın %47,1'i (Şekil 35) çözünmüştür. Elde edilen düşük (<%80) altın/gümüş verimleri cevherin refrakter karakterini göstermektedir. Refrakterliğin temel nedeni cevherin yüksek bakır içeriğine (%0,3 Cu) bağlı olarak siyanür tüketiminin yüksek olmasıdır (Şekil 36). Daha yüksek siyanür konsantrasyonunda (4 g/L NaCN) yapılan liç testinde (Şekil 33) daha yüksek liç kinetiğine ulaşılmıştır. Tipik koşuldaki (2 g/L NaCN,  $d_{80}=79 \mu\text{m}$ ) teste göre 4 saatte 3 kat daha yüksek altın kazanımı (%60,8'a karşı %19,97'i) elde edilmiştir. Gümüşün ise tipik koşuldaki (2 g/L NaCN,  $d_{80}=79 \mu\text{m}$ ) teste göre 4 saatte 2 kat daha yüksek gümüş kazanımı (%63'e karşı %30,7) (Şekil 34) elde edilirken bakırın çözünmesine verimine çok etkisi olamamıştır (Şekil 35).

Tane boyutunun ( $d_{80}=8,6-79 \mu\text{m}$ ) altın/gümüş kazanımına etkisi de araştırılmıştır. Daha ince tane boyutunda ( $d_{80}=8,6 \mu\text{m}$ ) tipik koşuldaki (2 g/L NaCN,  $d_{80}=79 \mu\text{m}$ ) teste göre daha yüksek liç kinetiği ve metal kazanımları elde edilmiştir. Örneğin, 4. saatte altın veriminde %67'lik bir artış sağlanmış ve 24 saat sonunda %89,9 Au kazanımına ulaşılmıştır (Şekil 33). Gümüş kazanma verimine %43,6'lık bir artış elde edilmiştir 24 sonunda ise verimler %76,1-76,3 seviyesinde kalmıştır (Şekil 34). Tane boyutunun incilmesiyle bakır çözünmesin %40'tan %60'a yükselmiştir (Şekil 35). İnce tane boyutlarında elde edilen liç performansındaki artış artan yüzey alanına ve pirit içerisinde kapanım halinde olan altın tanelerinin açığa çıkmasına bağlanabilir.

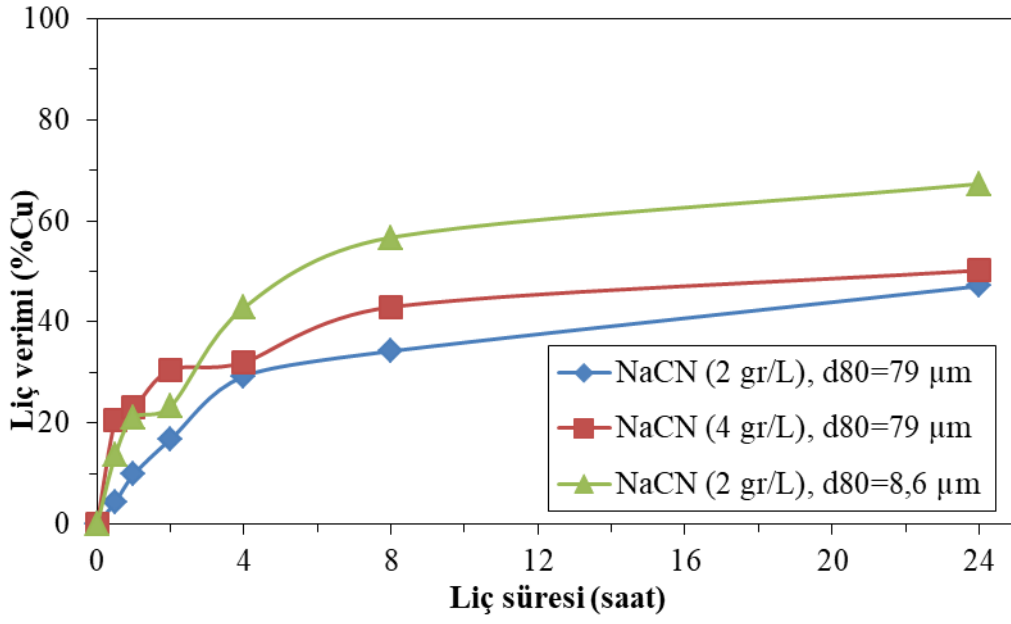


Şekil 33. Direkt sodyum siyanür lıçinde altının çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).

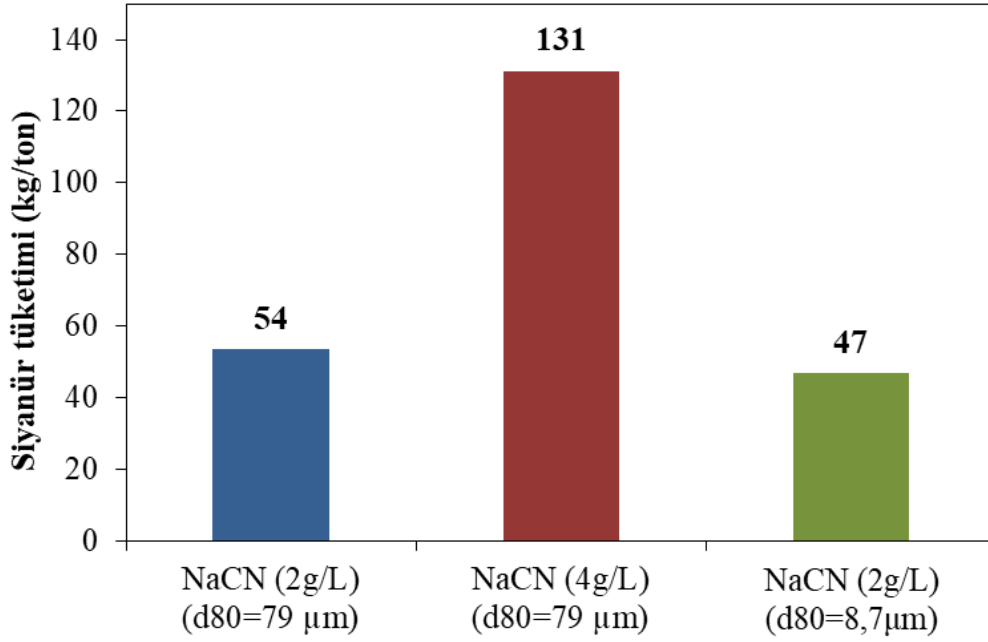


Şekil 34. Direkt sodyum siyanür lıçinde gümüşün çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).





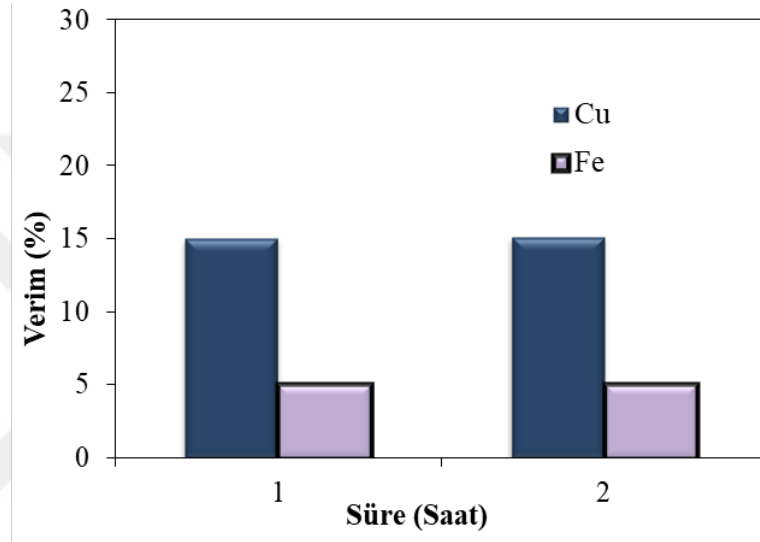
Şekil 35. Direkt siyanür liçinde bakırın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk,  $20\pm 3^\circ\text{C}$ , katı oranı: %25, pH 10,5-11).



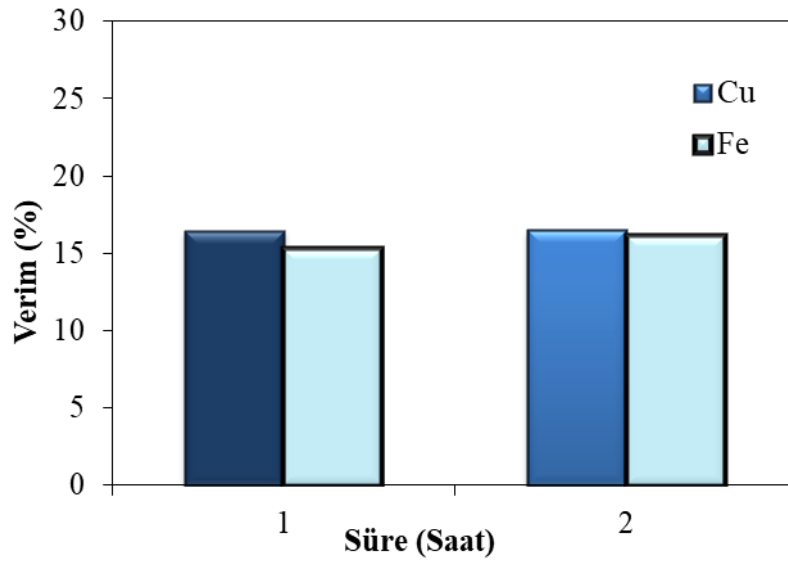
Şekil 36. Direkt siyanür liçinde siyanür tüketimleri (24 sa., Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk,  $20\pm 3^\circ\text{C}$ , katı oranı: %25, pH 10,5-11).

### 3.2. Ön Asit Yıkamanın Siyanür Liçine Etkisi

Otoklav devresinde asit tüketimini azaltmak için ön asit yıkama işleminin araştırılmıştır. Farklı asit konsantrasyonlarında (20-50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) testler yapılmıştır. 20 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit konsantrasyonunda bakırın %15,1'i çözülmüştür (Şekil 37). Aynı deneyde demirde (%5,0) bir çözünme olmuştur. Sülfürik asit konsantrasyonu artırıldığında (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bakırın çözünme verimi yaklaşık aynı seviyede kalırken (%16,4) demir çözünme verimi ise artmıştır (%16,1) (Şekil 38).



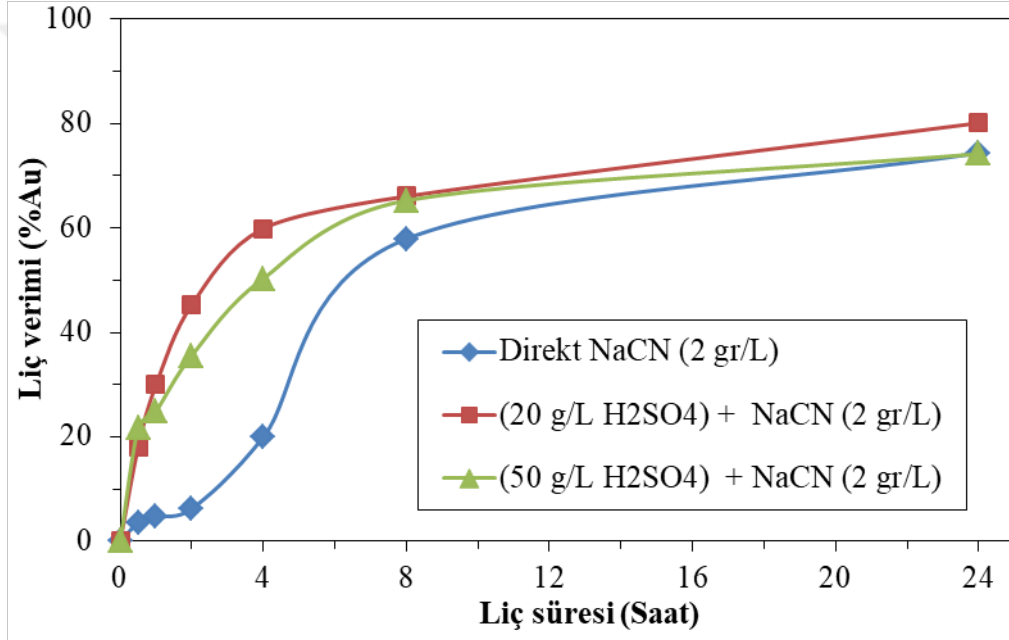
Şekil 37. Ön asit yıkama (Asit konsantrasyonu: 20 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Karıştırma hızı: 600 dev/dk, 20±3°C, katı oranı: %25).



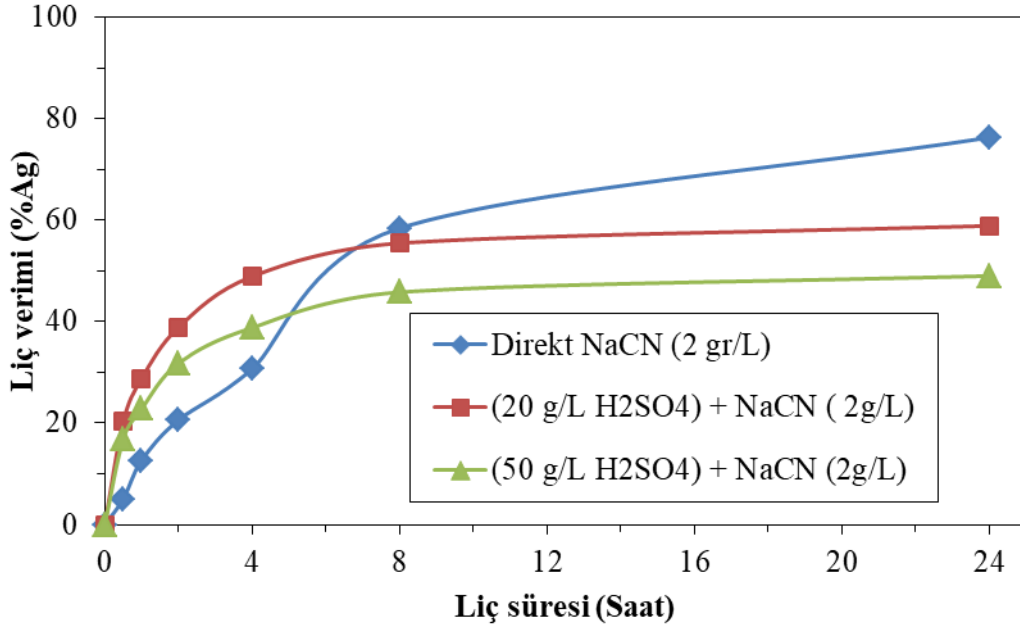
Şekil 38. Ön asit yıkama (Asit konsantrasyonu: 50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Karıştırma hızı: 600 dev/dk, 20±3°C, katı oranı: %25).

20 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit ön işlemleri sonrası siyanür liçinde daha yüksek liç kinetiğine ulaşılmıştır. Direkt siyanür liçi ile (2 g/L NaCN, d<sub>80</sub>=79 µm) kıyasladığında ön asit işlemleri (20 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sonrası 24 saat sonundaki altın ve gümüş sırasıyla %80,1 ve 58,9 olarak belirlemiştir (Şekil 39).

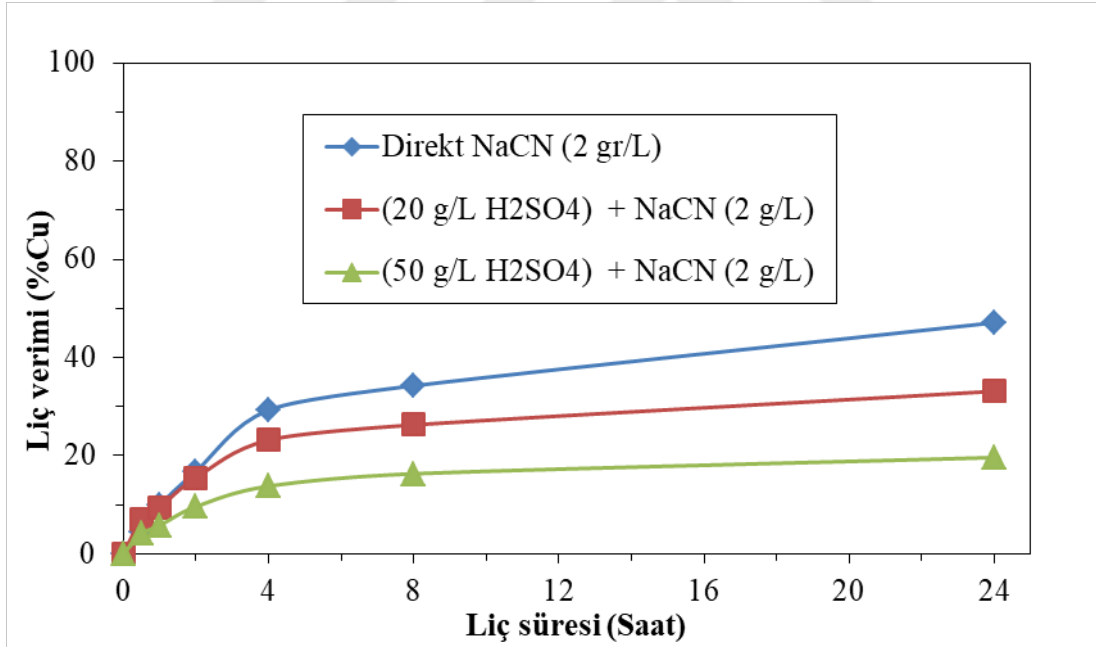
Ön asit yıkamanın daha yüksek asit konsantrasyonunda (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) yapılmasının altın ve gümüş kazanımına olumlu bir etkisi gözlenmiştir. Yüksek asit konsantrasyonu (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sonrası siyanür liçinde 24 saat sonunda altın ve gümüş sırasıyla 74,2 ve 49,0 verimleri elde edilmiştir (Şekil 39)(Şekil 40). Aynı testte bakır çözünmesi %19,6 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 41).



Şekil 39. Ön asit yıkama sonrası siyanür liçinde altının çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).



Şekil 40. Ön asit yıkama sonrası siyanür liçinde gümüş çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).



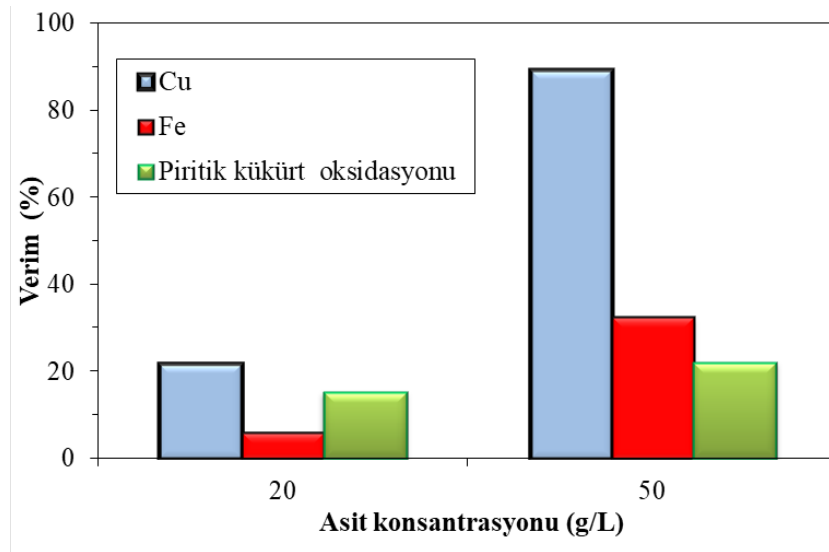
Şekil 41. Ön asit yıkama sonrası siyanür liçinde bakırının çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).

### 3.3. Basınç Oksidasyonu Testleri

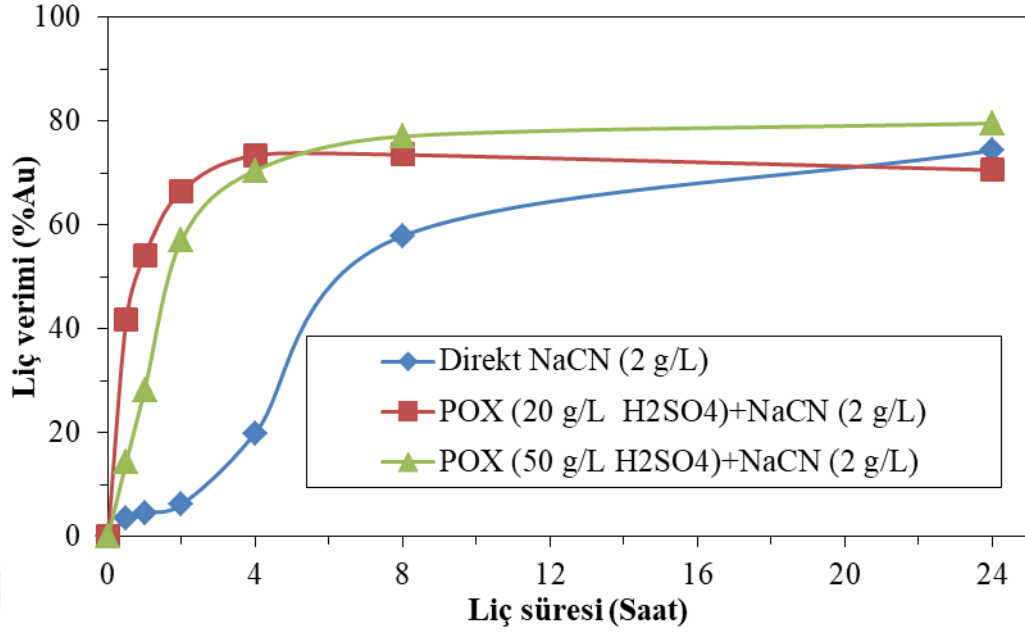
#### 3.3.1. Asit Konsantrasyonunun Etkisi

POX işleminde farklı asit konsantrasyonunda (20-50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) deneyler yapılmıştır. 20 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda yapıldığında asit konsantrasyonu yeterli seviyede olmadığı için düşük bakır/demir çözünmesi ve piritik kükürt oksidasyonu elde edilmiştir (Şekil 42). Yüksek asit konsantrasyonunda (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bakırın %89,2'si çözünmüştür. Aynı deneyde demirin %34,4'ü çözünmüştür ve piritik kükürdün %21,9'u oksitlenmiştir (Şekil 42).

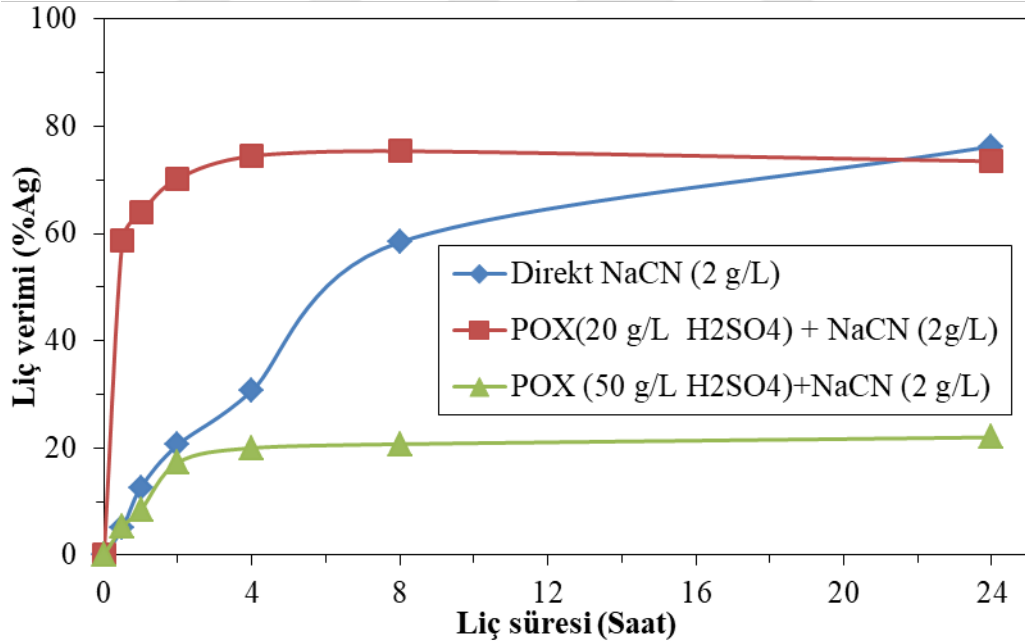
Farklı asit konsantrasyonlarında (20-50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) yapılan POX testleri sonrası katı atıklar siyanür liçine tabi tutulmuştur. POX (20 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sonrası siyanür liç testlerinde direkt siyanür liçi testine göre 24 saat sonunda daha yüksek altın kazanma verimi %78,7 elde edilmiştir (Şekil 43). Aynı deneyde gümüş %73,5 (Şekil 44) ve bakır %72,1 (Şekil 45) verimle çözünmüştür. Yüksek asit konsantrasyonunda (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) yapılan POX atığının siyanür liçinde daha yüksek liç kinetiği ve altın kazanımı elde edilmiştir. Örneğin; 4 saatte direkt siyanür liçinde verim %20,0 iken POX (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sonrası siyanür liçinde %70,5 verim elde edilmiştir. 24 saatte ise % 79,6 altın kazanma verimi elde edilmiştir (Şekil 43). Aynı deneyde 24 saat sonunda gümüş %22,0 verim sağlanmıştır (Şekil 44). Bakırın ise 24 saat sonunda %17,1'i çözünmüştür (Şekil 45).



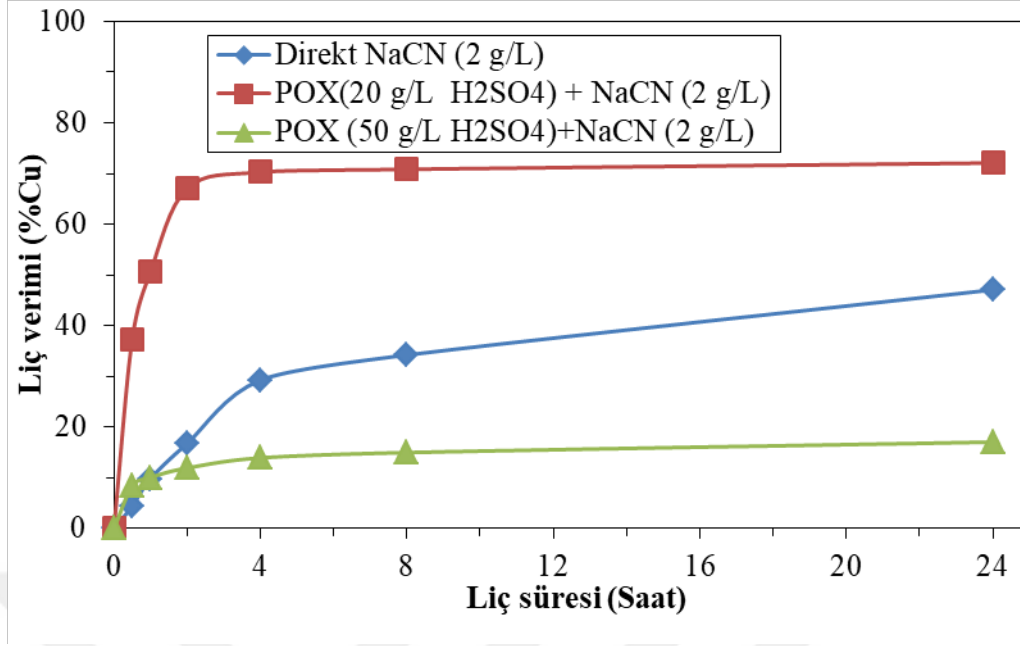
Şekil 42. Asit konsantrasyonunun bakır/demir çözünme verimine ve piritik kükürt oksidasyonuna (%) çözünme verimine etkisi (Süre: 1saat, pO<sub>2</sub>: 10 bar, katı oranı: %15).



Şekil 43. POX sonrası siyanür liçinde altının çözünme verimleri (Karıştırma hızı:600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L,  $20\pm 3^\circ\text{C}$ , katı oranı: %25, pH 10,5-11).

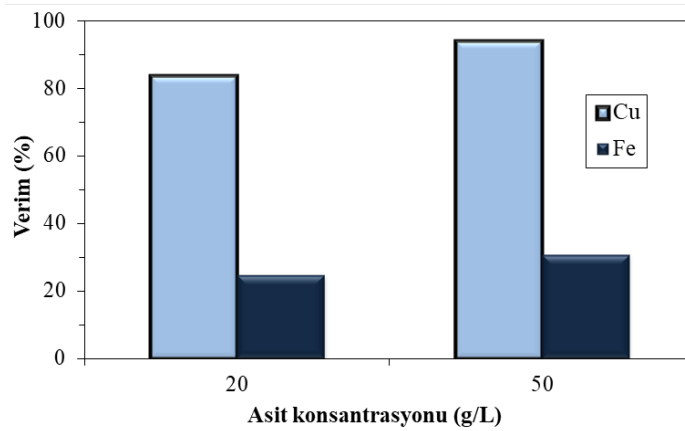


Şekil 44. POX sonrası siyanür liçinde gümüş çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L,  $20\pm 3^\circ\text{C}$ , katı oranı: %25, pH 10,5-11).



Şekil 45. POX sonrası siyanür liçinde bakırın çözünme verimleri (Karıştırma hızı:600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).

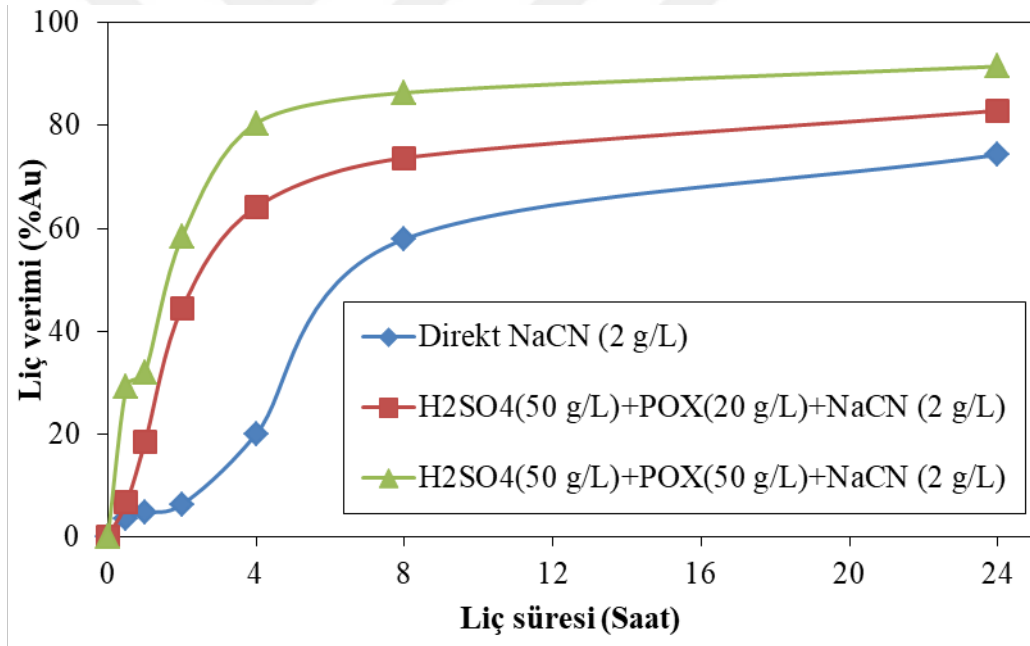
Ayrı olarak konsantre, ön asit yıkama işleminden (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) geçirilerek POX (20-50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) işlemine tabi tutulmuştur. POX işleminde asit konsantrasyon artırıldığında bakır ve demir çözünme verimi de artmıştır. POX (20 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) yapılan deneyde bakırın %83,8'si ve demirin % 24,7'si çözülmüştür (Şekil 46). POX işleminde asit konsantrasyonu artırıldığında (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bakır verimi %93,5'e ulaşmıştır (Şekil 45). Aynı deneyde demirin %30,7'si çözülmüştür (Şekil 46).



Şekil 46. Asit konsantrasyonu bakır/demir çözünme verimine etkisi; (Süre: 1 saat, pO<sub>2</sub>: 10 bar, katı oranı: 15%, karıştırma hızı:600 dev/dk, Sıcaklık: 200°C).

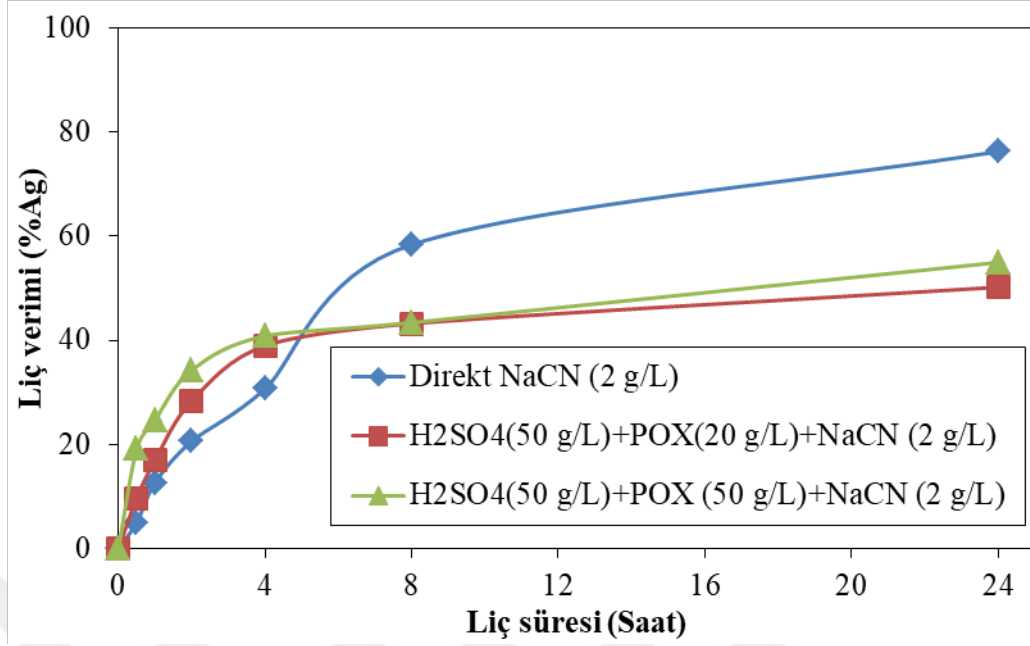
POX işlemi sonrası (20-50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) siyanür liçinde direkt siyanür liçine göre altın daha yüksek liç kinetiğine ve daha yüksek verimler elde edilmiştir. Direkt siyanür liçinde 4 saat sonunda %19,97 altın kazanımı elde edilirken POX (20 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) işlemi sırasında %64,2 altın çözünme verimi sağlanmıştır (Şekil 47). 24 saat sonunda ise %82,9 verim elde edilmiştir. Aynı koşullarda gümüş doğrudan siyanür liçinde 24 saat sonunda % 76,3 iken POX işlemi sonrasında %50,2'ye düşmüş (Şekil 48). Bakır ise doğrudan siyanür liçinde %47,1 verim elde edilirken POX işleminde bakırın % 94'ü çözüldüğü için siyanür liçinde 24 saat sonunda %24,0'i elde edilmiştir (Şekil 49).

Yüksek asit konsantrasyonunda (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) POX işlemi sonrası siyanür liçinde altın kazanımları daha da artmıştır. Yüksek asit konsantrasyonunda (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) düşük asit (20 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) göre daha yüksek liç verimine ve daha yüksek liç kinetiğine ulaşılmıştır. 24 saat sonunda %91,5 Au verimine sağlanmıştır (Şekil 47).

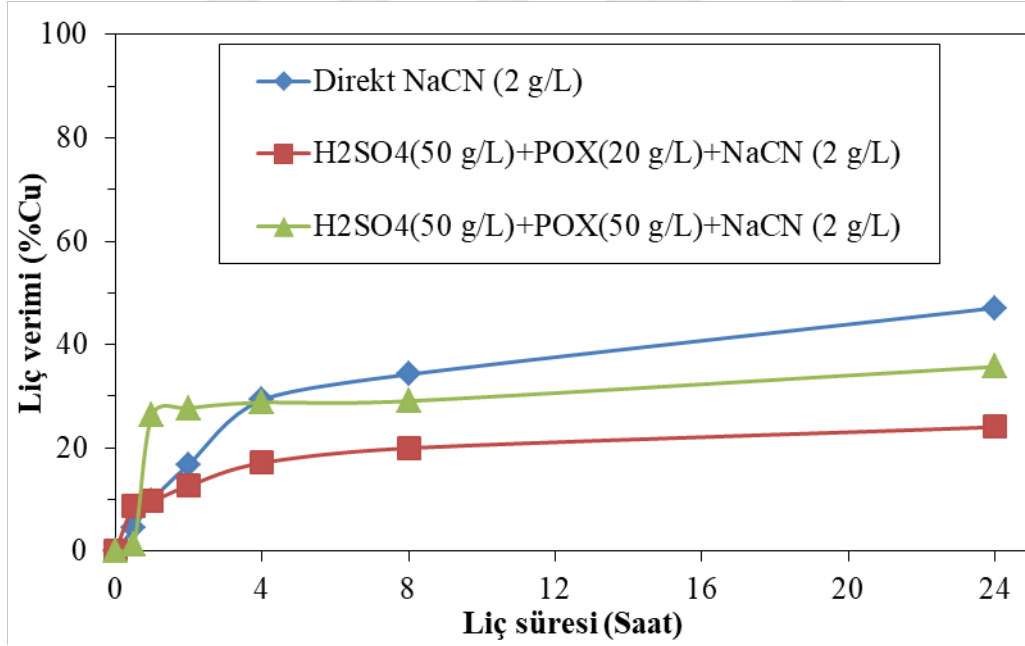


Şekil 47. Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde altının çözünme verimleri (Karıştırma hızı:600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).





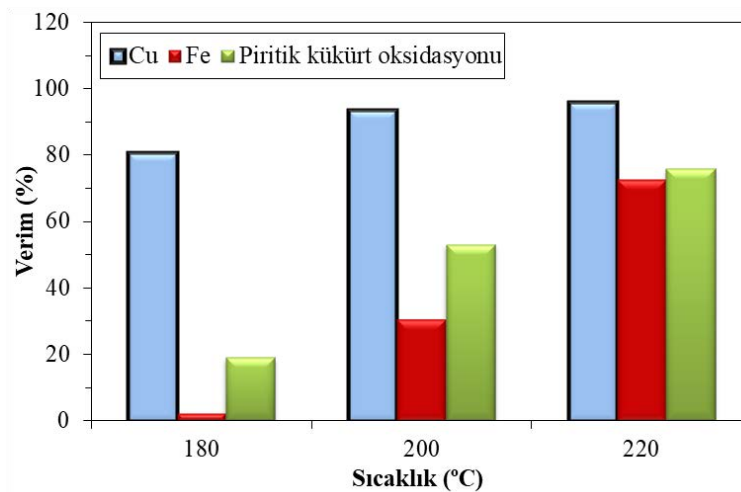
Şekil 48. Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde gümüşün çözünme verimleri (Karıştırma hızı:600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).



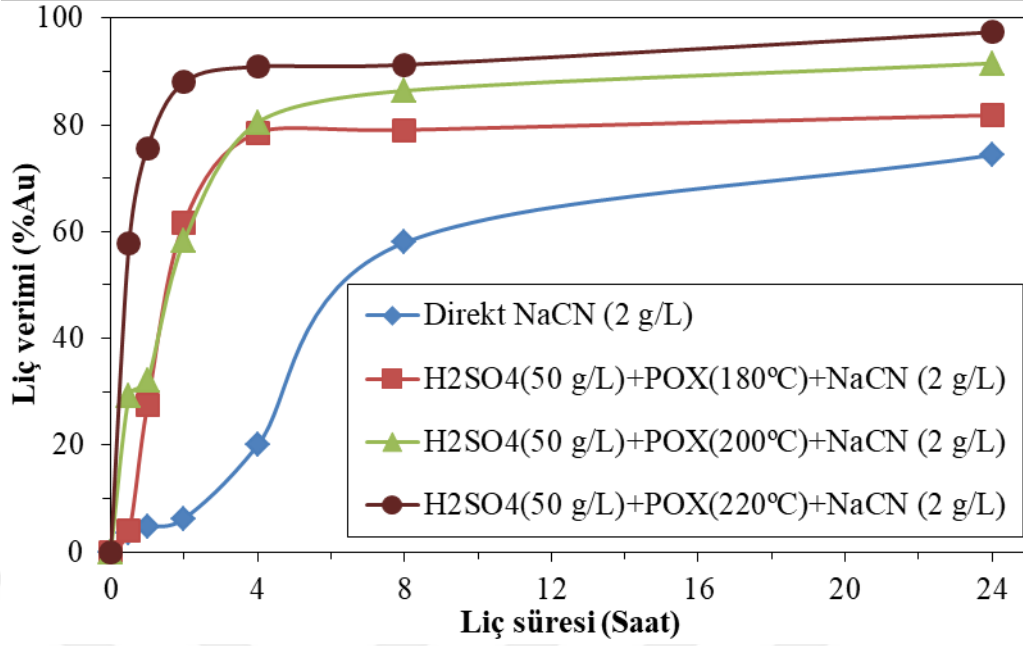
Şekil 49. Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde bakının çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).

### 3.3.2. Sıcaklık Etkisi

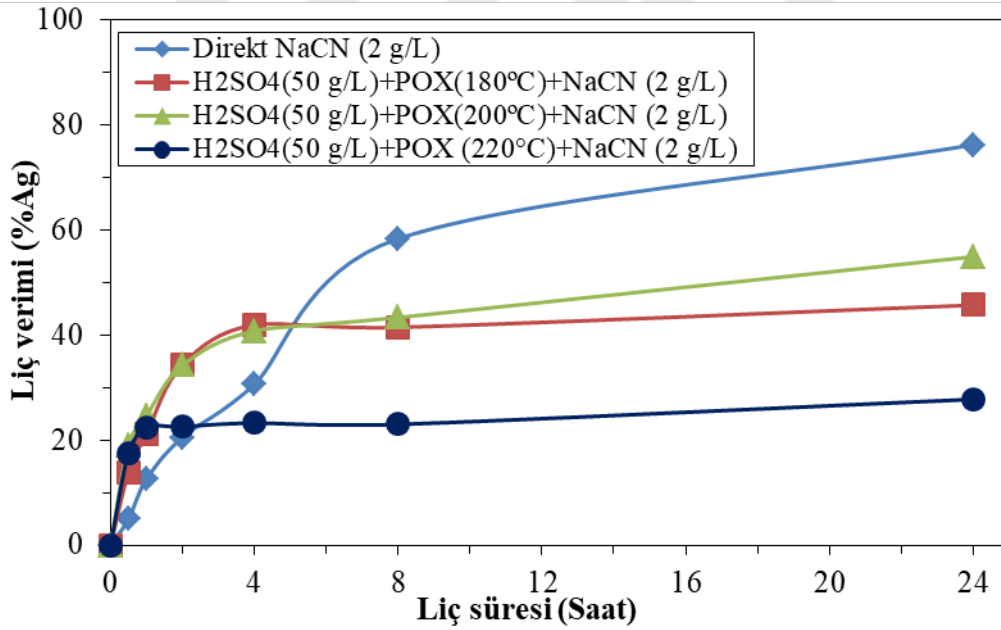
Sıcaklığın (180-220°C) POX işlemi ve sonrasındaki liç aşamasına etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte bakır/demir çözünmesi ve piritik sülfür oksitlenmesi de artmıştır (Şekil 50). 180°C’de yapılan POX deneyinde bakırın %80,6 ve demirin %2,4 çözünmüştür. 200°C yapılan deneyde bakırın %93,6’si ve demirin %31,7’si çözünmüştür. En yüksek sıcaklıkta (220°C) bakırın %95,9’si ve demirin %72,6’si çözünmüştür (Şekil 50). En düşük sıcaklıkta (180°C) yapılan POX sonrası siyanür liçinde 24 saat sonunda %81,8 altın verimi elde edilmiştir (Şekil 51). Aynı koşullarda gümüş çözünmesi 24 saat sonunda %45,8 olmuştur (Şekil 52). En düşük sıcaklıkta (180°C) yapılan deneyde düşük oksitlenmeye bağlı olarak takip eden siyanür liçinde daha düşük altın kazanımları (%81,8) elde edilmiştir. Cevherin daha fazla oksitlenmesi ve daha yüksek altın kazanma veriminin elde edilmesi için 200-220°C sıcaklıklarda POX deneyleri yapılmıştır. 200°C’de POX sonrası siyanür liçinde 24 saat sonunda (180°C) POX sonrası siyanür liçine göre daha yüksek altın çözünme verimi (%91,5) sağlanmıştır (Şekil 51). Aynı koşullarda gümüş çözünmesi 24 saat sonunda %55,0 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 52). Bakırın büyük bir kısmı (%93,6) çözüldüğü için liçte %29,6 çözünme verimi elde edilmiştir (Şekil 53). 220°C’de POX sonrası altın çözünme verimi ve liç kinetiği diğerlerinden daha yüksek olmuştur. Bunun nedeni sülfürün daha yüksek (%76) oksitlenmesine bağlanabilir (Şekil 50). 24 saat sonunda %97,4 siyanür liçinde altın kazanma verimi elde edilmiştir (Şekil 51).



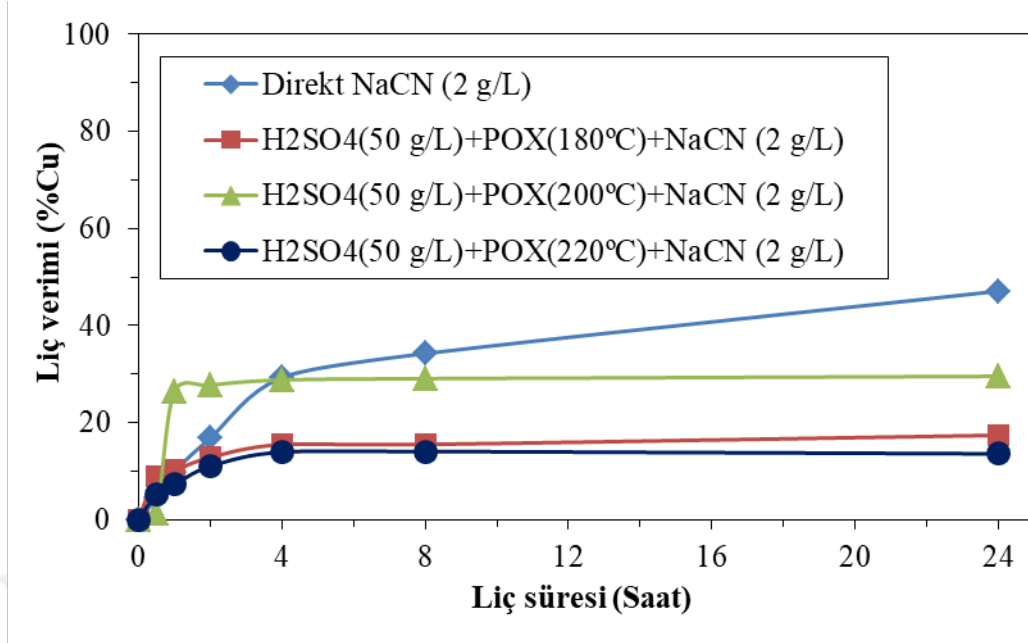
Şekil 50. Sıcaklığın bakır/demir çözünme verimine ve piritik kükürt oksidasyonuna (%) etkisi (Asit konsantrasyonu: 50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Süre: 1 saat, pO<sub>2</sub>: 10 bar, katı oranı: %15 ).



Şekil 51. Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde altın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).



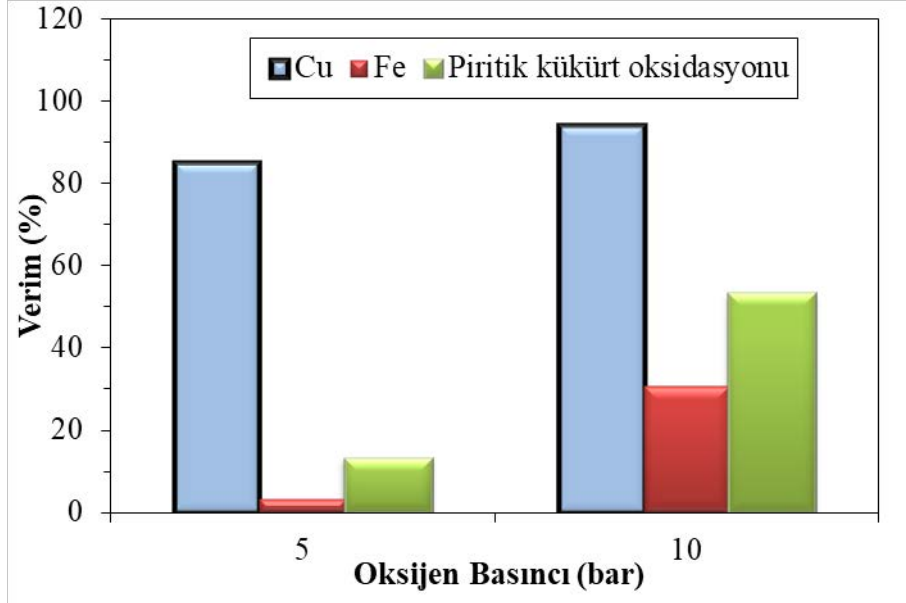
Şekil 52. Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde gümüsün çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).



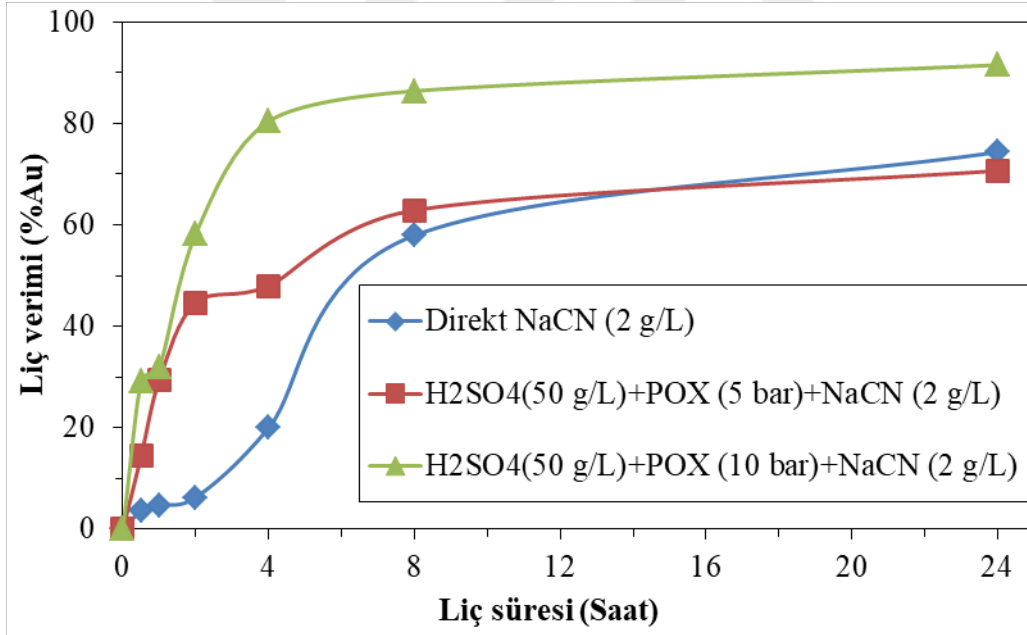
Şekil 53. Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde bakırın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).

### 3.3.3. Oksijen Basıncının Etkisi

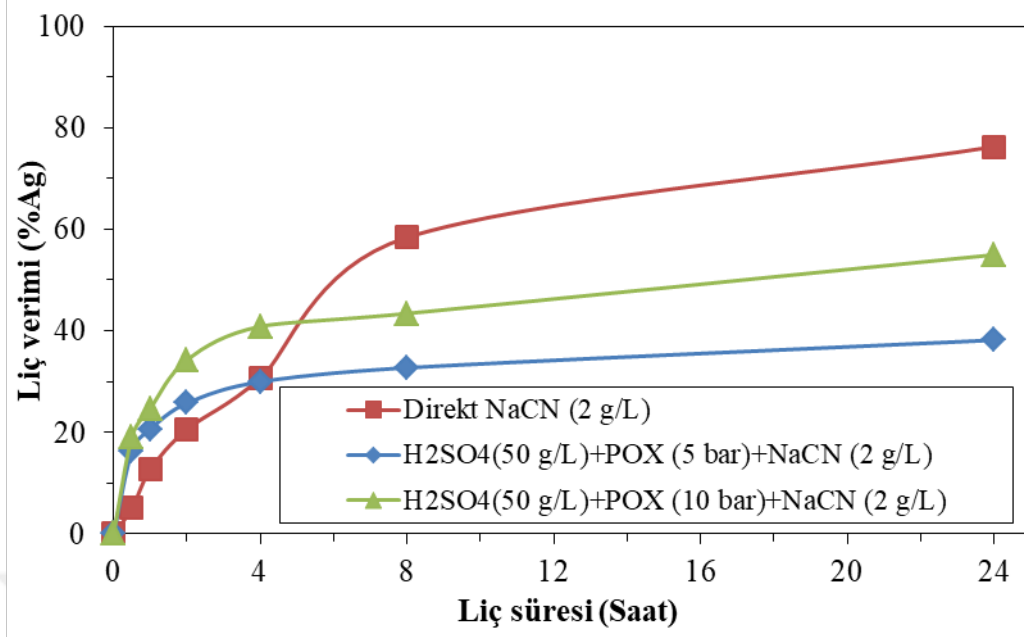
POX deneylerinde oksijen basıncının ( $pO_2 = 5-10$  bar) etkisi araştırılmıştır. POX işleminde oksijen basıncının artırılması piritik sülfür oksidasyonu ve bakır/demir çözünme verimini olumlu yönde etkilemiştir (Şekil 54). Düşük oksijen basıncında ( $pO_2=5$  bar) bakır/demir çözünme verimleri sırasıyla % 84,9 ve %3,2 olarak elde edilmiştir (Şekil 54). Oksijen basıncı 10 bar'a artırıldığında bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla %93,6 Cu ve %31,7 Fe olarak gerçekleşmiştir (Şekil 54). POX işleminde oksijen basıncının artması takip eden siyanür liçinde daha yüksek altın kazanımlarına ulaşılmasını sağlamıştır. Direkt siyanür liçinde altın çözünme verimi %74,4 iken 5 bar'da yapılan POX sonrası %71 (24 sa.) verim sağlanmıştır. Oksijen basıncının 10 bar'a artmasıyla birlikte takip eden siyanür liçinde işlemdeki altın kazanımı %91,5'e ulaşmıştır (Şekil 55). POX daha yüksek oksijen basıncında (10 bar) yapıldığında takip eden siyanür liçinde daha yüksek kazanımlara ulaşılmıştır. En yüksek oksijen basıncında yapılan POX sonrası bakırın %35,7'si çözülmüştür (Şekil 57).



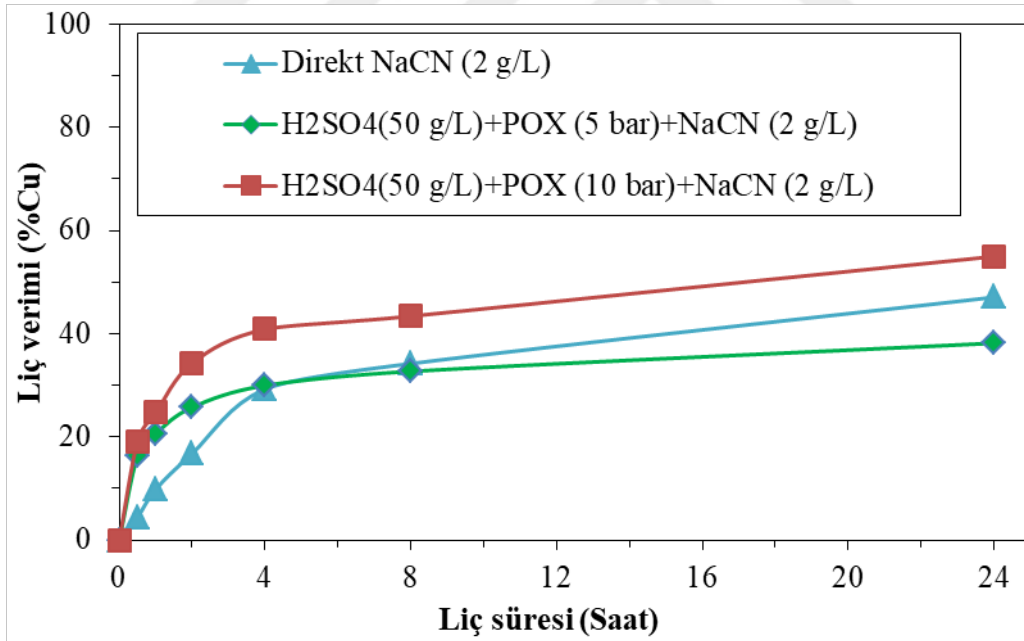
Şekil 54. Oksijen basıncının bakır/demir çözünme verimine ve piritik kükürt oksidasyonuna (%) etkisi (Asit konsantrasyonu: 50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Süre: 1 saat, Sıcaklık: 200°C, katı oranı: %15).



Şekil 55. Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde altın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).



Şekil 56. Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde gümüşün çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).

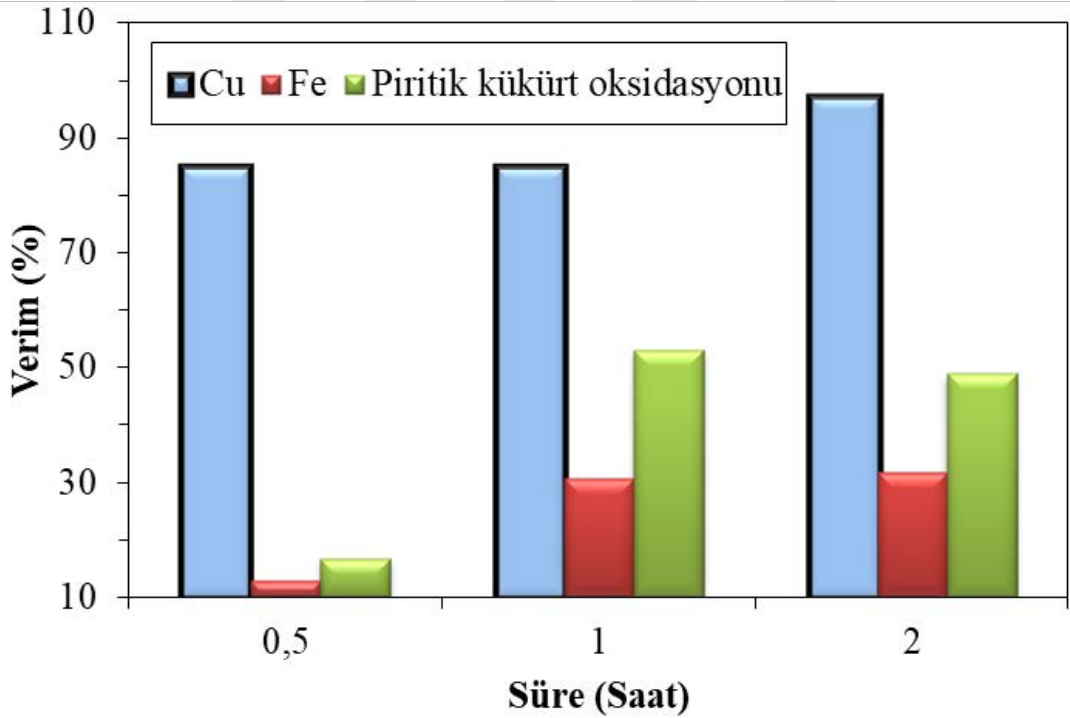


Şekil 57. Ön asit yıkama ve POX sonrası sodyum siyanür liçinde bakırın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11).

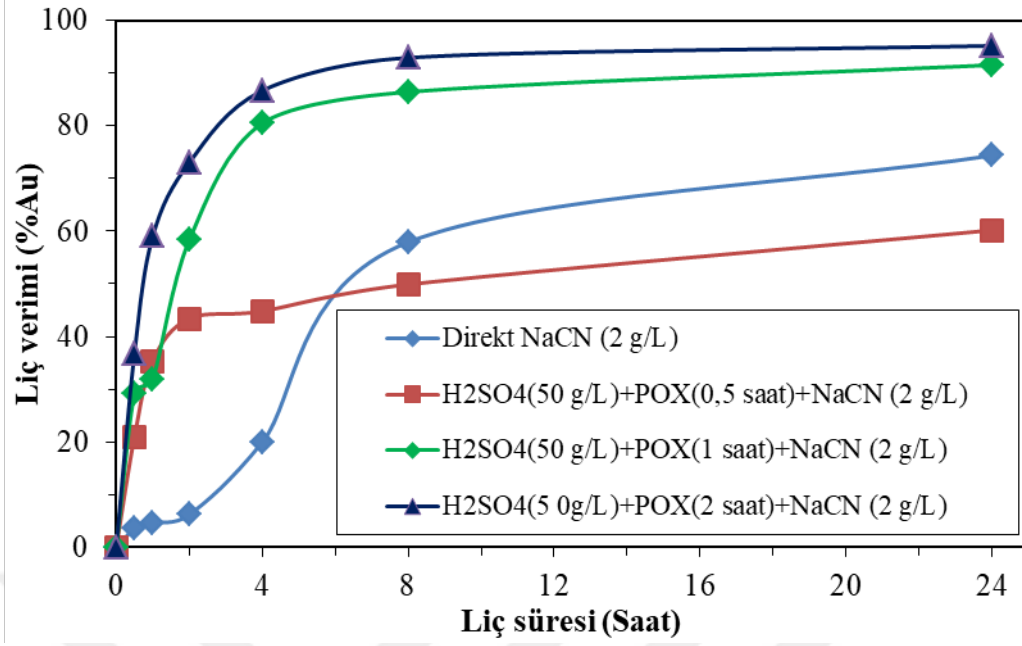
### 3.3.4. Sürenin Etkisi

Ön asit yıkama işlemi sonrası POX farklı sürelerle (0,5-1-2 saat) tabii tutularak POX ve sonrasında siyanür liçine etkisi araştırılmıştır. POX işlemlerinde süre artırdığında bakır/demir çözünme ve piritik sülfür oksidasyonu artmıştır (Şekil 58).

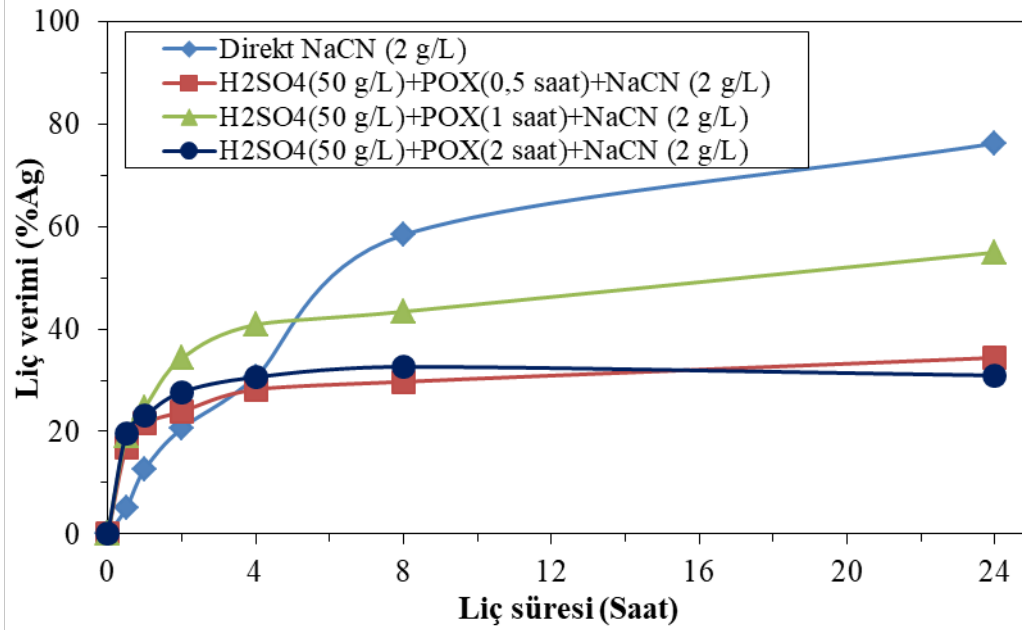
En kısa süreli (30 dk.) POX sonrası siyanür liçinde 24 saat sonunda %60,2 elde edilmiştir (Şekil 59). Aynı testte 24 saat sonunda %34,4 gümüş (Şekil 60) ve %44,7 bakır (Şekil 61) verimle çözülmüştür. POX süresinin artmasıyla birlikte sonraki siyanür liçine olumlu etki sağlanmıştır. 30 dakikada altının %60,2'si çözülmüşken sürenin artmayla (60 dk) %91,5 altın kazanımına ulaşılmıştır (Şekil 59). 120 dakikada yapılan POX işlemi sonrası siyanür liçinde 30 dakika ve 60 dakikada yapılan POX işlemlerinden daha yüksek bir liç kinetiği ve daha yüksek altın kazanımını elde edilmiştir. 24 saat sonunda 95,18 altın kazanma verimi sağlanmıştır (Şekil 59). Aynı teste 24 saat sonunda % 31,0 gümüş (Şekil 60) ve %3,7 bakır (Şekil 61) çözülmüştür.



Şekil 58. Sürenin bakır/demir çözünme verimine ve piritik kükürt oksidasyonuna (%) etkisi (Asit konsantrasyonu: 50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sıcaklık: 200°C, pO<sub>2</sub>: 10 bar, Katı oranı: %15)

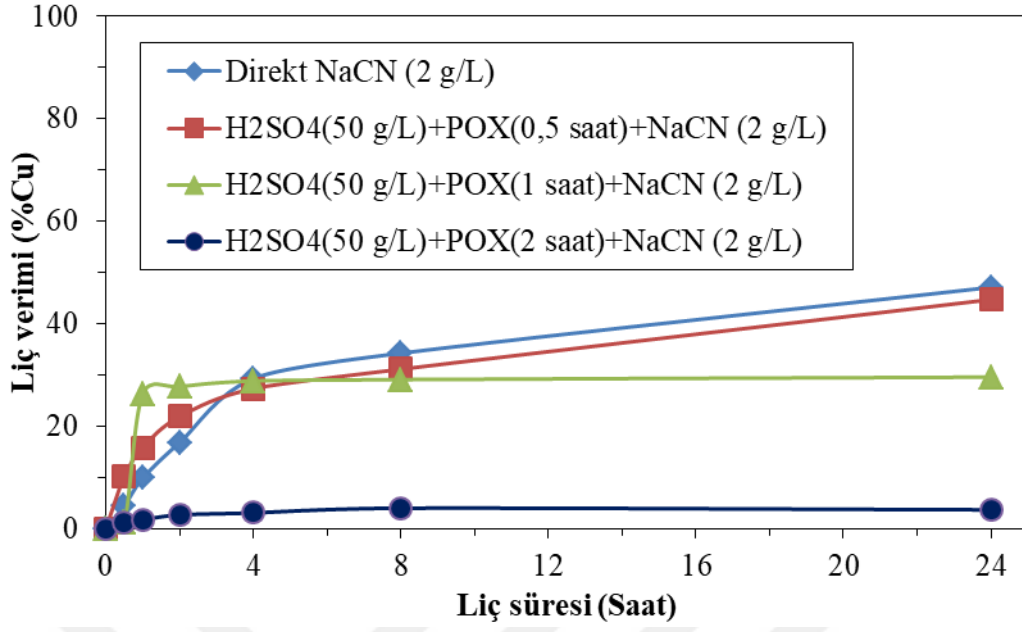


Şekil 59. Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde altın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, 20±3°C, katı oranı: %25, pH: 10,5-11).



Şekil 60. Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde gümüş çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, 20±3°C, katı oranı: %25, pH: 10,5-11).





Şekil 61. Ön asit yıkama ve POX sonrası siyanür liçinde bakırın çözünme verimleri (Karıştırma hızı: 600 dev/dk, hava akış miktarı: 1,5 L/dk, 20±3°C, katı oranı: %25, pH:10,5-11).

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, piritik altın konsantresinin siyanür liçi öncesinde basınç oksidasyonunun etkisi araştırılmıştır. Cevher tipik siyanür liç koşullarında (2 g/L NaCN,  $d_{80}=79 \mu\text{m}$ ) 24 saat liç süresi sonunda altının %74,4'ü ve gümüşün %76,3'ü kazanılmıştır (Tablo 14). Aynı testte bakırın %47,1'i çözünmüştür. Direkt siyanür liçinde altın kazanma veriminin % 80'nin altındadır ve cevherin "refrakter cevher" olduğunu göstermiştir. İnce öğütmenin ( $d_{80}=8,7 \mu\text{m}$ ) siyanür liçi verimine sınırlı bir katkısı (%74,4'e karşı %89,9) gözlenmiştir.

Basınç oksidasyonunda sıcaklık (180-220°C), oksijen basıncı ( $pO_2=5-10 \text{ bar}$ ), süre (0,5-2 saat) ve asit konsantrasyonundaki (20-50 g/L  $H_2SO_4$ ) artış ile piritik sülfür oksidasyonu yükselmiş ve oksidasyon sonrası siyanür liçlerinde daha yüksek altın kazanımlarına ulaşılmıştır. Basınç oksidasyonu atıklarına yapılan XRD analizi sonuçları agresif koşullarda yapılan oksidasyon sonrası pirit piklerinin şiddetinin azaldığını göstermiştir. Uygun koşullarda; ön asit yıkama işlemi (50 g/L  $H_2SO_4$ ) sonrası basınç oksidasyonu (220°C, 50 g/L  $H_2SO_4$ , 1 saat) aşamasında bakırın %95,9'u uzaklaştırılmış ve takip eden siyanür liçinde (2 g/L NaCN, 24 sa.) altın %97,4 verim ile kazanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, bu çalışmada kullanılan refrakter altın konsantresinden altın kazanımının basınç oksidasyonu ön işlemi ile önemli ölçüde iyileştirilebileceğini (>%90 Au) ortaya koymuştur.

Tablo 14. Deneysel sonuçların özeti

No	Ön Asit (g/L)	Basınç Oksidasyonu					Siyanür Liçi (24 sa.)		
		Asit kons. (g/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	$pO_2$ (bar)	Piritik kükürt oks. (%)	Au (%)	Ag (%)	Cu (%)
1	-	-	-	-	-	-	74,4 *	76,3 *	47,1 *
2	-	20	200	1	10	15	78,7	73,5	72,1
3	-	50	200	1	10	22	79,6	22,0	17,1
4	20	-	-	-	-	-	80,1	58,9	33,1
5	50	-	-	-	-	-	74,2	49,0	19,6
6	50	20	200	1	10	-	82,9	50,2	24,0
7	50	50	200	1	10	53	91,5	55,0	35,7
8	50	50	200	2	10	49	95,2	31,0	3,7
9	50	50	200	1	5	13	70,7	38,2	55,1
10	50	50	200	0,5	10	17	60,2	34,4	44,7
11	50	50	180	1	10	19	86,2	17,4	45,8
12	50	50	220	1	10	76	97,4	27,8	13,6

\* 2 g/L NaCN,  $d_{80}=79 \mu\text{m}$

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar dışında ileride altın konsantresinin daha ince boyutlarına öğütüldükten sonra basınç oksidasyonuna tabi tutularak tane boyutunun etkisi araştırılması önerilebilir. Daha ince tane boyutlarında oksidasyonun daha hızlı ve daha az agresif koşullarda gerçekleşmesi mümkün olabilir. Basınç oksidasyonu sonunda düşük gümüş verimleri elde edilmiştir. Oksidasyon sırasında jarosit halinde çökelekte kaldığı tahmin edilen gümüşün kazanımı için sıcak-kireç (hot-lime) prosesi uygulanarak gümüşün kazanımının ayrıca detaylı olarak araştırılması önerilebilir. Ayrıca, basınç oksidasyonu sonunda K/S ayırımını takiben elde edilecek çözeltilerden bakırın demirden ve diğer metallere farklı yöntemlerle seçimli olarak kazanımı araştırılabilir.



## 5. KAYNAKLAR

- Afenya, P.M., 1991. Treatment Of Carbonaceous Refractory Gold Ores, Minerals Engineering, 4, 1043-1055. 10.1016/0892-6875(91)90082-7.
- Ahlatci, F., Yazıcı, E.Y., Celep, O., ve Deveci, H., 2017. Tiyosülfat İle Altın Ve Gümüş Liçinin Temelleri – Bölüm I, Bilimsel Madencilik. 56. 117-130.
- Akçıl A., Çiftçi H. ve Öztürk T., 2007. Altın Kazanımında Tiyosulfat Liçi Uygulaması, Madencilik, 46, 3, 31-45
- Akçıl, A. ve Çiftçi., 2009. Refrakter Altın Cevherlerine Uygulanan Ön İşlemler, Madencilik, 48, 1, 17-30.
- Alacer Gold, 2018. Çöpler Gold Mine Site Tour.
- Altinkaya, P., 2016. Refrakter Gümüş Cevherinden Tiyosülfat Liçi İle Gümüşün Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Aylamore, M.G. ve Muir, D.M. 2001. Thiosulfate Leaching Of Gold – A Review, Minerals Engineering, 14(2), 135-174
- Aylmore, M. ve Klerk, L., 2013. Conditions and Design Considerations for Maximising Recoverable Gold in Roasting of Refractory Gold Ores, 10.13140/2.1.4784.7368.
- Bayat, O., 2018. Altın Cevherinin Biyooksidasyonunda Mutasyona Uğratılmış Bakterinin Etkisinin Araştırılması, Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 35-4, 53-61.
- Berezowsky, R. M.G.S. ve Weir, D.R., 1984. Pressure Oxidation Pretreatment of Refractory Gold, Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 39855, SME
- Berezowsky, R.M.G.S. ve Weir, D. R. 1989. Refractory Gold: The Role Of Pressure Oxidation, Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 29650, SME.
- Bogorodsky, A., Emelianov, Y., Balikov, S. ve Kopylova, N., 2010. Pressure Oxidation Of Sulfide Gold-Bearing Concentrates With Double Refractoriness, XXV International Mineral Processing Congress (IMPC) 2010 Proceedings / Brisbane, QLD, Australia.
- Büyüktanır, K., 2017. Cyanide Leaching Behavior Of An Arsenic Rich Refractory Gold Ore, Thesis For The Degree Of Master Of Science In Mining Engineering, Middle East Technical University.
- Celep, O. ve Alp, İ., 2008. Karıştırmalı Değirmenler ile İnce Öğütmenin Refrakter Altın Cevherlerine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, Madencilik, 47(3), 15-26.
- Celep, O., Altinkaya, P., Yazıcı, E.Y. ve Deveci, H., 2016. Effect Of Ultrafine-Grinding on Cyanide Leaching Of Copper Bearing Pyritic Gold Concentrate, 15th International Mineral Processing Symposium, Istanbul-Turkey.

- Celep, O. ve Alp, İ., 2008. Karıştırmalı Değirmenler İle İnce Öğütmenin Refrakter Altın Cevherlerine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, Madencilik Dergisi, 47, 15-26.
- Celep, O., 2011. Refrakter Cevherlerden Siyanür Liçi İle Altın Gümüş Kazanımında Alkali Ön Asit İşlemlerinin Uygulaması, Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Coleman, R. B., Halbe, D.N., Hausen, D.M., Petersen, E.U., Rodolff, D.W., Tafuri, W.J. ve Taylor, P.R.,1990. Roasting Of Refractory Gold Ore And Concentrates, Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 5522,SME
- Collins, M.J., Hasenbank, A., Parekh, B. ve Hewitt, B., 2011. Design of the New Lihir Gold Pressure Oxidation Autoclave, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 219545,CIM.
- Çelik, H., 2005. Refrakter Altın Cevherlerinin/Konsantrelerinin Ön İyileştirilmesinde Biyooksidasyon Yönteminin Kullanımı, Madencilik, 44, 3, 35-46,
- Çiftçi, H. ve Akçıl, A. 2009, Altın Madenciliğinde Biyooksidasyon Uygulamaları ve Gelişmeler, Madencilik, 48, 2, 3-10.
- Çiftçi, H., 2008. Refrakter Altın Cevher Ve Konsantrelerinin Biyooksidasyonu, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 356 s.
- Dani, A. ve Papangelakis, V.G., 2012. Alkaline Pressure Oxidation of Pyrite in the Presence of Silica: A Surface Study, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 242744,CIM.
- Dunne, R.C., 2012. Refractory Gold Treatment-State Of The Art And Future Challenges, XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC) Proceedings, New Delhi, India.
- Fleming, C.A., 2010. Basic Iron Sulphate - A Potential Killer For Pressure Oxidation Processing Of Refractory Gold Concentrates If Not Handled Appropriately, SME Annual Meeting And Exhibit 2010. 43-49.
- Fleuriault, C., 2016. Iron Phase Control During Pressure Leaching At Elevated Temperature, A Thesis For The Degree Of Master Of Science (Metallurgical And Materials Engineering), Colorado School Of Mines, USA.
- Eldorado Gold Corp, 2007. Technical Report On The Efemçukuru Project, 0551720100-REP-R0014-01
- Greenwood, N. ve Earnshaw, A., 1997. Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK., 1600 s.
- Habashi, F. 2019, Pressure Hydrometallurgy  
Update, [https://works.bepress.com/fathi\\_habashi/394/](https://works.bepress.com/fathi_habashi/394/)
- Habashi, F., 1999. A Textbook Of Hydrometallurgy, Metalurgie Extractive Quebec Publications, Kanada,739.

- Hadi, A., Karimi, P., Amini, A. ve Akcil, A., 2015. Direct Cyanidation And Roasting Combination Of A Semi-Refractory Massive Sulfide Ore, Minerals And Metallurgical Processing. 32. 161-169. 10.1007/BF03402284.
- Haque, E.K., 1987. Gold Leaching from Refractory Ores—Literature Survey, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2. 235-253. 10.1080/08827508708952607.
- Hilson, G. ve Monhemius, A.J. 2006. Alternatif To Cyanide in the Gold Mining Industry: What Prospects For Future?, Journal of Cleaner Production, 14 (2-13) 1158-117.
- Ivana, A. M., Hawker, W. ve Vaughan, J., 2017. Ferric Sulphate Precipitation at Gold Pressure Oxidation Conditions, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 236783,CIM.
- Karastelev, N., 2013. Modeling Of High Pressure Pretreatment Process For Gold Leaching, Thesis for the Degree of Master of Science in Technology, Lappeenranta University of Technology.
- Koç, E., 2016. Siyanür Liçi Çözeltilerinden Metallerin Çöktürülmesi Ve Siyanürün Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Komnitsas, C. ve Pooley, F.D., 1989. Mineralogical Characteristics And Treatment Of Refractory Gold Ores. Minerals Engineering, 2, 449-457.
- La Brooy, S., Linge, H.G. ve Walker, G.S., 1994. Review Of Gold Extraction From Ores. Minerals Engineering. 7. 1213-1241. 10.1016/0892-6875(94)90114-7.
- Logsdon, M.J., Hagelstein, K. ve Mudder, T.I. 1999. The Management Of Cyanide In Gold Extraction, International Council on Metals And The Environment, Ottawa, Ontario, Canada.
- Long, H. 2000. Fundamental Study Of The Acidic Pressure Oxidation Of Orpiment And Pyrite At High Temperature, Doktora Tezi, British Columbia Üniversitesi, Kanada.
- Long, H., ve Dixon, D., 2004. Pressure Oxidation Of Pyrite In Sulfuric Acid Media: A Kinetic Study. Hydrometallurgy. 73. 335-349. 10.1016/J.Hydromet.2003.07.010.
- Marsden, J.O. ve House, C.L., 2006. The Chemistry Of Gold Extraction, SME, Colorado, 651 s.
- MTA, 2016. Türkiye ve Dünya’da Altın, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü.
- Nan, X., Cai, X. ve Kong, J., 2013. Pretreatment Process on Refractory Gold Ores with As, ISIJ International. 54. 543-547. 10.2355/isijinternational.54.543.
- Nyavor, K. ve Egiebor, N.O., 1992. Application Of Pressure Oxidation Pretreatment To A Double-Refractory Gold Concentrate, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum,223288,CIM

- Rusanen L., Aromaa J. ve Forsen, O., Pressure Oxidation Of Pyrite-Arsenopyrite Refractory Gold Concentrate, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2013;49(1):101-109. doi:10.5277/ppmp130110
- Sayın, Z.E., 2010. Altın Konsantresinden Doğrudan Liç İle Altın Eldesi, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Thomas, K.G. ve Cole, A.P., 2005. Roasting Developments - Especially Oxygenated Roasting, *Development in Mineral Processing* (Adams, M.D.,-ed.), Chapter 15, *Advances in Gold Ore Processing*, 403-432.
- Thomas, K.G., 2005. Pressure Oxidation Overview. *Developments in Mineral Processing* (Adams, M.D.,-ed.), Chapter 15, *Advances in Gold Ore Processing*, 346-369.
- Thompson, P., Diaz, M. ve Plenge, G., 1993. Pressure Oxidation Of Silver-Bearing Sulfide Flotation Concentrates. 45. 1195-1200.
- Toraman, O., Çayırılı, S. ve Öksüzöğlü, B., 2016. Yatay Karıştırılmalı Bilyalı Değirmen: Isamill, Ömer Halisdemir Üniversitesi, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 4. 99-106. 10.28948/Ngumuh.239355.
- Ulusoy, U. ve Girgin, İ., 1998. Refrakter Cevherlerden Siyanürleme Dışı Altın Üretim Yöntemleri, *Madencilik*, 37,4,23-33.
- URL-1: <https://www.macrotrends.net/1333/historical-gold-prices-100-year-chart> 22 Nisan 2019.
- URL-2: <http://kozaaltin.com.tr/operasyonlar-ve-projeler/ovacik-altin-madeni/>
- URL-3: <http://madencilikturkiye.com/madencilik-turkiye-dergisinin-75-sayisi-cikti/>
- URL-4: <https://www.google.com/maps/place/Turkey/@37.8612137,29.9952369,5.7z/data=!4m5!3m4!1s0x14b0155c964f2671:0x40d9dbd42a625f2a!8m2!3d38.963745!4d35.243322>
- URL-5: <https://www.amarequip.com/stirred-pressure-reactors/lab-autoclaves>
- Wang, G., Xie, J., Li, S., Guo, Y., Pan, Y., Wu, H. ve & Liu, X., 2016. Two-Step Oxidation Of Refractory Gold Concentrates With Different Microbial Communities. *Journal Of Microbiology And Biotechnology*. 26. 10.4014/jmb.1511.11031.
- Yazıcı, E.Y., 2005. Atık Sulardaki Siyanürün Hidrojen Peroksit, Aktif Karbon Adsorpsiyon Ve Ses Ötesi Dalgalarla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

## 6. EKLER

### Ek 1. Siyanür Liç Testlerin Sonuçları

Ek Tablo 1. Direkt siyanür liçine ait metal verimleri

Süre (Sa.)	Metal kazanımı (%) (2 g/L NaCN, d <sub>80</sub> =79 µm)			Metal kazanımı (%) (4 g/L NaCN) d <sub>80</sub> =79 µm)			Metal kazanımı (%) (2 g/L NaCN) d <sub>80</sub> =8,7 µm		
	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu
0,5	3,53	5,02	4,45	7,02	21,79	20,57	6,90	17,55	13,72
1	4,64	12,63	9,85	14,05	28,03	22,99	12,25	25,12	21,20
2	6,23	20,59	16,80	26,60	42,24	30,51	32,65	36,81	23,31
4	19,97	30,67	29,28	60,79	63,00	32,01	62,67	54,39	42,84
8	57,92	58,40	34,23	74,73	83,05	42,95	80,55	73,69	56,71
24	74,35	76,28	47,09	73,88	85,40	50,21	89,91	79,08	67,32

Ek Tablo 2. Ön asit ile yıkama sonrası siyanür liçine ait metal verimleri

Süre (Sa.)	Metal kazanımı (%) (20 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sonrası)			Metal kazanımı (%) (50 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sonrası)		
	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu
0,5	18,00	20,24	7,10	21,61	16,82	4,06
1	29,96	28,77	9,48	24,96	22,78	5,76
2	45,28	38,85	15,51	35,57	31,78	9,59
4	59,91	48,90	23,17	50,32	38,79	13,78
8	66,07	55,45	26,26	65,26	45,80	16,29
24	80,12	58,88	33,11	74,20	49,00	19,62



Ek Tablo 3. Basınç oksidasyonunda asit konsantrasyonunun takip eden siyanür liçindeki (2 g/L NaCN) metal kazanımına etkisi ( $pO_2=10$  bar,  $200^\circ C$ , 1 saat)

Süre (Sa.)	Metal Kazanımı (%) POX (20g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) sonrası			Metal Kazanımı (%) POX (50g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) sonrası			Metal Kazanımı (%) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50g/L)+POX (20 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) sonrası			Metal Kazanımı (%) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50g/L)+POX (50g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) sonrası		
	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu
0,5	46,52	58,81	37,27	14,46	5,30	8,34	6,64	9,67	8,69	29,11	19,09	1,24
1	60,31	63,85	50,61	28,34	8,45	10,09	18,38	16,96	9,65	31,98	24,70	26,29
2	74,17	70,25	67,05	57,06	17,29	11,95	44,49	28,36	12,69	58,30	34,30	27,71
4	81,80	74,45	70,30	70,51	19,99	13,96	64,16	38,98	17,10	80,45	40,86	28,81
8	81,91	75,38	70,84	77,09	20,71	15,00	73,71	43,21	19,95	86,41	43,42	29,07
24	78,65	73,47	72,09	79,58	21,98	17,08	82,93	50,24	24,03	91,53	54,99	35,72

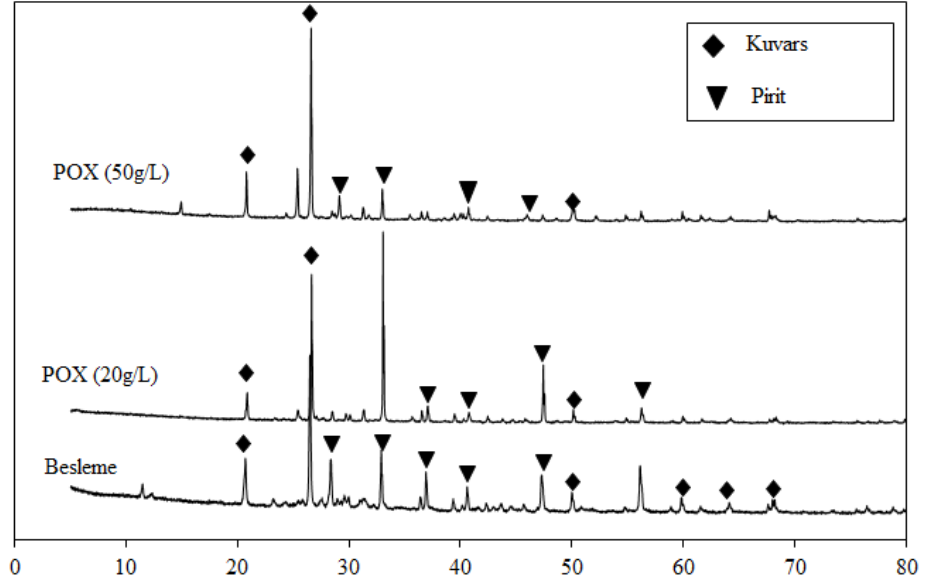
Ek Tablo 4. Basınç oksidasyonunda sıcaklığın takip eden siyanür liçindeki (2 g/L NaCN) metal kazanımına etkisi ( $pO_2=10$  bar, 50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 saat)

Süre (Sa.)	Metal kazanımı (%) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50g/L)+POX (180°C) sonrası			Metal kazanımı (%) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50g/L)+POX (200°C) sonrası			Metal kazanımı (%) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50g/L)+POX (220°C) sonrası		
	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu
0,5	3,97	13,90	8,98	29,11	19,09	1,24	57,77	17,57	5,20
1	27,50	21,31	10,13	31,98	24,70	26,29	75,69	22,45	7,23
2	61,74	34,45	12,83	58,30	34,30	27,71	88,09	22,66	11,01
4	78,58	42,03	15,50	80,45	40,86	28,81	91,16	23,32	13,96
8	79,06	41,55	15,53	86,41	43,42	29,07	91,72	23,09	14,06
24	81,82	45,77	17,41	91,53	54,99	35,72	97,37	27,84	13,59

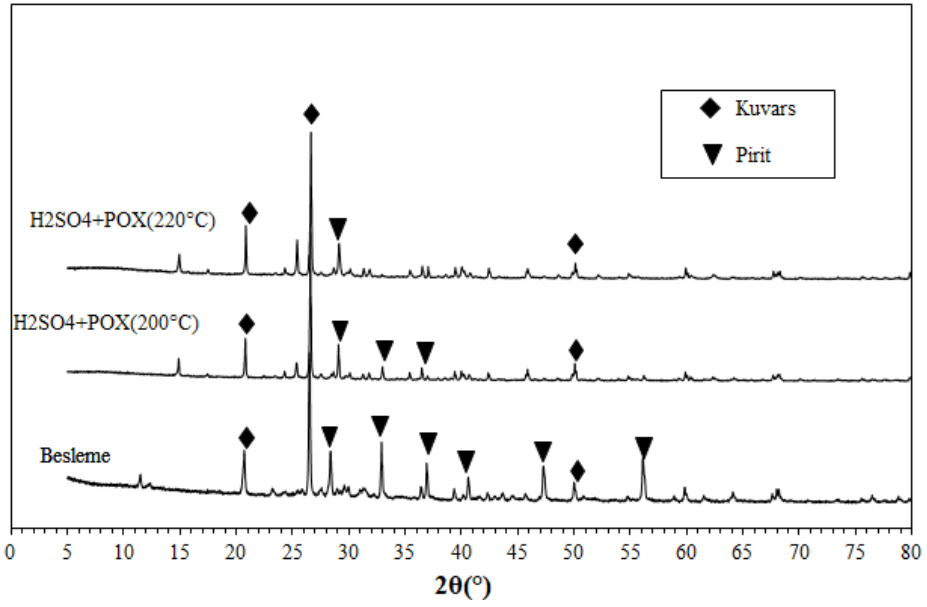
Ek Tablo 5. Basınç oksidasyonunda oksijen basıncının ve sürenin takip eden siyanür liçindeki (2 g/L NaCN) metal kazanımına etkisi ( $200^\circ C$ , 50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Süre (Sa.)	Metal kazanımı (%)											
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50g/L)+POX (5 bar, 1 sa.) sonrası			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50g/L)+POX (10 bar, 1sa.) sonrası			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50g/L)+POX (10 bar, 0,5 sa.) sonrası			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50g/L)+POX (10 bar, 2 sa.) sonrası		
	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu
0,5	14,41	16,32	14,01	29,11	19,09	1,24	21,00	16,88	10,14	36,83	19,60	1,14
1	29,44	20,62	19,24	31,98	24,70	26,29	35,39	21,55	15,79	59,01	23,01	1,72
2	44,67	25,74	25,68	58,30	34,30	27,71	43,42	23,93	21,85	73,00	27,70	2,66
4	47,96	29,97	34,70	80,45	40,86	28,81	44,82	28,22	27,31	86,64	30,61	3,06
8	62,90	32,72	40,66	86,41	43,42	29,07	49,90	29,73	31,11	92,90	32,64	3,97
24	70,68	38,18	55,13	91,53	54,99	35,72	60,19	34,42	44,70	95,18	30,96	3,67

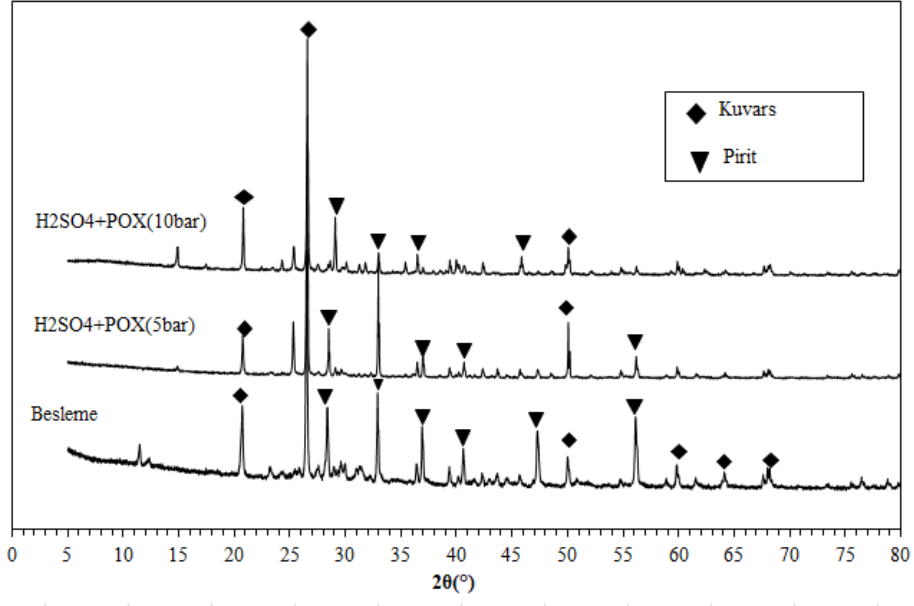
## Ek 2. Basınç Oksidasyonu Atıklarının XRD Analizleri



Ek Şekil 1. Basınç oksidasyonu işleminde asit konsantrasyonunun etkisi



Ek Şekil 2. Basınç oksidasyonu işleminde sıcaklığın etkisi



Ek Şekil 3. Basınç oksidasyonu işleminde oksijen basıncının etkisi

## ÖZGEÇMİŞ

Saleban MOHAMED MUSE, 26 Haziran 1992'de Somali'de doğdu. İlk öğretimi Abdullahi Bin Abas, lise eğitimini Alnour Lisesinde (Alnour Secondary School) tamamlandı. 2012'de Türkiye Burslarını kazanarak Türkiye'ye geldi. Çukurova Üniversitesinde Türkçe hazırlık eğitimini gördükten sonra 2013'te Maden Mühendisliği Bölümünde lisans hayatına başladı. 2017 yılında eğitimini bölüm birincisi olarak tamamlandı. Yine Türkiye Bursları kapsamında Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Maden Mühendisliği Anabilim Dalı yüksek lisans programında eğitim-öğretim görme hakkını kazanarak 2017 yılında lisansüstü eğitimine başladı. Yüksek lisans çalışmaları boyunca KTÜ Maden Mühendisliği Bölümünde Hydromet B&PM Araştırma Grubu'nda araştırmacı olarak çalıştı. Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı (YTB)'nin 2018-2019 "Türkiye Bursları" mezunları içinde en başarılı 19 öğrenci arasında yer alarak ödül aldı. İyi derecede İngilizce ve Arapça bilmektedir.