

Kastamonu Sayıyla altın cevherinin siyanürlü özütleme çalışmaları

Erol ÜÇGÜL¹, Kübra KEVRAN¹ ve
M. Şevki TÜRÜDÜ¹

ÖZ

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü tarafından bulunan Kastamonu Sayıyla altın cevherinin Au içeriği, küpelyasyon yöntemi kullanılarak 0,6 g/ton, Ag içeriği ise 6,2 g/ton olarak belirlenmiştir. Numunelerin XRD analizleri cevherin esas olarak; kuvars, plajiyoklaz ve mika içerdiği, diğer mineraller olarak ise klorit, kaolinit, pirit, barit, hematit ve smektit mineralleri bulunduğu saptanmıştır. Cevherdeki altının kazanılmasına yönelik zenginleştirme çalışmalarında çözücü olarak siyanürün kullanıldığı özütleme yöntemi ile ilgili deneyler yapılmıştır. Birinci aşama siyanürleme çalışmalarında cevher numunesinin yığın özütlemesine yakınlığının belirlenmesi deneylerinde, -10 mm tane boyutunda, 8 gün süre ile çalkalama, pH >10,5 ve 2 kg/ton NaCN reaktif tüketimi ile altının %94,7 verim ile özütlenebildiği saptanmıştır. Cevher numunesinin karıştırmalı özütlemeye yakınlık deneylerinde elde edilen en yüksek verim; 150 mikron tane boyutu, 48 saat karıştırma süresi, 2 kg/ton NaCN, 4 kg/ton Ca(OH)₂ reaktif tüketimi ile %95,5 olmuştur.

1. Giriş

Nabit bir metal olan altın, doğada genellikle saf halde ya da gümüşle yaptığı bir alaşım olan elektum halinde bulunur. Doğada bulunan diğer önemli altın mineralleri altın gümüş tellüridlerdir. Bunun yanında pirit (FeS₂), arsenopirit (FeAsS), kalkopirit (CuFeS₂), realgar (As₂S₃), orpiment (As₂S₃), stibnit (Sb₂S₃) ve galen gibi sülfürlü minerallerde altın çok ince taneli kapanımlar şeklinde bulunur (Bayraktar ve Yarar, 1985).

Türkiye’de altın cevherleşmeleri, ağırlıklı olarak Batı Anadolu ve Doğu Karadeniz bölgelerinde görülmektedir. Açılma tektoniğinin egemen olması, jeotermal sistemler bakımından zengin ve epitermal altın cevherleşmelerinin parmak izi olarak kabul edilen Hg-As-Sb cevherleşmelerinin fazlalığı Batı Anadolu cevherlerinde karakteristiktir. Doğu Karadeniz altın cevherleşmeleri ise daha masif sülfür ve porfiri tip maden yataklarıdır (Gönen, 1992; Ünal, 2016).

Dünya’da altın üretiminin %84’ü siyanürleme, %10’u gravite ve %4’ü flotasyon yöntemleri

kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Altın cevherleri zenginleştirilmesinde iri taneli altın içeren cevherler için gravite, amalgamasyon ve aglomerasyon yöntemleri kullanılırken; ince taneli ve düşük tenörlü cevherler için flotasyon ve hidrometalurjik yöntemler kullanılabilmektedir (Linge ve Welham, 1997). Günümüzde altın cevheri içeren yataklar, düşük konsantrasyonlara sahip olduğundan, çoğunlukla siyanürleme prosesleri kullanılmaktadır. Zenginleştirme yöntemi cevherin mineralojik ve metalurjik özelliklerine göre seçilir (La Brooy vd., 1994).

Küçük taneli cevherlerden altın çıkarmak için kullanılan geleneksel yöntem siyanürleme yöntemidir. Siyanürün daha kabul edilebilir olmasının nedeni basitliği ve kendini kanıtlamasıdır. Ayrıca, iri taneli cevherlerin geri kazanımı için çeşitli yerçekimi teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Gönen, 1992).

Altın cevherleri, kazanım verimlerine göre serbest öğütme, karmaşık ve refrakter cevher olarak sınıflandırılır (La Brooy vd., 1994). Serbest öğütme cevherleri (%80, <75 µm, pH≥10) 20-30 saatlik konvansiyonel siyanür özütlemesi ile yeterli siyanür konsantrasyonu ve %90’dan fazla altın eldesi vermektedir (Deschenes vd., 2005). Konvansiyonel siyanür özütlemesi ile ekonomik altın eldesi sağlamayan cevherler, refrakter altın cevheri olarak adlandırılmaktadır. Daha fazla siyanür ve oksijen ilavesiyle ekonomik olarak kazanılabilen cevherler ise “karmaşık” cevher olarak tanımlanmaktadır (Pyke vd., 1999). Cevherin siyanürleme davranışına göre sınıflandırılması çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1- Cevher refrakterliğinin sınıflandırılması (La Brooy vd., 1994).

Au Verimi: <%50	Yüksek refrakter
Au Verimi: %50-80	Orta refrakterlik
Au Verimi: %80-90	Düşük refrakterlik
Au Verimi: %90-100	Refrakter değil (serbest öğütme cevherleri)

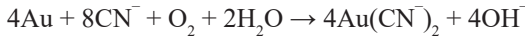
Cevher; siyanür özütlemesi öncesinde boyut küçültme, sınıflandırma işlemlerinden geçirilmekte, bazen zararlı minerallerin uzaklaştırılması amacıyla ön zenginleştirme yapılmaktadır. Boyut küçültme, cevher özelliğine bağlı olarak gerekli tane büyüklüğünü (-75 µm) sağlamak amacıyla yapılır. Eğer cevher herhangi bir ön zenginleştirme işlemine

¹Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Başkanlığı, Çankaya, Ankara.

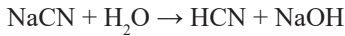
tabi tutulmayacaksa, öğütme sırasında değirmene siyanür çözücüsü beslenir. Bu ön işlemlerden sonra siyanürleme ile altın kazanılması için konsantrite veya cevher;

- i) Altının alkali siyanürle çözündürülmesi,
- ii) Çözeltilinin artıklarından ayrılması ve artıkların yıkanması,
- iii) Çözeltiden altının çökeltilmesi-kazanılması,
- iv) Konsantritenin rafine edilmesi ve ergitilip külçe olarak dökülmesi işlemlerinden geçirilir (Çilingir, 1996).

Altın serbestleştiği veya siyanür anyonunun katı fazdaki altına ulaşım reaksiyon verebileceği en uygun tane iriliğine öğütülen pulp halindeki cevher, içinde oksijenin de bulunduğu bazik ortamda aşağıda verilen reaksiyona girerek, altın siyanür bileşiği halinde sıvı faza geçmektedir. Siyanürleme pH değerinin 10-11 dolayında tutulması, ortamdaki CN⁻'nin hidroliz yoluyla HCN gazına dönüşmesinin engellenmesi açısından büyük önem taşımaktadır.



Proses uygulamalarında, altının çözündürülmesi için gereken siyanür iyonu, sodyum siyanür (NaCN) veya potasyum siyanürden (KCN) elde edilir. Alkali siyanürler sulu çözeltide aşağıdaki tepkimeye göre hidroliz olurlar.



Oluşan hidrosiyanik asit çok zayıf bir asittir ve kısmen iyonize olur. Bunun sonucu olarak, hidroliz sırasında siyanür iyonu derişimi azalır ve hidrosiyanik asit yavaş yavaş buharlaşır. Çok tehlikeli bir gaz olan hidrosiyanik asidin çıkışı çözeltideki serbest siyanür iyonu derişimini de düşürdüğünden; ortama serbest alkali, genellikle kireç veya sodyum hidroksit eklenerek çözelti pH'ı 10-12 arasında tutulmaya çalışılır. Koruyucu alkali denilen bu maddelerin eklenmesi;

- Hidrolizle siyanür iyonu kaybını önler,
- Atmosferden gelen karbondioksitle tepkimeye

Çizelge 2- Giriş numunesi kimyasal içeriği.

A.Za (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)
4,65	11,2	0,3	10,4	1,3	1,1	<0,1	1,5	<0,1	67,4	0,6

Çizelge 3- Cevherin ekonomik değer oluşturabilecek diğer element içeriği.

As ppm	Cd ppm	Co ppm	Cu ppm	Mn ppm	Mo ppm	Ni ppm	Pb ppm	Sb ppm	Se ppm	Zn ppm
102	<10	<10	310	139	24	<10	77	<10	12	122

girerek siyanür iyonu kaybını önler,

- Siyanürleme öncesinde, tesis suyundaki bikarbonatları bozundurulur,
- Siyanürleme öncesinde, tesis suyundaki ferrus ve ferrik demir tuzlarını ve magnezyum sülfat gibi asidik bileşenleri nötrleştirir,
- Cevher içinde bulunan asidik bileşenleri nötrleştirir,
- Çok ince cevher taneciklerinin çökmesini kolaylaştırarak siyanürleme sonrası katı-sıvı ayırımı işlemine yardımcı olur.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Çalışma kapsamında ilk olarak deney numuneleri hazırlama çalışması yapılmıştır. Numuneler kırma, öğütme, numune hazırlama ve temsili numune alma işlemlerinden geçirilmiştir. Temsili numunelerden, mineralojik ve kimyasal analizler için örnekler hazırlanıp ilgili birimlere gönderilmiştir. Kimyasal analiz sonucunda, cevherin Au tenörü küpelyasyon yöntemi ile 0,6 g/ton, Ag tenörü 6,2 g/ton olarak belirlenmiştir. Kastamonu Sayıyla cevherinin kimyasal bileşiminin belirlenmesi amacıyla yapılan jeokimyasal analiz sonuçları ve ekonomik değer oluşturabilecek element içeriği sırasıyla çizelge 2 ve 3'te verilmiştir.

25 kg altın cevher numunesi ilk olarak temiz bir zemin üzerinde kürekle birçok defa harmanlanarak tam bir karışma sağlanmıştır. Harmanlanmış numune laboratuvar tipi çeneli kırıcı yardımıyla -1 cm tane boyutuna indirilmiştir. Yığın özütlemesi yatkinlik deneyleri için gerekli numuneler -1 cm tane boyutunda bölme işlemi ile ayrılmıştır. Boyut küçültme uygulamaları laboratuvar ölçekli çubuklu değirmende devam etmiştir. Numunenin öğütme süresi ve tane boyu ilişkisini belirlemek amacıyla yapılan yaş öğütme testleri, Denver marka laboratuvar tipi çubuklu değirmende ve ağırlıkça %50 pulp oranında gerçekleştirilmiştir. Numuneler sırasıyla 3, 6, 10 ve 15 dakika öğütüldükten sonra yaş elek analizi

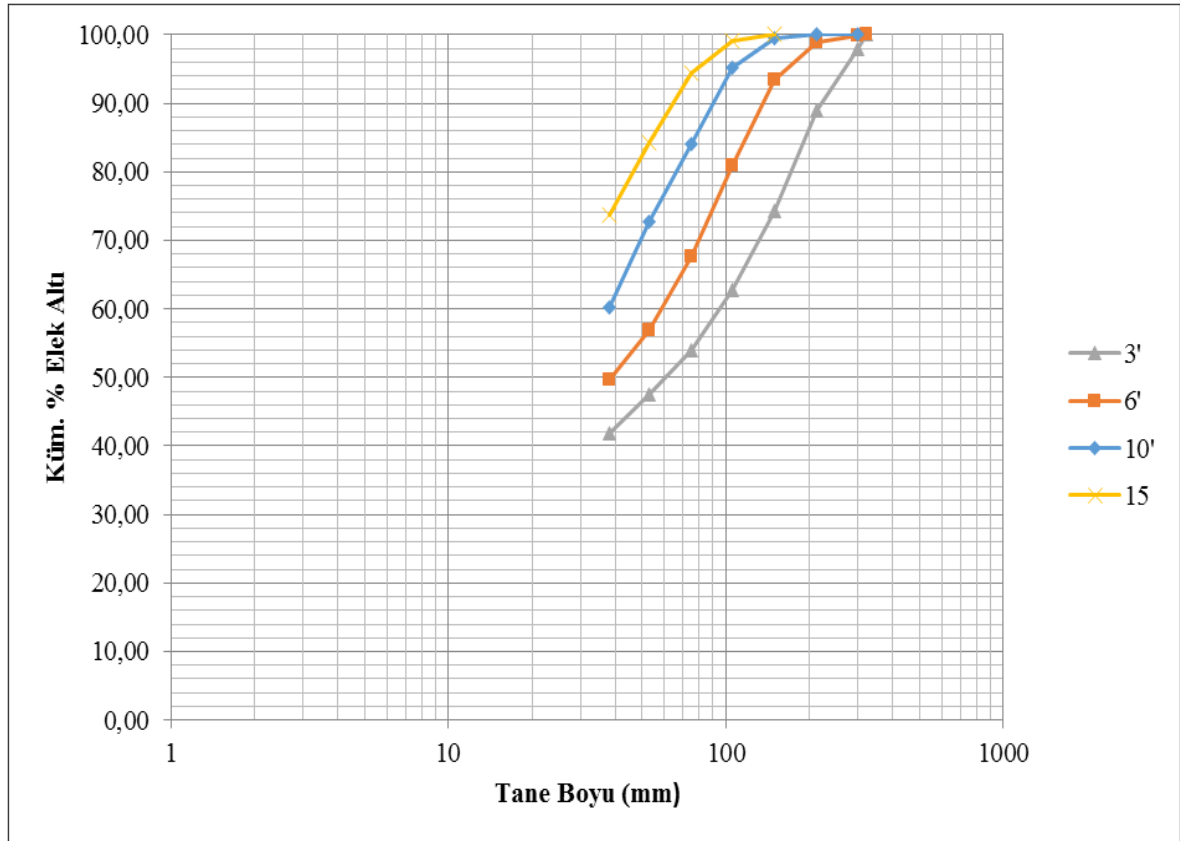
yapılmıştır (Çizelge 4). Testler sonucunda -150 μm için 4 dakika, -100 μm için 6 dakika ve -50 μm için 13 dakika öğütme süreleri belirlenmiştir. Tane boyuna karşılık gelen kümülatif elek altı grafiği şekil 1'de verilmiştir.

2.2. Metot

Cevherin siyanürleme yatkınlık deneyleri, ön hazırlıksız yığın özütlemesi ve karıştırmalı özütleme yatkınlık deneyleri olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4- -50, -100 ve -150 μm fraksiyonlarının boyut dağılımları.

Tane Boyutu (μm)	-150 μm		-100 μm		-50 μm	
	Ağırlık (%)	Küm. E. A.	Ağırlık (%)	Küm. E. A.	Ağırlık (%)	Küm. E. A.
+300	1,53	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00
-300+212	8,80	98,47	0,65	100,00	0,00	100,00
-212+150	14,54	89,67	6,06	99,35	0,20	100,00
-150+106	11,67	75,12	12,12	93,29	1,59	99,80
-106+75	9,38	63,45	12,77	81,17	6,17	98,21
-75+53	7,65	54,08	11,04	68,41	10,75	92,04
-53+38	5,55	46,42	7,79	57,37	10,35	81,29
-38	40,87	40,87	49,58	49,58	70,95	70,95
TOPLAM	100,00	-	100,00	-	100,00	-



Şekil 1- Farklı öğütme süreleri için elde edilen boyut dağılım grafiği.

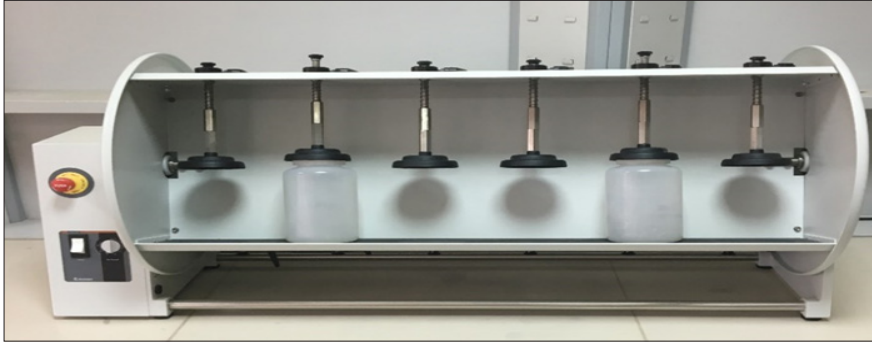
Cevherin yığın özütlemesine olan yatkınlığının belirlenebilmesi için ilk aşama deneylerden olan şişe çalkalama yöntemiyle bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan şişe çalkalama düzeneği ve katı sıvı ayırımında kullanılan santrifüj, sırasıyla şekil 2 ve şekil 3'te verilmektedir. Şişe çalkalama yöntemiyle tane boyu -10 mm olan cevher numuneleri kullanılmıştır. Reaktör içine ağırlıkça %40 katı olacak şekilde numune yüklenmiş, pH 10,5-11 koşulu kireç ilavesi ile sağlanmış, deney sonuna kadar da ara ara yapılan kontroller ile sabit tutulmuştur. Ph ayarlamasını takiben 2 kg/ton olacak şekilde NaCN ilave edilmiş ve farklı sürelerde (4, 8, 12 gün) bir dizi deney yapılmıştır. Deney sonucunda katı/sıvı ayırımı santrifüjde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı faza ve geriye kalan katı artığa kimyasal analiz yapılarak altın verimleri hesaplanmıştır (Çizelge 5).

Cevherin yığın özütleme deneyleri tamamlandıktan sonra karıştırılmalı özütleme yatkınlık deneylerine başlanmıştır. Deneyler 3 litrelik beherlerde mekanik karıştırıcılar yardımı ile yapılmış, gerekli oksijen yeterince sağlanabilmesi için kompresörle ayrıca hava

beslenmiştir. Çözelti pH'ı tüm deneylerde 10,5-11 arasında olacak şekilde kireç ilavesiyle ayarlanmıştır. Toplam deney süresi 48 saat olup deney sonucunda hem çözeltiler hem de arta kalan katı artıklar analize gönderilerek verimler hesaplanmıştır. Deneylerde endüstriyel uygulamalara paralel olarak -50, -100 ve -150 μm tane botundaki numuneler kullanılmış ve tane boyutunun altın kazanımla verimleri üzerindeki olası etkisi incelenmiştir.

Siyanür özütlemesinde en uygun çözündürme verimi ile en az reaktif miktarının kullanımı gereklidir. Bu nedenle optimum siyanür konsantrasyonunu saptamak amacıyla değişik siyanür konsantrasyonlarında (1, 2, 3 ve 4 kg/ton) çözündürme deneyleri yapılmıştır. Deneylerde yaklaşık 250 gram katıya karşılık, katı/sıvı oranı ağırlıkça 1/4 olacak şekilde çözelti kullanılmıştır. Kireç tüketiminin pH >10,5 koşulunun sağlanması yeterli görülmüştür.

Deneyler sonucunda katı artıktan kalan altın miktarları ile ana çözelti altın derişimleri izlenmiş ve verimler hesaplanmıştır. Kimyasal analiz sonuçlarına göre elde edilen verimler çizelge 6'da verilmiştir.



Şekil 2- Şişe çalkalama özütleme düzeneği.



Şekil 3- Şişe çalkalama sonrası katı sıvı ayırımında kullanılan santrifüj (3.600 dev/dk).

Çizelge 5- Şişe çalkalama test sonuçları (-10 mm tane boyu, ağırlıkça %40 katı, pH>10,5).

Süre (Gün)	NaCN (kg/ton)	Au Verim (%)	Ag Verim (%)
4	2	93,7	56,2
8	2	94,7	56,8
12	2	93,9	56,1

Çizelge 6- Karıştırmalı özütleme deney sonuçları (1/4 katı sıvı oranı, süre 48 saat, pH >10,5).

Tane Boyu (µm)	Siyanür Miktarı (NaCN, kg/t)	Kireç Tüketimi (Ca(OH) ₂ kg/t)	Au Verim (%)	Ag Verim (%)
-150	1	4	93,6	68,7
-100		4	92,0	63,0
-50		3	93,3	56,2
-150	2	4	95,5	82,5
-100		4	93,0	77,4
-50		3	93,5	77,3
-150	3	4	92,9	68,4
-100		3,5	93,0	79,0
-50		3	92,8	83,4
-150	4	3,5	94,2	86,8
-100		3,5	92,7	73,9
-50		3	91,2	68,7

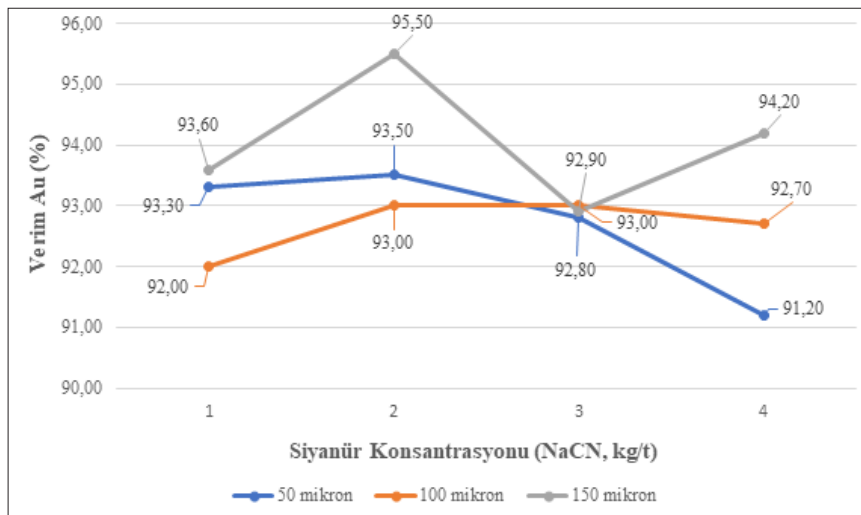
Siyanür tüketimine karşılık elde edilen altın verimleri şekil 4'te gösterilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde altın kazanma veriminin, çözeltideki siyanür miktarı ile çok fazla değişmediği en yüksek verimin ise 2 kg/ton NaCN değerinde elde edildiği görülmektedir.

3. Sonuçlar ve Değerlendirme

Birinci aşama siyanürleme çalışmalarında, cevher numunesinin yığın özütlemesine yatkınlığının

belirlemesi deneylerinde, -10 mm tane boyutu, 8 gün çalkalama, pH >10,5 ve 2 kg/ton NaCN reaktif tüketimi ile altının %94,7 verimle özütlenebildiği saptanmıştır.

İkinci aşama siyanürleme çalışmalarında cevher numunesinin karıştırmalı özütlemeye yatkınlık deneylerinde elde edilen en yüksek verim -150 µm tane boyutu, 48 saat karıştırma süresi, 2 kg/ton NaCN, 4 kg/ton Ca(OH)₂ reaktif tüketimi ile altın için %95,5 olmuştur.



Şekil 4- Altın için özütleme veriminin siyanür konsantrasyonuna bağlı olarak derişimi.

Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen veriler ışığında Kastamonu Sayıyla cevher numunesinin hem karıştırılmalı, hem de yığın özütlemesi için uygun olduğu kanaatine varılmıştır.

Değinen Belgeler

- Bayraktar, İ., Yarar, B. 1985. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi ve Altın Ekstraksiyonu. "Proceedings of the 9th Mining Congress of Turkey, Ankara, 75-96
- Çilingir, Y. 1996. Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, Vol.1, Dokuz Eylül University, Department of Mining Engineering, İzmir, Turkey, (1990).
- Deschenes, G., McMullen, J., Ellis, S., Fulton, M., Atkin, A. 2005. Investigation of the Cyanide Leaching Optimization for the Treatment of KCGM Gold Flotation Concentra-Phase 1. Minerals Engineering 18, 832-838.
- Gönen, N. 1992. Altın Teknolojisi Yöntemiyle Altın Üretim Prosesleri. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknolojisi Daire Başkanlığı, Teknik Rapor, Ankara, s.21.
- La Brooy, S.R., Linge, Walker, G.S. 1994. Review of Gold Extraction from Ores. Minerals Engineering 7 (10), 1213-1241.
- Linge, H.G., Welham, N.J. 1997. Gold Recovery from a Refractory Arsenopyrite (FeAsS) Concentrate by In-Situ Slurry Oxidation.
- Pyke, B.L., Johnston, R.F., Brooks, P. 1999. The Characterization and Behaviour of Carbonaceous Material in a Refractory Gold Bearing Ore. Minerals Engineering 12 (8), 851-862
- Ünal, İ.H. 2016. Türkiye ve Dünyada Altın. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Dairesi Başkanlığı Raporu, Ankara, s. 27.